



UNIVERSIDAD MICHOCANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

INGENIERÍA EN ENERGÍA Y SUSTENTABILIDAD



TESIS

**Análisis cinético de la descomposición térmica  
de *Sargassum spp* como fuente renovable de energía**

Que para obtener el título de:  
INGENIERO EN ENERGÍA Y SUSTENTABILIDAD

Presenta:

Lizbeth Socorro Gasca Ferreyra

Director: Dr. José Juan Alvarado Flores

Morelia, Michoacán, México, noviembre de 2022

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer primeramente a Dios por darme la oportunidad de vivir y poder terminar esta gran etapa de mi vida con este grandioso proyecto.

A mis queridos papás María Ferreyra Gutiérrez y Lázaro Gasca Corona por guiarme y enseñarme valores para seguir adelante a pesar de las dificultades, siempre alentándome a cumplir mis metas, además de proporcionarme incondicionalmente siempre su amor y comprensión en cada paso que di desde que nací.

A mis hermanos, Lázaro Gasca Ferreyra e Iván Gasca Ferreyra que confiaron en mis capacidades y como mis padres nunca me dejaron sola y siempre me dieron ánimos de la mejor forma para seguir adelante.

A mi esposo Antonio Téllez por su gran amor, apoyo y comprensión en cada una de mis actividades, así como estar siempre a mi lado acompañándome en mis hazañas diarias, dándome consejos para mejorar en cada actividad.

Agradezco también a mis abuelos paternos: Ma. Socorro Corona Victoria y Lázaro Gasca Flores como a mis abuelos maternos María Inés Gutiérrez Medrano y Jesús Ferreyra Patiño por sus sabios consejos de vida para continuar con firmeza en mi vida. También a mis tíos especialmente a Enrique Ferreyra Gutiérrez y Raúl Ferreyra Gutiérrez por sus palabras de aliento cada vez que los veía como sus consejos de vida.

A mis amigos que me apoyaron y acompañaron en esta etapa de mi vida dejando también muchos lindos recuerdos y aprendizajes, Kiana Pamela Sánchez, Ma. Fernanda Marines, Héctor Hugo Hernández. A mis compañeros de carrera que me enseñaron un mundo con diversas opiniones, creatividad e ideales.

Al Dr. José Juan Alvarado Flores, que, como director de tesis, me ha orientado y apoyado a cumplir esta meta, y me ha servido de ejemplo por su lealtad, honestidad, fortaleza, y dedicación que demuestra todos los días, además de siempre tener la oportunidad de tener una mente abierta a nuevos conocimientos.

## **DEDICATORIA**

Con gran emoción y mucho cariño, dedico esta tesis a:

Dios quien ha sido mi todo en el camino que he seguido hasta ahora y sé que por siempre estará conmigo, mi gran amigo y padre que me levantó en cada una de mis caídas y me animó a continuar con mi cruz. Me enseña a mejorar en mi persona y ayudar a mis semejantes de corazón, con un amor hermoso y especial que no existe en el mundo.

A mis papás (mis dones), los mejores padres de universo, quienes con su amor, paciencia y esfuerzo me han permitido llegar a cumplir hoy un sueño más, inculcando en mí el ejemplo de esfuerzo y valentía para salir adelante haciéndome independiente y darme las herramientas necesarias cumplir cada reto que se me presenta, siempre con el amor de Dios.

A mis hermanos Lázaro Gasca Ferreyra e Iván Gasca Ferreyra por su cariño y apoyo incondicional, además de animarme siempre de forma divertida durante todo este proceso.

A mis grandes amigas Kiana-senpai y Fer-chan que sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento, alegrías y tristezas conmigo, y pese a la distancia me siguen brindando su apoyo y amistad.

A todos mis profesores que me llenaron de muchos conocimientos a lo largo de mis estudios hasta la actualidad y muchos como amigos me siguen alentando a continuar a más grandes hazañas.

Por último, a todos mis familiares que siempre me animaron a cumplir mis sueños y alcanzar grandes estándares de vida con esfuerzo y dedicación.

