

# ESTUDIO DE CINÉTICA EN PROCESOS TERMOGRAVIMÉTRICOS DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS

## STUDY OF KINETICS IN THERMOGRAVIMETRIC PROCESSES OF LIGNOCELLULOSIC MATERIALS

*José Juan Alvarado Flores<sup>1,\*</sup>, José Guadalupe Rutiaga Quiñones<sup>2</sup>*

### RESUMEN

La madera de pino representa el 20% de las especies forestales plantadas en todo el mundo, y actualmente es de vital importancia en aplicaciones industriales como en aserrío, fabricación de papel y medicina. Actualmente, se ha destacado su uso en aplicaciones energéticas. En este estudio se presenta una breve revisión sobre el análisis térmico realizado a diversas especies de madera de pino. Se enfoca principalmente al análisis de los resultados respecto a cómo varía el contenido de masa o pérdida de peso con el cambio de temperatura a partir del análisis de las curvas de termogravimetría y su derivada. Se considerarán diversas especies de madera de pino: *Pinus caribaea*, *Pinus patula*, *Cupressus sempervirens*, *Pinus pinaster*, *Pinus radiata*, *Pinus sylvestris*, *Pinus pinea* y *Pinus taeda*. Con el objetivo de mostrar las diferencias y similitudes respecto a la estabilidad térmica de las especies mencionadas, se han discutido los principales parámetros a partir de las curvas de termogravimetría como energía de activación, factor pre-exponencial y orden de reacción. Además, se examinan las etapas de descomposición de acuerdo a los principales componentes de la madera tales como agua, celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos.

**Palabras clave:** Conversión térmica, *Cupressus sempervirens*, energía renovable, parámetros cinéticos, *Pinus sp.*

### ABSTRACT

Pine wood accounts for 20% of the world's planted forest species, and is currently of vital importance in industrial applications such as sawmills, papermaking and medicine. Actually, its use in energy applications has been emphasized. This study presents a brief review on the thermal analysis of various species of pine wood. We focus mainly on the analysis of the results regarding how the mass content or weight loss varies with the temperature change from the analysis of the thermogravimetric curves and its derivative. Several species of pine wood have been considered: *Pinus caribaea*, *Pinus patula*, *Cupressus sempervirens*, *Pinus pinaster*, *Pinus radiata*, *Pinus sylvestris*, *Pinus pinea* and *Pinus taeda*. In order to show the differences and similarities with respect to the thermal stability of the mentioned species, we have discussed the main parameters from the thermogravimetry curves such as activation energy, pre-exponential factor and reaction order. In addition, the decomposition stages are examined according to the main components of the wood such as water, cellulose, hemicellulose, lignin and extractives.

<sup>1</sup>Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México.

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México.

\*Corresponding author: doctor.ambientalista@gmail.com

Received: 08.12.2016 Accepted: 30.11.2017

**Keywords:** *Cupressus sempervirens*, kinetic parameters, *Pinus sp*, renewable energy, thermal conversion.

## INTRODUCCIÓN

La reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> para estabilizar el calentamiento global se ha convertido en un desafío actual (Lira *et al.* 2016). En respuesta a la preocupación por el medio ambiente, la escasez de combustibles y el suministro energético, los bio-combustibles son cada vez más importantes. La valorización de la biomasa forestal es una cuestión estratégica acorde con las preocupaciones actuales sobre la sostenibilidad forestal y la huella ecológica de los materiales y la energía (Miranda *et al.* 2017). La biomasa (madera y otras fibras naturales), que está compuesta de celulosa, hemicelulosa, lignina, agua, minerales y extractivos tales como terpenos, taninos, ácidos grasos, aceites, y resinas (Órfao *et al.* 1999, Yang *et al.* 2007, Couhert *et al.* 2009), posee características únicas para proporcionar una fuente renovable de energía (Poletto 2016), a través de diversos procesos de conversión térmica (Bridgwater y Peacocke 2000). De tales procesos, la pirólisis, tiene la capacidad de generar calor, vapor y diferentes tipos de gases (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>) que pueden aplicarse para el funcionamiento de una de las tecnologías con mayor avance tecnológico en países como España, Alemania y Dinamarca. Esta tecnología está referida a las Celdas de Combustible, especialmente las de óxidos sólidos, SOFCs) que pueden funcionar como una estación generadora de energía eléctrica de alta potencia (50 MW) y que, debido al bajo impacto ambiental, carácter modular, flexibilidad de operación, costo y alto rendimiento energético (>80% en co-generación); las convierten en una tecnología competitiva para la generación sustentable de energía eléctrica (Martínez *et al.* 2008).

La pirólisis, que está definida como la degradación térmica de materiales carbonosos en ausencia de oxígeno (Baysal *et al.* 2017, Torres *et al.* 2000, Demirbas 2007); es el primer paso en los procesos de combustión y gasificación, seguido de una oxidación total o parcial de los productos primarios (Montoya 2013). En todos los procesos de conversión termoquímica, la pirólisis representa un punto clave en la cinética de reacción y por lo tanto en el diseño de reactores, así como la posibilidad de determinar la distribución del producto, composición y propiedades. Esta forma de liberar energía, puede ser utilizada en turbinas de gas o motores de diésel. Por lo tanto, es claro que el conocimiento de la composición, características físico-químicas y poderes caloríficos de este material lignocelulósico, constituyen un paso muy importante en el estudio de sus posibilidades de aprovechamiento energético. Sin embargo, los mecanismos y los datos cinéticos en la transformación térmica de madera aún se desconocen en gran medida debido a la complejidad y a sus diferentes propiedades físico-químicas. En este sentido, para poder estandarizar los procesos a escala industrial para la producción de energía a partir de la biomasa forestal, reduciendo el uso de combustible fósil, es imperativo profundizar en el conocimiento de los procesos térmicos que ocurren en determinadas condiciones de tiempo, temperatura, atmósfera, etc. En este sentido diversos investigadores han optado por estudiar la descomposición térmica de la biomasa a través de novedosas técnicas de análisis cinético para diseñar la zona de reacción del proceso térmico (Koufopoulos *et al.* 1989, Sbirrazzuoli 2013, Poletto *et al.* 2012, Tsai *et al.* 2007). De estas técnicas, se destaca el análisis termogravimétrico (TGA). El TGA, actualmente ha ganado gran aceptación en la comunidad científica en estudios de cinética de transformación de biomasa (Stenseng *et al.* 2001, Mészáros *et al.* 2004, Zhang *et al.* 2006, Branca *et al.* 2007, D'Almeida *et al.* 2007, Uner *et al.* 2016, Boumediene *et al.* 2015, Elaieb *et al.* 2015).

Actualmente, diversas especies de pino representan el mayor potencial en degradación térmica, esto en parte a su amplia distribución, fácil acceso y costo relativamente bajo. De sus principales ventajas se pueden mencionar el alto poder energético, bajo contenido de ceniza y muy baja concentración de nitrógeno. Tal especie es una de las principales que se utilizan en la industria maderera resultando una enorme cantidad de residuos con gran potencial energético. En este estudio, se pretende realizar un análisis de las características cinéticas de diferentes especies de madera de pino a través del TGA a fin de ampliar el conocimiento de los procesos de degradación térmica y proporcionar los avances sobre investigación y diseño en los procesos pirolíticos.

### **Análisis por termogravimetría de diversas especies de madera de pino**

La degradación térmica de la madera es un tema complejo dado que el material contiene varias

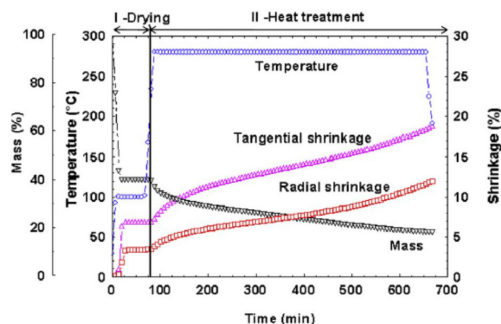
fracciones de diferente comportamiento térmico. Los autores distinguen diversas etapas como las más importantes. Una de ellas es la eliminación de algunos compuestos volátiles que tiene lugar a temperaturas inferiores a 200°C. Para un rango de temperatura de 200-280°C, las hemicelulosas se convierten esencialmente en gases y ácido acético. En el rango de temperatura de 250-300°C, la lignina y la celulosa se descomponen para dar tres productos: gas, alquitrán y carbón. La termo-degradación de la madera conduce a una pérdida de masa anhidra, representativa de la transformación química de la madera (Pétrissans *et al.* 2014). A continuación, se presentan diversos resultados de investigadores que han estudiado la conversión térmica de diversas especies de madera de pino con potencial aplicación como fuente alterna de energía. La caracterización se hace fundamentalmente mediante la técnica de análisis termogravimétrico (TGA/DTA) para obtener los parámetros cinéticos como energía de activación, el factor pre-exponencial y orden de reacción, determinando las características del producto sólido de la termo-conversión.

### *Pinus caribaea*

En México se conoce como pino amarillo y es una de las especies más abundantes en ciertas regiones de Centroamérica (Álvarez *et al.* 2007). El *Pinus caribaea* var. *hondurensis* (de más rápido crecimiento) es el pino caribeño de más amplia distribución geográfica; ha sido el más utilizado en el desarrollo de proyectos de producción forestal y forma parte de aproximadamente el 80 % de las plantaciones a nivel mundial (Sistema nacional de información forestal 2016).

Recientemente se han reportado interesantes resultados del estudio del aprovechamiento energético de la madera de *Pinus caribaea* (Márquez *et al.* 2001) para lo cual, se estableció una ecuación, basada en resultados previos (Cordero *et al.* 1989) que relaciona el poder calorífico de diversos materiales biomásicos con sus contenidos de materia volátil y carbono fijo, a través de un análisis por regresión lineal múltiple. Se obtuvo un valor de poder calorífico experimental de 19,95 kJ/g y de 20,12 kJ/g para el calculado. Al realizar el análisis inmediato y elemental de los carbonizados a escala laboratorio, los autores observaron un bajo contenido de ceniza (1,96%) y alto poder calorífico (casi 8000 kcal/kg), valor por encima de muchos carbones minerales que actualmente se queman en centrales térmicas de todo el mundo, lo cual es importante desde el punto de vista energético para su empleo como combustible. Cabe mencionar que la rentabilidad en el proceso de carbonización puede verse incrementada en la medida que se aprovechen los volátiles de la biomasa inicial. El producto de estos volátiles (una vez condensados) que pueden ser entre otros H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, pueden constituir una fuente importante de energía para dispositivos como las celdas de combustible que pueden funcionar con este tipo de gases.

Recientemente, esta especie de pino, también se ha analizado a partir de un interesante estudio termogravimétrico (TGA), donde se ha incluido un análisis dinámico dimensional (DMA), para determinar los tipos de contracciones (radial y tangencial) en esta madera. Generalmente, las curvas presentan dos etapas. Como puede observarse en la Figura 1, en la primera se tiene la pérdida de agua en un periodo de tiempo muy corto. Cabe resaltar que el agua de enlace en la madera es la que produce cambios dimensionales. Esto puede explicar porque la masa disminuye rápidamente incluso en tiempos muy cortos, mientras que las curvas de contracción de la madera presentan una pendiente inicial cercana a cero. La segunda etapa comienza cerca de los 280°C, donde los cambios de masa son causados por degradación térmica de material lignocelulósico (hemicelulosa, celulosa y lignina) (Almeida *et al.* 2014). Es importante destacar que la contracción higroscópica es reversible, mientras que la contracción causada por la degradación térmica es irreversible. El cambio dimensional debido al tratamiento térmico (o durante el tratamiento) puede predecirse como una función de la pérdida de masa, así como de la contracción higroscópica total. Esto confirma las ventajas de obtener el parámetro pérdida de masa, fácil de medir y capaz de predecir alternativamente muchas otras propiedades importantes como la energía de activación, el factor pre-exponencial y el orden de reacción (Almeida *et al.* 2010). La capacidad de estas funciones para predecir las contracciones por tratamiento térmico es muy importante como herramienta en el modelaje matemático, así como en el diseño de procesos industriales actuales.



**Figura 1.** Análisis termogravimétrico del *Pinus caribaea*, donde además de la pérdida masica, se presentan la contracción tangencial y radial (Almeida *et al.* 2014).

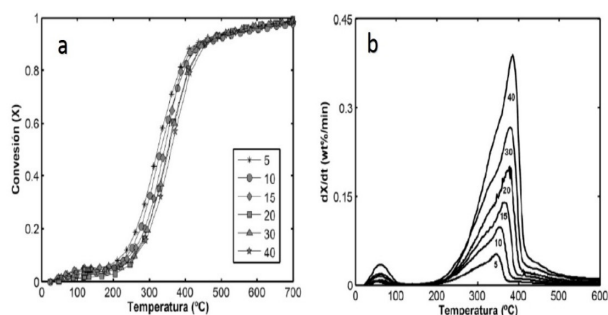
### *Pinus patula*

Este pino es conocido como pino chino, pino amarillo u ocote en español. Debido a su rápido crecimiento en países como Colombia se han realizado estudios de perspectiva energética debido a la existencia de tierras potencialmente utilizables para bioenergía (Ramos *et al.* 2017). Recientemente, se ha llevado a cabo un estudio de cinética química de la pirólisis rápida de aserrín de *Pinus patula* por medio de un estudio termogravimétrico. El objetivo fue obtener los parámetros de energía de activación (E) y el factor pre-exponencial a partir de la aplicación de dos modelos cinéticos no isotérmicos, el diferencial de Friedman y el integral de Coast-Redfern (Muñoz *et al.* 2015). El análisis TGA/DTG de tal investigación, se realizó a velocidades de calentamiento de 5, 20 y 50°C/min en atmósfera inerte. A partir de los termogramas, se observó un solo pico de máxima descomposición térmica en el rango de 200 a 400°C. Se reportó el inicio de la pirólisis a 250°C y termina en 370, 400 y 420°C respectivamente para cada velocidad. Este rango de temperaturas para la descomposición (250-420°C) sugiere que este tipo de pino contiene mayor cantidad de hemicelulosa y celulosa. Después de 400°C, se observó una descomposición más lenta, esto debido principalmente a la lignina, la cual se descompone entre 277 y 527°C (Soto *et al.* 2010). Los picos que se ubicaron en 350, 375 y 392°C, se atribuyeron a la descomposición de la celulosa y hemicelulosa. Se observó que los picos se van desplazando hacia la derecha, lo que significa que el tiempo de reacción es mayor a medida que la temperatura se incrementa. Cabe mencionar que la máxima velocidad de descomposición aumenta proporcionalmente a la velocidad de calentamiento, debido a una mayor energía térmica que provoca mayor transferencia de calor (Soto *et al.* 2010). Para cada velocidad de calentamiento y de acuerdo a los gráficos, se determinaron los órdenes de reacción, el factor pre-exponencial y la energía de activación. Como resultados se obtuvieron valores de energía de activación similares en ambos métodos diferencial (Friedman) e integral (Coats-Redfern) en el rango de 114-292 kJ/mol y de 105-270 kJ/mol respectivamente. Los resultados del orden de reacción fueron similares a otros estudios lo cual valida el método integral.

### *Cupressus sempervirens*

El ciprés (*Cupressus sempervirens*) es una conífera de gran altura de hasta 30 metros. Recientemente, se han realizado estudios de transformación termoquímica de esta especie de pino para estudiar su potencial en la generación de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos. Por ejemplo, se han calculado los parámetros cinéticos tales como, energía de activación y factor pre-exponencial, usando el método termogravimétrico no-isotérmico y tratando los datos obtenidos bajo los modelos matemáticos del método diferencial y del método de velocidad máxima, además de calcular la distribución de energías de activación (Soto *et al.* 2010). La velocidad de degradación térmica, entre 5 y 40°C/min, se realizó en una atmósfera inerte de nitrógeno. Las curvas del análisis TGA/DTG se utilizaron para determinar cada una de las características térmicas. Tal como se puede observar en la Figura 2a, para el análisis termogravimétrico, la mayor descomposición se reportó entre 220 y 414°C, siendo más lenta a partir de los 400°C debido a la mayor resistencia a la descomposición que presenta la lignina (Zhang *et al.* 2006). Por otro lado, el análisis DTG (Figura 2b) mostró la máxima descomposición en el intervalo de 220-414°C, lo cual se atribuye principalmente a la descomposición de la celulosa y hemicelulosa. De acuerdo a la literatura, se ha reportado un rango de valores específicos para la energía de activación, siendo para la hemicelulosa entre 130 y 140 kJ/mol, la celulosa entre 200 y 240 kJ/mol y la lignina

entre 190 y 200 kJ/mol (Font *et al.* 2009). Para el estudio de este pino-ciprés, la celulosa y hemicelulosa obtenidas es reportaron en promedio con un valor de 174,62 kJ/mol. Probablemente y debido a la devolatilización del carbonizado residual, los factores pre-exponenciales máximos aumentaron cuando la conversión llegó al 85%. Estos factores se asumieron en un orden de reacción de cero ( $9,03 \times 10^{20}$ ), uno ( $1,06 \times 10^{21}$ ) y dos ( $1,25 \times 10^{21}$ ). Los datos utilizados para determinar tanto la energía de activación como el factor pre-exponencial, son utilizados por el método de velocidad máxima, encontrando similitud con el método diferencial en los resultados de la energía de activación. Lo anterior se debió al comportamiento paralelo observado en las gráficas, obteniendo valores de la pendiente e intercepto muy parecidos, igualmente para la energía de activación y el factor pre-exponencial. Es interesante mencionar que, para el cálculo de la distribución de energías de activación, se partió del algoritmo Levenberg-Marquardt (Chi-square) (William *et al.* 1992), encontrándose los mejores parámetros de la función que minimizan la desviación respecto a la curva teórica. De esta manera, los autores obtuvieron los parámetros para calcular cuatro funciones de distribución como son el factor pre-exponencial (A), la energía de activación (Ea), la varianza de la distribución ( $\sigma$ ) y el factor de peso ( $\alpha$ ) que está relacionado con la fracción de volátiles; identificando principalmente dos energías de activación 113,77 y 157,32 kJ/mol que en este caso corresponden a la hemicelulosa y celulosa, respectivamente, para este pino ciprés.



**Figura 2.** Curvas de TGA (a) y DTG (b) de aserrín de *Pinus cipres* a velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, 20, 30 y 40°C/min (Soto *et al.* 2010).

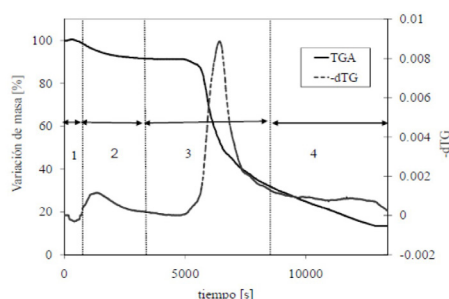
### *Pinus pinaster*

Conocido también como pino redondo, pino marítimo (Barroso *et al.* 2014), pino rubial y pino negral. Algunos autores han realizado estudios de degradación térmica de esta especie, observando la descomposición de la celulosa cerca de los 225°C tanto en atmósfera de aire como en nitrógeno. La mayoría de las transformaciones se presentaron en un rango de temperatura relativamente corto, el cual es diferente en cada gas. De acuerdo a las curvas de DTG, se observó un pico máximo a 330°C, que corresponde a la degradación de la celulosa. Por encima de los 370°C, se observa un comportamiento de pirólisis muy lento. La pirólisis de la lignina se lleva a cabo hasta los 900°C. Considerando una reacción de primer orden, se determinó una energía de activación para la celulosa de  $201 \pm 7$  kJ/mol y un factor pre-exponencial de  $(6,83 \pm 2,42) \times 10^{16} \text{min}^{-1}$ . Sin embargo, los modelos de reacción global de este tipo, no son capaces de describir adecuadamente la cinética de la descomposición térmica de la lignina. En este estudio, también se consideró la composición másica y se encontró que esta especie de pino contiene 31,8% de hemicelulosa, 41,1% de celulosa y 27,1% de lignina. Además, se calculó el rendimiento volátil, el cual fue muy cercano a los valores experimentales (Órfao *et al.* 1999). Otro estudio, donde se ha utilizado un método simplificado para determinar la cinética de materiales lignocelulósicos en base a la descomposición de tres pseudo-componentes, también ha reportado que la corteza de *Pinus pinaster*, es más reactiva que la propia madera, por arriba de los 550 K como resultado del menor contenido de lignina. Los parámetros de cinética y composición para cada pseudo-componente fueron determinados a partir del análisis de las curvas TGA isotérmicas, que corresponden a temperaturas bajas, medias y altas. La ventaja de este método es que solo se requiere de la parte final de las curvas de TGA para el análisis, evitando de esta manera el rango donde la temperatura no se puede estabilizar (Órfão y Figueiredo 2001).

Generalmente los estudios de devolatilización de la biomasa por medio del análisis termogravimétrico, son desarrollados de acuerdo a un tamaño de partícula menor a 4 mm (Zheng y Koziński 2000, Saravama y Babu 2006). Sin embargo, algunos autores han optado por investigar cual

sería la influencia del tamaño de partícula, así como, la tasa de calentamiento a partir del uso de modelos de reacción de primer orden en fase sólida, y así, evaluar los parámetros de energía de activación y el factor pre-exponencial. En este sentido, varios autores comprobaron, al estudiar la cinética del proceso de devolatilización con biomasa de Pino pinaster, que efectivamente, tanto la energía de activación como el factor pre-exponencial, cambian parcialmente al modificar el tamaño de partícula, así como la velocidad de calentamiento (Melgar *et al.* 2008).

De acuerdo a los autores, la cinética de transformación de la corteza de este pino se muestra en el termograma de la Figura 3, donde se observan cuatro zonas bien definidas correspondientes a la formación de compuestos intermedios (zona 1), pérdida de humedad (zona 2), devolatilización (zona 3) y evaporación de compuestos pesados (zona 4). A partir de estas curvas (TGA/DTA) los autores calcularon los parámetros de energía de activación y el factor pre-exponencial, los cuales no fueron muy diferentes a los encontrados en la literatura, y por lo tanto se considera aceptable el modelo cinético propuesto de primer orden (Kastanaki *et al.* 2002). De acuerdo al tamaño de partícula y a la velocidad de descomposición, los autores indicaron que, al aumentar su tamaño (2-19mm), la constante cinética (k) evoluciona hacia velocidades de descomposición más bajas. Además, se reporta que el efecto del nitrógeno (atmósfera inerte) es despreciable, y debido a la inercia química, al aumentar el tamaño de partícula y la velocidad de calentamiento, aumenta la energía de activación. Lo anterior es importante porque en un proceso industrial de pirólisis con estas condiciones, se requeriría de una mayor temperatura para iniciar el proceso. De esta manera se demuestra que es imperativo el uso de los parámetros cinéticos en función del tamaño de partícula para realizar un adecuado modelo cinético que realice una predicción más acertada a partir de los datos del análisis termogravimétrico, que como puede apreciarse, es una valiosa herramienta no solo para determinar la humedad, volátiles, carbón fijo, y cenizas, sino también para estudiar el comportamiento cinético de la devolatilización de la biomasa.



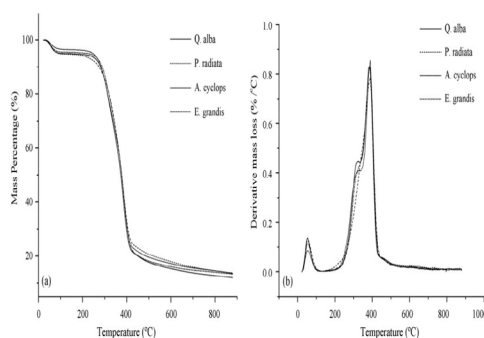
**Figura 3.** Curvas TGA y DTG de aserrín de corteza de *Pinus pinaster* (Melgar *et al.* 2008).

Se han realizado estudios donde se analiza la morfología de esta especie de pino (Pottmaier *et al.* 2015). Los autores detectaron, que a bajas velocidades de calentamiento la morfología de las partículas se mantiene prácticamente con el mismo aspecto durante toda la conversión, mientras que a altas velocidades de calentamiento la estructura se observa de una forma más esférica. En este caso, la reactividad de la combustión aumentó aproximadamente a una temperatura de 425°C y en un tiempo de 35 min a 9 min, de manera proporcional a la uniformidad y reducción de tamaño de las partículas en casi cuatro órdenes de magnitud.

### *Pinus radiata*

Este pino se conoce como Pino de California, Pino de Monterrey y/o Pino insigne. Un aspecto interesante de esta especie es que puede utilizarse como cortavientos. Los extractivos que componen esta especie son muy importantes y aprovechando las ventajas que tiene el uso del análisis térmico (TGA y DTG), se ha cuantificado la pérdida de peso y comparado la degradación térmica antes y después de diferentes procesos de extracción (Shebani *et al.* 2008). Primeramente, se determinó la estabilidad térmica. Luego de que las muestras de tamaño micrométrico (diámetro de 180  $\mu\text{m}$ ) fueran sometidas a los métodos de extracción como el de etanol/ciclohexano, para obtener la cantidad de hemicelulosa, celulosa y lignina; se procedió a la caracterización a través del análisis termogravimétrico en atmósfera inerte de nitrógeno. En la Figura 4a, se puede observar la pérdida de peso en relación al incremento de temperatura. A 100°C se detecta la primera, la cual se atribuye al agua. Entre 200 y 400°C se aprecia la mayor pérdida másica. Cabe resaltar que todas las muestras tuvieron una pérdida de peso cerca del 75%

a 400°C, siendo la menor en el *Pinus radiata*. Se ha reportado que, en primer lugar, se descompone la hemicelulosa (180-350°C), seguida de la celulosa (275-350°C) y al final la lignina (250-500°C) (Gröndahl *et al.* 2003, Kim *et al.* 2006). De las curvas de DTG (Figura 4b), se destaca que la primera degradación entre 218 y 260°C corresponde a la descomposición de hemicelulosa y en menor grado a la lignina. Aproximadamente a 350°C se atribuye la degradación de la celulosa. Los investigadores reportan que este pino no es muy estable en comparación con las otras especies estudiadas. La razón es que comienza su degradación a partir de una temperatura más baja (218°C), lo cual se debe a la menor cantidad de celulosa en el *Pinus radiata* (31,84%). A temperaturas más altas (400°C), también se presentó la más rápida degradación para este pino comparada con las demás especies que de acuerdo a los autores, se atribuye a su menor cantidad de lignina (22,13%). En este sentido, se considera que un mayor contenido de celulosa y lignina en la madera, permite mayor estabilidad térmica. Cabe resaltar que en el análisis del contenido de extractivos solubles (agua caliente y etanol/ciclohexano), el *Pinus radiata* presentó la mayor cantidad de ellos, destacando ceras, grasas, resinas y algunas gomas. Comparada con las otras especies y tomando en cuenta al nivel de degradación antes y después de la extracción en agua caliente, es el único en donde no se detecta la curva intermedia y el pico principal se hace más pronunciado luego de la extracción. Este estudio se realizó en varias temperaturas ( $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  y  $T_p$ ). Los cambios observados se destacan principalmente a la temperatura  $T_0$ , la cual aumentó para todas las especies, esto indica la descomposición térmica de algunos extractivos (parcialmente eliminados) en este rango de temperatura. Cabe mencionar que cuando se realizó la extracción en agua caliente, se desprendió un aroma desagradable que los autores relacionan a compuestos fenólicos, ácidos, aldehídos, cetonas, derivados del furano y compuestos que contenían nitrógeno.



**Figura 4.** Curvas TGA y DTG de aserrín de *Pinus radiata* (Shebani *et al.* 2008).

Estos extractivos se descomponen a temperaturas más bajas que las hemicelulosas y al parecer las protegen durante la cocción alcalina (Ohtani *et al.* 2001). También se realizó una cuantificación del residuo obtenido en cada especie, observándose una significativa reducción a medida que se realizaba la extracción por especie. En este caso se obtuvo una cantidad de residuo muy baja para el *Pinus radiata*. Es importante observar que después de la extracción, la estabilidad térmica de las especies se ve influenciada por la ausencia de ciertos extractivos que fueron removidos, así como que tal descomposición se presenta en un amplio rango de temperaturas entre 200-500°C. Respecto a la extracción en etanol/ciclohexano, se observó un menor efecto sobre la estabilidad térmica de la madera comparando con la extracción en agua caliente. Para el caso del *Pinus radiata*, la descomposición se aprecia a mayores temperaturas y el valor del residuo es comparable al que se obtiene con la extracción en agua caliente. Los autores mencionan que, debido a que la extracción en agua caliente, donde se elimina parte de la estructura celular (polisacáridos de bajo peso molecular), materiales y extractivos inorgánicos; la extracción en etanol/ciclohexano afecta menos la estabilidad térmica de la madera. En este estudio, son interesantes los resultados en la extracción de la celulosa para todas las especies. Cabe mencionar que la degradación de los materiales lignocelulósicos se presenta alrededor de los 360°C. Algunos autores afirman que, a temperaturas por debajo de los 310°C es muy difícil descomponer la celulosa, mientras que por encima de 360°C la cinética es bastante rápida. Asimismo, en este rango de temperatura se encontró que los mecanismos de degradación térmica difieren a lo largo y a través de las fibras celulósicas (Zickler *et al.* 2007). En este caso la celulosa extraída mostró una mejor estabilidad térmica que la propia madera, lo cual pudiera permitir su procesamiento con ciertos polímeros a una temperatura por arriba de los 200°C. Comparada con las demás especies estudiadas, se reportó una baja estabilidad térmica para la madera de *Pinus radiata*.

Con el objetivo de obtener valiosa información respecto a los tipos de combustible (gas, líquido o sólido) que pueden generarse, recientemente, se ha realizado un estudio termogravimétrico sobre la cinética de pirólisis y características de descomposición en árboles del *Pinus radiata* (Kim *et al.* 2010). En este caso las muestras, se trataron bajo condiciones no oxidantes siguiendo un método propuesto por otra investigación (Caballero *et al.* 1997), y en rangos de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min. También se calcularon los parámetros cinéticos. Los resultados termogravimétricos indicaron que aproximadamente a 210°C se inicia la descomposición. Este comportamiento fue similar en todas las velocidades de calentamiento (5, 10, 15 y 20°C/min). Las curvas mostraron un desplazamiento hacia la derecha al incrementar tal velocidad (°C/min), y la mayor descomposición se presenta entre 250-380°C. Cabe recordar que, la madera de pino contiene principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina. La hemicelulosa se descompone alrededor de 290°C, la celulosa entre 320-380°C (Müller-Hagedorn *et al.* 2003). La lignina, que se encuentra en la mayoría de la biomasa entre 4-35%, presenta un rango de descomposición entre 200-500°C (Ferdous *et al.* 2002, Wang *et al.* 2008). En este estudio, los autores reportan que la descomposición a una temperatura mayor a 400°C se realiza más lentamente debido a la presencia de cierta cantidad de lignina y carbón. También comentan el análisis termogravimétrico diferencial (DTG) en las mismas velocidades de calentamiento. Cada velocidad de calentamiento mostró unos picos específicos que comienzan a presentarse entre 210-400°C, atribuyéndose los picos máximos a la descomposición de la hemicelulosa y celulosa. Se observó que a medida que la velocidad de calentamiento aumenta, la diferencial  $dx/dt$  también lo hace, lo cual está relacionado a la máxima tasa de descomposición debido a la cantidad de energía térmica que facilita la transferencia de calor entre el interior de la muestra y los alrededores (Caballero *et al.* 1997). Se observó que, para cada velocidad de calentamiento, existe un máximo punto de descomposición. Para esta especie de pino, a partir de los datos del análisis termogravimétrico y por medio del método diferencial, se determinaron los parámetros cinéticos involucrados en la pirólisis tales como energía de activación y la frecuencia de Arrhenius (Park *et al.* 2009). Dependiendo del grado de conversión (X), los autores mencionan una variación de 145,43 a 301,52 kJ/mol para la energía de activación. Esta energía se mantiene constante cuando la conversión se encuentra entre 40-70% sin embargo, por arriba del 80-95% esta aumenta. Cabe recordar que, de manera general, las energías de activación en especies de pino varían para la celulosa (145-285 kJ/mol), hemicelulosa (90-125 kJ/mol) y lignina (30-39 kJ/mol) (Vamvuka *et al.* 2003); en este caso, el incremento de la energía es consecuencia de la reacción de volatilización del carbón luego de producirse la reacción principal. Se consideró un orden de reacción de 0, 1 y 2. Los factores pre-exponenciales variaron entre  $10^{16}$  y  $10^{18} \cdot s^{-1}$ , en el rango de conversión entre 20-80%. En esta investigación, se presenta un interesante análisis sobre el mecanismo de la pirólisis, considerando el efecto de la temperatura y el tiempo de reacción de los productos como aceite, gas y carbón. En este caso, se estima un rendimiento de aceite entre 4,03-25,57% en peso y para el gas de 4,16-21,71% en peso a una temperatura de 330, 350 y 370°C con un tiempo de reacción entre 2-10min; para el carbón el rendimiento fue mayor al 50% en peso. Cabe mencionar que, el *Pinus radiata*, ha sido objeto de diversos estudios donde se ha destacado la técnica TGA, por ejemplo, un interesante análisis de cristalización y fusión de harina de madera con polipropileno reciclado (Lisperguer *et al.* 2013).

### *Pinus sylvestris*

Esta especie se conoce como pino de Valsaín, pino serrano, pino albar, pino del Norte, pino rojo o pino bermejo. El *Pinus sylvestris*, también ha sido objeto de estudios en modelado cinético de procesos termogravimétricos (Pétrissans *et al.* 2014, Tufan *et al.* 2016). Es bien conocido que la quema de ramas de árboles juega un papel importante en la inducción de incendios en las coronas de los bosques. Recientemente, se ha realizado un estudio de cinética respecto a la descomposición de las ramas en esta especie (Niu y Liu 2015). Esta investigación es interesante porque presenta un nuevo modelo cinético a través de un algoritmo genético combinado junto con un algoritmo no lineal para estudiar la descomposición térmica en las ramas de este pino de acuerdo a una descripción de cinética unificada de las mayores reacciones pirolíticas en atmósfera inerte (pirólisis) y en aire (combustión). De acuerdo a las curvas TGA-DTG, como resultado de la pirólisis en atmósfera de nitrógeno y a diversas velocidades de calentamiento (10, 15 y 20°C), se observó que debido a la deshidratación de la muestra, la primera pérdida de masa se presenta entre 27 y 150°C (Chen *et al.* 2011, Tihay y Gillard 2011), lo cual representa aproximadamente el 7% del total de la masa. El termograma indicó que la pirólisis se presenta en el rango de 150-500°C, donde cada gráfico del análisis DTG está caracterizada por algunas prominencias indicando la descomposición de hemicelulosa a bajas temperaturas. La descomposición de la celulosa está representada por un pico principal. En el caso de la lignina los autores consideran su transformación



a temperaturas más elevadas (Mani *et al.* 2010, Conesa y Domene 2011). Los residuos, que representan cerca del 20% de la masa inicial, son principalmente minerales y carbón fijo no volatilizable. De acuerdo al modelo cinético propuesto, se reporta que la mayor pérdida másica por pirólisis y combustión puede interpretarse como la suma de la volatilización debida a reacciones paralelas de primer orden a partir de pseudocomponentes provenientes de la celulosa, hemicelulosa y lignina. Se menciona que la reacción de oxidación en la combustión, se debe a la oxidación del carbón fijo generado por componentes no volátiles en la madera. De acuerdo a sus resultados, se comprueba que el algoritmo genético y el algoritmo no lineal, pueden combinarse para encontrar los valores óptimos, observando un buen ajuste entre las curvas (TGA-DTG) experimentales y simuladas, verificándose la confiabilidad del modelo cinético propuesto.

Otra investigación ha mostrado la influencia que representan algunas sales (cloruros) presentes en las maderas de *Pinus sylvestris*, *Carpinus betulus* y *Juglans regia*, cuando se realiza la pirólisis a cierta temperatura, determinando su cinética de descomposición a través de un análisis termogravimétrico (Müller-Hagedorn *et al.* 2003). Se utilizaron diversos cationes para el análisis. Los resultados indican que los cloruros metálicos alcalinos reducen la temperatura de la pirólisis, donde el cloruro de calcio influye principalmente en el régimen de degradación a baja temperatura. Por lo tanto, el comportamiento de la pirólisis dependerá del anión utilizado: bicarbonato < sulfato < cloruro. Cabe resaltar que, cuando se utilizó el cloruro de calcio se encontró el compuesto  $C_6H_8O_2$  (ácido sórbico), sin embargo, este compuesto difícilmente se pudiera observar sin el uso del calcio. Los autores reportan que los cloruros de sodio y potasio, afectaron de manera significativa la temperatura de la pirólisis en las maderas de *Carpinus betulus* y *Juglans regia*, no así para la madera de pino. También se hicieron pruebas con el cloruro de calcio, mostrando solo pequeños cambios en la madera de *Carpinus betulus* a baja temperatura. Se determinó que la lignina de la madera de *Pinus sylvestris* es más estable térmicamente comparada con las otras especies y que además presenta un rendimiento de carbón mayor. Las diferencias encontradas se deben principalmente a la velocidad de degradación de la lignina y a las diferentes estructuras que presentan las hemicelulosas. Los autores obtuvieron las curvas de degradación de los principales componentes de las especies analizadas. A bajas temperaturas se atribuyó la degradación de la hemicelulosa, sin embargo, para la celulosa, lignina y la segunda fase de degradación para la hemicelulosa, se considera el segundo pico que se encuentra a mayores temperaturas (Pétrissans *et al.* 2014).

Recientemente se realizó un análisis TGA-DTG de treinta maderas divididas entre maderas duras ( $n = 18$ ) y suaves ( $n = 12$ ) (Toscano *et al.* 2015). El objetivo de esta investigación fue determinar la calidad de biocombustibles sólidos respecto a los requerimientos definidos por técnicas estándar. Entre estas maderas, se encuentran tres que corresponden al *Pinus sylvestris* (Pin\_A, Pin\_B y Pin\_C). Del análisis por TGA, se observó que después de iniciado el proceso, aparece un cambio repentino (pérdida de masa) que indica la volatilización del material. Esta volatilización inicia entre 180-200°C, mostrando un comportamiento principalmente negativo hasta los 370°C. Por arriba de esta temperatura y hasta los 700°C, también existe pérdida de masa, pero a una velocidad más lenta. Todo el proceso de pirólisis reduce la masa inicial de la madera entre 60 y 85%. Sin embargo, al analizar la gráfica del Ciprés de Monterrey (*Cupressus macrocarpa*, Cyp), se observa una mayor volatilización con respecto a las otras maderas, al iniciar a una temperatura más baja (menor a 135°C) y una pérdida másica mayor al 95% a una temperatura de 700°C. En estos gráficos se aprecia un comportamiento relativamente similar tanto para maderas duras y suaves, sin embargo, a través del análisis DTG, se observan algunas diferencias más evidentes. Cada curva del DTG, es el resultado de la superposición de tres picos que involucran volatilización de la madera: primeramente, aparece el de la hemicelulosa que esta sobrepuesto con el pico más alto correspondiente a la celulosa, ambos situados por encima de un pico más pequeño y ancho, producido por la lignina (Yang *et al.* 2006, Grønli *et al.* 2002). Del análisis derivativo DTG, se destacan dos diferencias principales tanto para las maderas duras como para las suaves. En primer lugar, la temperatura de degradación de la celulosa para las maderas duras oscila entre 300-350°C, demostrando mayor variabilidad en comparación con las maderas suaves que se ubican aproximadamente a 350°C. Este comportamiento se debe a que las latifoliadas se caracterizan por tener una estructura más heterogénea con fibras celulares más cortas comparadas con las coníferas (Stelte y Sanadi 2009). Esto último, es la causa principal en la diferente composición de las hemicelulosas, lo que da como resultado los diferentes procesos de volatilización. De hecho, la hemicelulosa de las latifoliadas está compuesta principalmente de 80-90% de 4-O-metylglucoronoxilano (Tumuluru *et al.* 2011), mientras que las coníferas presentan entre 60-70% de glucomanano y del 15-30% de

arabinogalactano como sus principales constituyentes (Lundqvist *et al.* 2003). Desde el punto de vista cinético, la tasa de pérdida másica de la hemicelulosa en las latifoliadas, aumenta proporcionalmente con la temperatura de operación mostrando un máximo de 290°C; muy diferente a lo que sucede con la hemicelulosa de las coníferas estudiadas. Cabe mencionar que en el grupo de las coníferas se encuentran extractivos, tal es el caso del *Pinus sylvestris* (Pin\_A, Pin\_B y Pin\_C), que comienzan a volatilizar a una temperatura de 170°C (TGA), produciendo un pico alrededor de 230°C (DTG). En este estudio los autores también reportan una forma novedosa para la clasificación de maderas duras y suaves a través del método: Modelado Suave Independiente de la Analogía de Clase (SIMCA) a partir de los datos del análisis térmico. Los resultados de tal clasificación indicaron un reconocimiento completo de todas las muestras tanto de maderas duras y suaves. A partir de ciertas diferencias en el comportamiento térmico, estos modelos fueron capaces de discriminar de manera muy efectiva (95 % de confianza) entre latifoliadas y coníferas. Esta técnica puede servir de base para alcanzar objetivos diferentes tales como la investigación en materiales leñosos y no leñosos, la producción de pellets e incluso puede ser útil en la producción de energía eléctrica a partir de biomasa con el fin de monitorear la calidad del producto. Algunos autores han construido un modelo cinético que pueda aplicarse a los procesos industriales de tratamiento térmico de esta especie, y hacer recomendaciones sobre la temperatura de operación y la duración del tratamiento para obtener la pérdida de masa requerida.

### *Pinus pinea*

Es conocido como Pino piñonero, Pino parasol, Pino doncel y/o Pino real. Es un árbol perennifolio de hasta 25 m. Se ha reconocido como una potencial fuente de energía renovable a través de procesos de conversión térmica como la pirólisis, que desde hace mucho tiempo se ha utilizado para la conversión de biomasa en líquidos, hidrocarburos gaseosos y carbón. También se ha destacado en la producción de corteza (Miranda *et al.* 2017). Un ejemplo de ello es el bio-oil, que puede tener rendimientos de hasta 75% (Bridgwater 2012). Como fuente de energía renovable y a través de la pirólisis, el pino piñonero se puede convertir a bio-oil, gas y carbón. Respecto a los gases producidos, se ha reportado en varias investigaciones que el reciclado de los gases no condensables durante la pirólisis como el hidrógeno (H<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrocarburos ligeros (C1-C4), pueden aumentar el rendimiento del líquido, el pH, el poder calorífico, así como reducir la viscosidad, densidad y el rendimiento del carbón (coke) generado (Mante *et al.* 2012, Park *et al.* 2008). Se ha reportado un rendimiento hasta del 64% en peso de bio-oil (Park *et al.* 2010). Recientemente, se han determinado los parámetros cinéticos a través del análisis termogravimétrico y termogravimétrico diferencial durante la pirólisis del *Pinus pinea* bajo una atmósfera de gases no condensables (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO y CO<sub>2</sub>) simulando las condiciones reales para investigar el efecto del reciclado de estos gases durante la pirólisis (Kim *et al.* 2014). Los gases utilizados fueron: Nitrógeno (N<sub>2</sub>, 100%), mezcla de nitrógeno (N<sub>2</sub>, 95%)-hidrógeno (H<sub>2</sub>, 5%), mezcla de hidrógeno (H<sub>2</sub>, 25%) - bióxido de carbono (CO<sub>2</sub>, 75%), y una mezcla de helio (He; 5,927%) - monóxido de carbono (CO; 45,70%) - hidrógeno (H<sub>2</sub>; 48,373%). Los autores reportan que, para la mayoría de los gases, el rendimiento de carbón fue similar, aproximadamente de 20% en peso con excepción de la mezcla de hidrógeno (25%) - bióxido de carbono (75%), donde el rendimiento fue cero.

Lo anterior se atribuye a la parcial oxidación del carbón con el CO<sub>2</sub>. Se observa también que la temperatura máxima de pérdida de peso fue ligeramente menor cuando se utilizó la mezcla de hidrógeno con otros gases: He; 5,927% - CO; 45,70% - H<sub>2</sub>; 48,373%. Tal temperatura fue de 321, 340, 349, y 359°C la cual es menor si se compara con 333, 354, 364, y 368°C en atmósfera de 100% N<sub>2</sub>. Todas las pruebas se realizaron a una velocidad de calentamiento de 5, 10, 15, y 20°C/min respectivamente. Los autores graficaron el grado de conversión respecto a las diversas mezclas de gases y a las mismas velocidades de calentamiento. De tales gráficos, observaron una mayor descomposición entre 210-400°C. En este caso la hemicelulosa inicia su descomposición a los 290°C y la celulosa entre 320-380°C (aproximadamente 30°C más) (Gaur y Reed 1995). Cabe mencionar que la lignina, la cual constituye entre 4-35% de la mayoría de la biomasa lignocelulósica, presenta un amplio rango de temperatura entre 200-500°C para su conversión, lo cual hace muy complicado definir una energía de activación exacta para la reacción involucrada. En el termograma obtenido, se indicaron dos picos principales entre 210 y 400°C correspondientes a la hemicelulosa y celulosa (Fisher *et al.* 2002). Sin embargo, por arriba de los 400°C la descomposición continúa a una velocidad más lenta pero constante. Esto último puede ser debido a la formación de carbón que se encuentra sobre la lignina y que aún no ha finalizado su descomposición. Se encontró en el primer pico, una pequeña protuberancia entre

280-300°C (5°C/min), la cual se atribuye a la descomposición de la hemicelulosa, mientras que el pico principal (333°C), corresponde a la celulosa. Es importante mencionar que estas diferencias respecto a las temperaturas de descomposición, se debe a su composición y estructura de la hemicelulosa y celulosa. Lo anterior es clave, en el sentido de que la celulosa es un polímero lineal compuesto de unidades tipo  $\beta$ -1-4 glucopiranosas, mientras que la hemicelulosa es un polímero compuesto de varios azúcares con diferentes enlaces entre sí dependiendo del tipo de biomasa (Stelte *et al.* 2011, Garcia-Maraver *et al.* 2013).

Anteriormente, se ha mencionado que existen parámetros muy importantes en el análisis de la cinética de transformación de la biomasa, tales como la energía de activación, el factor pre-exponencial (factor de Arrhenius) y el orden de reacción. En la investigación anterior, los autores reportaron el uso del método diferencial de Friedman para la obtención de tales parámetros cinéticos que participan en la pirólisis a partir de los datos del TGA para esta especie de pino (Maiti *et al.* 2007). Se determinó una variación de energía de activación entre 44 y 160 kJ/mol en nitrógeno para un rango de conversión entre 5-95%. Cabe resaltar que la energía de activación entre 10 y 80% de conversión fue muy similar, además, la celulosa y hemicelulosa presentan una energía de activación entre 108-113 kJ/mol por debajo de un 80% de degradación. Respecto a los principales componentes de la madera (celulosa, hemicelulosa y lignina), algunos autores mencionan que la energía de activación para la celulosa, hemicelulosa y lignina varía entre 145-285, 90-125 y entre 30-39 kJ/mol respectivamente (Vamvuka *et al.* 2003). En general, la energía de activación en la pirólisis de madera de pino, tiene una variación entre 145-301 kJ/mol (Kim *et al.* 2010). De acuerdo al tipo de mezcla de gases utilizados en esta investigación, la variación en las energías de activación se reportó como: 25% H<sub>2</sub>-75% CO<sub>2</sub> > 100% N<sub>2</sub> > 95% N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub> > 5,927% He-45,70% CO-48,373% H<sub>2</sub>. Los órdenes de reacción calculados fueron 1,35; 2,20 y 4,03 para 100% N<sub>2</sub>, 95% N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub> y 25% H<sub>2</sub>-75% CO<sub>2</sub>, respectivamente. En este caso el valor más alto (4,03) se atribuye a las propiedades oxidativas del CO<sub>2</sub>. Respecto al factor de frecuencia de Arrhenius, se tuvo una variación de este factor entre 10<sup>6</sup> y 10<sup>7</sup>.min<sup>-1</sup>. Tales valores mostraron el siguiente orden de acuerdo al tipo de mezcla de gases: N<sub>2</sub> > 95% N<sub>2</sub>-5% H<sub>2</sub> > 25% H<sub>2</sub>-75% CO<sub>2</sub> > 5,927% He-45,70% CO-48,373% H<sub>2</sub>. Con todos estos resultados y a partir del análisis termogravimétrico y cinético, los autores demostraron que la degradación de la temperatura y la energía de activación disminuyen al utilizar una atmósfera que contenga mezcla de gases con CO y H<sub>2</sub>.

### *Pinus taeda*

Se conoce comúnmente como pino resinoso, pino loblolly, pino del norte de carolina, pino de campo antiguo, pino toro, pino romero y pino Arkansas. A través de la técnica del análisis TGA-DTA, se ha investigado la estabilidad térmica de aserrín de madera del *Pinus taeda* y *Eucalyptus grandis* (Poletto *et al.* 2010). En el termograma indicó como el porcentaje de masa va disminuyendo en la medida que aumenta la temperatura a una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Por debajo de los 100°C, la pérdida másica se atribuye a la evaporación del agua presente en la muestra. Se aprecia la mayor degradación a partir de los 200°C, y entonces se presenta una marcada pérdida entre 200-400°C. Cerca de los 400°C, las dos especies presentan hasta un 75% de pérdida másica. En las curvas del análisis DTA, se observaron dos picos principales correspondientes al *Pinus taeda*. Estos dos eventos se presentan en la región entre 200-400°C. El primero, entre 210-300°C, está asociado a la descomposición de la hemicelulosa y el inicio de la lenta descomposición de la lignina. El segundo evento ocurre cerca de los 350°C, el cual corresponde a la celulosa (Yao *et al.* 2008, Grønli *et al.* 2002). De acuerdo a otras investigaciones, la despolimerización de la hemicelulosa ocurre entre 150-350°C, de la celulosa entre 275-350°C y la degradación de la lignina entre 250-500°C (Kim *et al.* 2006). Sin embargo, se observaron algunas diferencias. Lo anterior puede explicarse si se asocian tales resultados con la cantidad de extractivos presentes en la madera. De acuerdo a un análisis químico realizado por los autores, se encontró que la madera del *Pinus taeda* tiene mayor cantidad de extractivos, lo cual puede dificultar la identificación de los procesos que ocurren en el fenómeno de degradación (Shebani *et al.* 2008). A menor temperatura, el *Pinus taeda* es menos estable que la madera de *Eucalyptus grandis*. Cabe señalar que este último posee mayor cantidad de holocelulosa y lignina, así como menor cantidad de extractivos. Actualmente, se ha demostrado que los materiales lignocelulósicos que presentan mayor cantidad de celulosa y lignina, pueden tener mayor estabilidad térmica (D'Almeida *et al.* 2007). En este sentido los autores comentan que la madera de pino es menos estable térmicamente que la madera de eucalipto. Este factor contribuye así a una mayor estabilidad térmica para el procesamiento de compuestos termoplásticos reforzados con madera a una temperatura alrededor de 200°C. En este

estudio y a través del método Flynn-Wall-Ozawa, también se realizó un análisis de la energía de activación aparente, que es la suma de las energías de activación de las reacciones químicas y procesos físicos que ocurren durante la degradación térmica de la madera (Álvarez y Vázquez 2004). Respecto al *Pinus taeda*, la energía de activación tuvo una variación entre 153-163 kJ/mol y de 146-165 kJ/mol para el *Eucalyptus grandis*. Como puede observarse, no se tiene una diferencia significativa en las energías de activación. Algunos autores han demostrado que, en la descomposición térmica de fibras naturales, tal energía, no presenta variaciones importantes o varía muy poco después de iniciado el proceso (Yao *et al.* 2008).

Por otra parte, la generación de partículas de polvo sucede generalmente cuando la materia prima de la biomasa es pre-procesada para su conversión en energía, combustible y productos químicos, lo cual representa un elevado riesgo de ignición que debe minimizarse para evitar posibles explosiones e incendios en las plantas de procesamiento (Perlack *et al.* 2011, Eckhoff 2009). En este sentido, se ha realizado una investigación sobre muestras de madera del *Pinus taeda* con diferente tamaño de partícula (fino, mediano, grueso y no fraccionado). Del análisis de sus propiedades de ignición, se destaca el estudio de volatilización crítica, temperaturas exotérmicas y energía de activación (Hehar *et al.* 2014). Se presentó una pérdida inicial (10%) entre los 30 y 150°C, que se atribuye a la liberación de humedad de cada muestra (Fasina y Littlefield 2012). La descomposición térmica inicia cerca de los 200°C seguida por una rápida pérdida másica que termina aproximadamente a los 500°C. Después de esta temperatura, no se perciben pérdidas considerables. Otros autores han reportado resultados similares (Wongsiriamnuay y Tippayawong 2010, Fateh *et al.* 2013). De acuerdo al termograma, no se observaron efectos significativos respecto al tamaño de partícula de cada muestra con su degradación. Se utilizó el análisis DTG para determinar la velocidad de pérdida másica y a partir de ello, se calculó la temperatura de volatilización rápida desde el inicio del proceso donde la pérdida de masa es mayor. Esta temperatura es muy importante, debido a que es la temperatura a la cual se inicia la liberación de los compuestos volátiles de la madera. Tales volátiles, son los responsables de incendios que puedan ocurrir en espacios cerrados como en las plantas de procesamiento (Ramírez *et al.* 2010, Courty *et al.* 2012). Por lo tanto, esta temperatura puede utilizarse como un punto de referencia para el diseño de dispositivos de detección y extinción de incendios, y es un indicativo de la temperatura a la cual pudiera presentarse una explosión debido a la significativa producción de estos compuestos. Los autores mencionan que en el análisis DTG se obtuvieron dos picos principales que corresponden a las dos velocidades máximas de pérdida de masa. Los resultados de la energía de activación no muestran una diferencia significativa en cada una de las muestras y son comparables a otras investigaciones (Liu *et al.* 2002). Finalmente, se reporta que el riesgo de ignición a partir de polvo de madera de pino loblolly, es relativamente alto, debido a que se obtuvo una cantidad de calor mayor a 5000 kJ/kg cuando se hizo reaccionar en aire una fracción de polvo muy fina. Por lo tanto, la cantidad de energía liberada se puede reducir al incrementar el tamaño de partícula. En esta investigación se demuestra claramente el gran potencial que tiene el análisis TGA-DTG. Se han realizado importantes estudios ambientales con el *Pinus taeda*, por ejemplo, el proceso de reciclado de baterías domésticas como preservante de madera para evaluar la su durabilidad (Ibáñez *et al.* 2012).

## CONCLUSIONES

En este estudio se ha realizado un análisis de los procesos termogravimétricos de algunas de las especies de pino más comerciales, mostrando que el conocimiento de los parámetros cinéticos (energía de activación, el factor pre-exponencial y el orden de reacción), asociados a las propiedades térmicas es un factor importante para estimar el comportamiento térmico de la biomasa y así establecer su potencial como bioenergía.

Esta investigación debe entenderse como la obtención de resultados significativos que permiten caracterizar la estabilidad térmica de materiales lignocelulósicos, así como indicar sus límites de temperatura para una posible aplicación en el avance del conocimiento e investigación de energías renovables a partir de la biomasa forestal.

Se ha demostrado el gran potencial y la facilidad del uso del análisis termogravimétrico y diferencial (TGA-DTG). Debido a la cantidad de parámetros cinéticos que pueden calcularse, el análisis TGA es una de las técnicas más ampliamente utilizadas para evaluar la descomposición térmica de los

materiales.

La cinética de degradación de las diferentes especies de pino puede resumirse en tres diferentes órdenes de reacción, primeramente, la hemicelulosa, seguida por la celulosa, después la lignina y finalmente la fracción restante de carbohidratos extraíbles, los cuales tienen un efecto importante sobre las propiedades físicas y mecánicas de la madera. Cabe resaltar que, a pesar de que los extractivos representan propiedades favorables respecto al color natural, olor, sabor y densidad, son en cierta forma un problema en relación a que generalmente mantienen el agua en el interior de la madera en servicio.

De acuerdo al análisis, se considera que la especie más destacada para la conversión termoquímica es el *Pinus pinaster*, seguida del *Pinus radiata* y por el *Pinus sylvestris*. Tales especies son de rápido crecimiento, lo cual es fundamental al considerar las grandes cantidades de residuo forestal y de aserrío que pueden ser aprovechadas térmicamente en procesos pirolíticos para la generación de energía renovable sustentable. Sin embargo, también algunos autores, han reportado una baja estabilidad térmica para el *Pinus radiata*. Cabe resaltar que la lignina de la madera de *Pinus sylvestris* es más estable térmicamente comparada con especies como *Carpinus betulus* y *Juglans regia* y que además presenta un mayor rendimiento de carbón. En general los materiales lignocelulósicos que presentan mayor cantidad de celulosa y lignina, pueden tener mayor estabilidad térmica.

Los estudios cinéticos son de gran utilidad para la interpretación del mecanismo de reacción y los fenómenos catalíticos, el comportamiento sobre una base molecular, la optimización y el desarrollo de nuevos procesos químicos, así como el diseño de gasificadores para la extracción y simulación de biocombustibles, determinando así las mejores condiciones de procesamiento (sin el uso de petróleo), en la producción de bio-oil, pellets, carbón activado, e incluso centrales eléctricas y/o celdas de combustible estacionarias como las de óxido sólido (SOFC), donde a partir de los gases como hidrógeno (H<sub>2</sub>) y metano (CH<sub>4</sub>) producidos en la pirólisis de biomasa forestal, se tenga la capacidad de suministrar hasta 50 MW de potencia, con posibilidad de extrapolar en aplicaciones industriales, como las refinerías de biocombustibles.

## REFERENCIAS

**Almeida, G.; Brito, J. O.; Perré, P. 2010.** Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: the potential of mass loss as a synthetic indicator. *Bioresource Technology* 101(24): 9778-9784.

**Almeida, G.; Santos, D. V.; Perré, P. 2014.** Mild pyrolysis of fast-growing wood species (*Caribbean pine* and *Rose gum*): Dimensional changes predicted by the global mass loss. *Biomass and Bioenergy* 70: 407-415.

**Álvarez Godoy, E.; de Carvalho Rodrigues, J. C.; Martins Alves, A. M.; Álvarez Lazo, D. 2007.** Estudio del contenido y la calidad de la lignina mediante Pirólisis analítica en madera de *Pinus caribaea*. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 9(2): 179-188.

**Álvarez, V. A.; Vázquez, A. 2004.** Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 84(1): 13-21.

**Barroso Lopes, D.; Mai, C.; Militz, H. 2014.** Marine borers resistance of chemically modified Portuguese wood. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 16(1): 109-124.

**Baysal, E.; Deveci, I.; Turkoglu, T.; Tokar, H. 2017.** Thermal analysis of oriental beech sawdust treated with some commercial wood preservatives. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 19(3): 329-338.

**Boumediene, M.; Benaïssa, H.; George, B.; Molina, S.; Merlin, A. 2015.** Characterization of two cellulosic waste materials (orange and almond peels) and their use for the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 17(1): 69-84.

**Branca, C.; Iannace, A.; Di Blasi, C. 2007.** Devolatilization and Combustion Kinetics of *Quercus cerris* Bark. *Energy & Fuels* 21(2): 1078-1084.

**Bridgwater, A. V. 2012.** Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* 38: 68-94.

**Bridgwater, A. V.; Peacocke, G. V. C. 2000.** Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4(1): 1-73.

**Caballero, J. A.; Conesa, J. A.; Font, R.; Marcilla, A. 1997.** Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 42(2): 159-175.

**Caballero, J. A.; Front, R.; Marcilla, A.; Conesa, J. A. 1997.** Characterization of sewage sludges by primary and secondary pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 40: 433-450.

**Chen, H.; Zhao, W.; Liu, N. 2011.** Thermal analysis and decomposition kinetics of Chinese forest peat under nitrogen and air atmospheres. *Energy & Fuels* 25(2): 797-803.

**Conesa, J. A.; Domene, A. 2011.** Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions. *Thermochimica Acta* 523(1): 176-181.

**Cordero, T.; Garcia Herruzo, F.; Gomez Lahoz, C.; Rodríguez, J. J. 1989.** Conventional pyrolysis of holm oak (*Quercus rotundifolia*) and aleppo pine (*Pinus halepensis*). *Anales de Química* 85(3): 445-447.

**Couhert, C.; Commandre, J. M.; Salvador, S. 2009.** Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin? *Fuel* 88(3): 408-417.

**Courty, L.; Chetehouna, K.; Lemée, L.; Mounaïm-Rousselle, C.; Halter, F.; Garo, J. P. 2012.** *Pinus pinea* emissions and combustion characteristics of limonene potentially involved in accelerating forest fires. *International Journal of Thermal Sciences* 57: 92-97.

**D'Almeida, A.; Barreto, D.; Calado, V.; D'Almeida, J. 2007.** Thermal analysis of less common lignocellulose fibers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 91(2): 405-408.

**Demirbas, A. 2007.** Progress and recent trends in biofuels. *Progress in energy and combustion science* 33(1): 1-18.

**Eckhoff, R. K. 2009.** Understanding dust explosions. The role of powder science and technology. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 22(1): 105-116.

**Elaieb, M.; Candelier, K.; Pétrissans, A.; Dumarçay, S.; Gerardin, P.; Pétrissans, M. 2015.** Heat treatment of Tunisian soft wood species: Effect on the durability, chemical modifications and mechanical properties. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 17 (4): 699-710.

**Fasina, O.; Littlefield, B. 2012.** TG-FTIR analysis of pecan shells thermal decomposition. *Fuel Processing Technology* 102: 61-66.

**Fateh, T.; Rogaume, T.; Luche, J.; Richard, F.; Jabouille, F. 2013.** Kinetic and mechanism of the thermal degradation of a plywood by using thermogravimetry and Fourier-transformed infrared spectroscopy analysis in nitrogen and air atmosphere. *Fire Safety Journal* 58: 25-37.

**Ferdous, D.; Dalai, A. K.; Bej, S. K.; Thring, R. W. 2002.** Pyrolysis of lignins: experimental and kinetics studies. *Energy & Fuels* 16(6): 1405-1412.

**Fisher, T.; Hajaligol, M.; Waymack, B.; Kellogg, D. 2002.** Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62(2): 331-349.

**Font, R.; Conesa, J. A.; Moltó, J.; Muñoz, M. 2009.** Kinetics of pyrolysis and combustion of pine needles and cones. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85(1): 276-286.

**García-Maraver, A.; Salvachúa, D.; Martínez, M. J.; Díaz, L. F.; Zamorano, M. 2013.** Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. *Waste Management* 33(11): 2245-2249.

**Gaur, S.; Reed, T. B. 1995.** *An atlas of thermal data for biomass and other fuels*. No. NREL/TP-433-7965. National Renewable Energy Lab., Golden, CO (United States).

**Gröndahl, M.; Teleman, A.; Gatenholm, P. 2003.** Effect of acetylation on the material properties of glucuronoxylan from aspen wood. *Carbohydrate Polymers* 52(4): 359-366.

**Gronli, M. G.; Várhegyi, G.; Di Blasi, C. 2002.** Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41(17): 4201-4208.

**Hehar, G.; Fasina, O.; Adhikari, S.; Fulton, J. 2014.** Ignition and volatilization behavior of dust from loblolly pine wood. *Fuel Processing Technology* 127: 117-123.

**Ibáñez, C.; Mantero, C.; Silva, L.; Rabinovich, M.; Escudero, R.; Franco, J. 2012.** Preservación de madera tratada con Zn y Mn y efectividad de tratamiento antilixiviante con bórax. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 14(2): 165-174.

**Kastanaki, E.; Vamvuka, D.; Grammelis, P.; Kakaras, E. 2002.** Thermogravimetric studies of the behavior of lignite-biomass blends during devolatilization. *Fuel Processing Technology* 77: 159-166.

**Kim, H. S.; Kim, S.; Kim, H. J.; Yang, H. S. 2006.** Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. *Thermochimica Acta* 451(1): 181-188.

**Kim, S. S.; Kim, J.; Park, Y. H.; Park, Y. K. 2010.** Pyrolysis kinetics and decomposition characteristics of pine trees. *Bioresource Technology* 101(24): 9797-9802.

**Kim, S. S.; Shenoy, A.; Agblevor, F. A. 2014.** Thermogravimetric and kinetic study of Pinyon pine in the various gases. *Bioresource Technology* 156: 297-302.

**Koufopoulos, C. A.; Lucchesi, A.; Maschio, G. 1989.** Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 67(1): 75-84.

**Lira, S.; Sáez, C.; Rodríguez, L.; Herrera, L.; Herrera, R. 2016.** CO<sub>2</sub> adsorption on agricultural biomass combustion ashes. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 18(4): 607-616.

**Lisperguer, J.; Bustos, X.; Saravia, Y.; Escobar, C.; Venegas, H. 2013.** Effects of the characteristics of wood flour on the physico-mechanical and thermal properties of recycled polypropylene. *Maderas: Ciencia y Tecnología* 15(3): 321-336.

**Liu, N. A.; Fan, W.; Dobashi, R.; Huang, L. 2002.** Kinetic modeling of thermal decomposition of natural cellulosic materials in air atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 63(2): 303-325.

**Lundqvist, J.; Jacobs, A.; Palm, M.; Zacchi, G.; Dahlman, O.; Stålbrand, H. 2003.** Characterization of galactoglucomannan extracted from spruce (*Picea abies*) by heat-fractionation at different conditions. *Carbohydrate Polymers* 51(2): 203-211.

**Maiti, S.; Purakayastha, S.; Ghosh, B. 2007.** Thermal characterization of mustard straw and stalk in nitrogen at different heating rates. *Fuel* 86(10): 1513-1518.

**Mani, T.; Murugan, P.; Abedi, J.; Mahinpey, N. 2010.** Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics. *Chemical Engineering Research and Design* 88(8): 952-958.

**Mante, O. D.; Agblevor, F. A.; Oyama, S. T.; McClung, R. 2012.** The influence of recycling non-condensable gases in the fractional catalytic pyrolysis of biomass. *Bioresource Technology* 111: 482-490.

**Márquez-Montesino, F.; Alcántara, T. C.; Rodríguez-Mirasol, J.; Rodríguez-Jiménez, J. J.; Martínez-Trinidad, T.; de la Rosa, A. B.; Ávalos-Rodríguez, M. A. 2001.** Estudio del potencial energético de biomasa *Pinus caribaea* Morelet var. *Caribaea* (Pc) y *Pinus tropicalis* Morelet (Pt); *Eucalyptus saligna* Smith (Es), *Eucalyptus citriodora* Hook (Ec) y *Eucalytus pellita* F. Muell (Ep); de la provincia de Pinar del Río. *Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente* 7(1): 83-89.

**Martínez, M. P.; Santianes, M. C.; Crespí, S. N.; Jiménez, J. C. 2008.** Utilización de biogás en pilas de combustible. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. 2-68.

**Melgar, A.; Borge, D.; Pérez, J. F. 2008.** Estudio cinético del proceso de devolatilización de biomasa lignocelulósica mediante análisis termogravimétrico para tamaños de partícula de 2 a 19 mm. *Dyna* 75(155): 123-131.

**Mészáros, E.; Várhegyi, G.; Jakab, E.; Marosvölgyi, B. 2004.** Thermogravimetric and reaction kinetic analysis of biomass samples from an energy plantation. *Energy & Fuels* 18(2): 497-507.

**Miranda, I.; Mirra, I.; Gominho, J.; Pereira, H. 2017.** Fractioning of bark of *Pinus pinea* by milling and chemical characterization of the different fractions. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 19(2): 185-194.

**Montoya A. J. I. 2013.** Pirólisis rápida de Biomasa. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.

**Müller-Hagedorn, M.; Bockhorn, H.; Krebs, L.; Müller, U. 2003.** A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 68: 231-249.

**Muñoz, M. A.; Castiblanco, E. A.; Cortés, F. B. 2015.** Determinación de parámetros cinéticos para la pirólisis rápida de aserrín de pino pátula. *Boletín del Grupo Español del Carbón* (38): 9-11.

**Niu, H.; Liu, N. 2015.** Thermal decomposition of pine branch: Unified kinetic model on pyrolytic reactions in pyrolysis and combustion. *Fuel* 160: 339-345.

**Ohtani, Y.; Mazumder, B. B.; Sameshima, K. 2001.** Influence of the chemical composition of kenaf bast and core on the alkaline pulping response. *Journal of Wood Science* 47(1): 30-35.

**Órfao, 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.

**Órfão, J. J. M.; Figueiredo, J. L. 2001.** A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. *Thermochimica Acta* 380(1): 67-78.

**Park, H. J.; Dong, J. I.; Jeon, J. K.; Park, Y. K.; Yoo, K. S.; Kim, S. S.; Kim, J.; Kim, S. 2008.** Effects of the operating parameters on the production of bio-oil in the fast pyrolysis of Japanese larch. *Chemical Engineering Journal* 143(1): 124-132.

**Park, H. J.; Heo, H. S.; Park, Y. K.; Yim, J. H.; Jeon, J. K.; Park, J.; Ryu Ch., Kim, S. S. 2010.** Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: effects of reaction conditions and metal



oxide catalysts. *Bioresource Technology* 101(1): S83-S85.

**Park, Y. H.; Kim, J.; Kim, S. S.; Park, Y. K. 2009.** Pyrolysis characteristics and kinetics of oak trees using thermogravimetric analyzer and micro-tubing reactor. *Bioresource Technology* 100(1): 400-405.

**Perlack, R. D.; Eaton, L. M.; Turhollow Jr, A. F.; Langholtz, M. H.; Brandt, C. C.; Downing, M. E.; Nelson, R. G. 2011.** US billion-ton update: biomass supply for a bioenergy and bioproducts industry. Iowa State University.

**Pétrissans, A.; Younsi, R.; Chaouch, M.; Gérardin, P.; Pétrissans, M. 2014.** Wood thermodegradation: experimental analysis and modeling of mass loss kinetics. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 16(2): 133-148.

**Poletto, M.; Dettenborn, J.; Pistor, V.; Zeni, M.; Zattera, A. J. 2010.** Materials produced from plant biomass: Part I: evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. *Materials Research* 13(3): 375-379.

**Poletto, M.; Zattera, A. J.; Santana, R. M. 2012.** Thermal decomposition of wood: kinetics and degradation mechanisms. *Bioresource Technology* 126: 7-12.

**Poletto, M. 2016.** Effect of extractive content on the thermal stability of two wood species from Brazil. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 18(3): 435-442.

**Pottmaier, D.; Costa, M.; Oliveira, A. A. M.; Snape, C. 2015.** The Profiles of Mass and Heat Transfer during Pinewood Conversion. *Energy Procedia* 66: 285-288.

**Ramírez, Á.; García-Torrent, J.; Tascón, A. 2010.** Experimental determination of self-heating and self-ignition risks associated with the dusts of agricultural materials commonly stored in silos. *Journal of Hazardous Materials* 175(1): 920-927.

**Ramos-Carmona, S.; Pérez, J. F.; Pelaez-Samaniego, M. R.; Barrera, R.; Garcia-Perez, M. 2017.** Effect of torrefaction temperature on properties of *Patula pine*. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 19(1): 39-50.

**Saravama, S.; Babu, B. 2006.** Kinetic Parameter estimation of gelatin waste by termogravimetry. In *National Conference on Enviromental Conservation* (NEC-2006).

**Sbirrazzuoli, N. 2013.** Determination of pre-exponential factors and of the mathematical functions  $f(\alpha)$  or  $G(\alpha)$  that describe the reaction mechanism in a model-free way. *Thermochimica Acta* 564: 59-69.

**Shebani, A. N.; Van Reenen, A. J.; Meincken, M. 2008.** The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. *Thermochimica Acta* 471(1): 43-50.

**Soto, N. A.; Machado, W. R.; López, D. L. 2010.** Determinación de los parámetros cinéticos en la pirólisis del pino ciprés. *Química Nova* 33(7): 1500-1505.

**Stelte, W.; Holm, J.K.; Sanadi, A.R.; Barsberg, S.; Ahrenfeldt, J.; Henriken, U.B. 2011.** A study of bonding and failure mechanisms in fuel pellets from different biomass resources. *Biomass Bioenergy* 35 (2): 910-918.

**Stelte, W.; Sanadi, A. R. 2009.** Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. *Industrial & engineering chemistry research* 48(24): 11211-11219.

**Stenseng, M.; Jensen, A.; Dam-Johansen, K. 2001.** Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 58: 765-780.

**Tihay, V.; Gillard, P. 2011.** Comparison of several kinetic approaches to evaluate the pyrolysis of three Mediterranean forest fuels. *International Journal of Wildland Fire* 20(3): 407-417.

**Torres, A.; I. De Marco; B. M. Caballero; M. F. Laresgoiti; J. A. Legarreta; M. A. Cabrero; A. Gonzales; M. J. Chomon; Gondra, K. 2000.** Recycling by pyrolysis of thermoset composites: Characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained. *Fuel* 79(8): 897-902.

**Toscano, G.; Duca, D.; Rossini, G.; Mengarelli, C.; Pizzi, A. 2015.** Identification of different woody biomass for energy purpose by means of soft independent modeling of class analogy applied to thermogravimetric analysis. *Energy* 83: 351-357.

**Tsai, W. T.; Lee, M. K.; Chang, Y. M. 2007.** Fast pyrolysis of rice husk: Product yields and compositions. *Bioresource Technology* 98(1): 22-28.

**Tufan, M.; Akbas, S.; Aslan, M. 2016.** Decay resistance, thermal degradation, tensile and flexural properties of sisal carbon hybrid composites. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 18(4): 599-606.

**Tumuluru, J. S.; Sokhansanj, S.; Hess, J. R.; Wright, C. T.; Boardman, R. D. 2011.** A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Industrial Biotechnology* 7(5): 384-401.

**Uner, I. H.; Deveci, I.; Baysal, E.; Turkoglu, T.; Toker, H.; Peker, H. 2016.** Thermal analysis of Oriental beech wood treated with some borates as fire retardants. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 18(2), 293-304.

**Vamvuka, D.; Kakaras, E.; Kastanaki, E.; Grammelis, P. 2003.** Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite. *Fuel* 82(15): 1949-1960.

**Wang, G.; Li, W.; Li, B.; Chen, H. 2008.** TG study on pyrolysis of biomass and its three components under syngas. *Fuel* 87(4): 552-558.

**William, H.; Saul, A.; William, T.; Brian, P. 1992.** Numerical Recipes in C: The art of scientific computing, Cambridge University: Cambridge.

**Wongsiriamnuay, T.; Tippayawong, N. 2010.** Thermogravimetric analysis of giant sensitive plants under air atmosphere. *Bioresource Technology* 101(23): 9314-9320.

**Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, H.; Zheng, C. 2007.** Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86(12): 1781-1788.

**Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Zheng, C.; Lee, D. H.; Liang, D. T. 2006.** In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy & Fuels* 20(1): 388-393.

**Yao, F.; Wu, Q.; Lei, Y.; Guo, W.; Xu, Y. 2008.** Thermal decomposition kinetics of natural fibers: activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polymer Degradation and Stability* 93(1): 90-98.

**Zhang, X.; Xu, M.; Sun, R.; Sun, L. 2006.** Study on biomass pyrolysis kinetics. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 128(3): 493-496.

**Zheng, G.; Koziński, J. A. 2000.** Thermal events occurring during the combustion of biomass residue. *Fuel* 79(2): 181-192.

**Zickler, G. A.; Wagermaier, W.; Funari, S. S.; Burghammer, M.; Paris, O. 2007.** In situ X-ray diffraction investigation of thermal decomposition of wood cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80(1): 134-140.