# CONTENIDO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>IV</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VIII</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
<b>2. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>3</b>
2.1. <i>Energías renovables y el potencial energético del sargazo .....</i>	3
2.2. <i>Caracterización fisiológica del sargazo .....</i>	4
2.2.1. <i>Organización celular .....</i>	4
2.2.2. <i>Ambientes.....</i>	4
2.2.3. <i>Nutrición .....</i>	5
2.2.4. <i>Crecimiento .....</i>	5
2.2.5. <i>Clasificación de macroalgas .....</i>	8
2.2.6. <i>Sargazo en México y en el mundo .....</i>	10
2.2.7. <i>Sargassum spp.....</i>	12
2.3. <i>Propiedades físico-químicas de la biomasa.....</i>	14
2.3.1. <i>Análisis proximal .....</i>	14
2.3.2. <i>Microanálisis de cenizas .....</i>	16
2.3.3. <i>Análisis elemental.....</i>	16
2.3.4. <i>Poder calorífico.....</i>	18
2.4. <i>La pirólisis como proceso térmico .....</i>	19
2.4.1. <i>Efecto de los parámetros de pirólisis en la distribución del producto .....</i>	21
2.4.2. <i>Tipos de pirólisis para microalgas .....</i>	22
2.5. <i>Análisis termogravimétrico (TGA-DTG) .....</i>	24
2.5.1. <i>Principio de análisis termogravimétrico (TGA).....</i>	24
2.6. <i>Cinética de procesos termogravimétricos .....</i>	25
2.7. <i>Métodos cinéticos para el estudio de la degradación térmica de biomasa .....</i>	28
2.7.1. <i>Método Friedman.....</i>	28
2.7.2. <i>Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO) .....</i>	29
2.7.3. <i>Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).....</i>	30
2.7.4. <i>Método Starink.....</i>	31
2.7.5. <i>Método Popescu.....</i>	31
2.7.6. <i>Método Kissinger.....</i>	32

2.8.	<i>Termodinámica en procesos termogravimétricos</i> .....	33
2.8.1.	<i>Entalpía (<math>\Delta H</math>)</i> .....	33
2.8.2.	<i>Energía libre de Gibbs (<math>\Delta G</math>)</i> .....	34
2.8.3.	<i>Entropía (<math>\Delta S</math>)</i> .....	34
2.9.	<i>Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	35
2.9.1.	<i>Funcionamiento del FTIR</i> .....	36
<b>3.</b>	<b>ANTECEDENTES</b> .....	<b>39</b>
<b>4.</b>	<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>41</b>
<b>5.</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>42</b>
5.1.	<i>Objetivo general</i> .....	42
5.2.	<i>Objetivos específicos</i> .....	42
<b>6.</b>	<b>METODOLOGÍA</b> .....	<b>42</b>
6.1.	<i>Colecta y preparación del material de estudio</i> .....	42
6.2.	<i>Propiedades fisicoquímicas del sargazo</i> .....	43
6.2.1.	<i>Análisis proximal</i> .....	43
6.2.2.	<i>Microanálisis de cenizas</i> .....	43
6.2.3.	<i>Análisis elemental</i> .....	43
6.2.4.	<i>Poder calorífico</i> .....	43
6.3.	<i>Análisis termogravimétrico (TGA) y su derivada (DTG)</i> .....	43
6.4.	<i>Métodos y parámetros para el análisis cinético de la pirólisis de <i>Sargassum spp.</i></i> .....	45
6.5.	<i>Parámetros termodinámicos (<math>\Delta H</math>, <math>\Delta G</math> y <math>\Delta S</math>)</i> .....	48
6.6.	<i>Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)</i> .....	49
<b>7.</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>49</b>
7.1.	<i>Propiedades físico-químicas del sargazo</i> .....	49
7.1.1.	<i>Análisis proximal</i> .....	51
7.1.2.	<i>Análisis elemental</i> .....	52
7.1.3.	<i>Microanálisis de cenizas</i> .....	52
7.1.4.	<i>Poder calorífico</i> .....	52
7.2.	<i>Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimétrico diferencial (DTG)</i> .....	52
7.3.	<i>Análisis cinético de la pirólisis del sargazo</i> .....	56
7.3.1.	<i>Energía de activación (<math>E_a</math>) y coeficiente de correlación (<math>R^2</math>)</i> .....	56
7.3.2.	<i>Factor pre-exponencial (A)</i> .....	59
7.4.	<i>Análisis termodinámico del sargazo</i> .....	68

7.4.1.	Variación de entalpía ( $\Delta H$ ) .....	72
7.4.2.	Variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ).....	73
7.4.3.	Variación de entropía ( $\Delta S$ ).....	74
7.5.	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) .....	75
<b>8.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>78</b>
<b>9.</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>81</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> a) Célula eucariota, b) célula procariota.....	4
<b>Figura 2.</b> Comienzo del arribamiento del sargazo en diferentes partes del mundo .....	11
<b>Figura 3.</b> Esquema de un ejemplar de <i>Sargassum</i> spp. mostrando sus diferentes estructuras morfológicas.....	13
<b>Figura 4.</b> Proceso de planta con recirculación de pirólisis de biomasa.....	20
<b>Figura 5.</b> Productos generados tras la pirólisis de biomasa.....	21
<b>Figura 6.</b> Un esquema de los métodos de pirólisis de microalgas y los rendimientos de bioaceite y biocarbón .....	23
<b>Figura 7.</b> Curvas termogravimétricas y termogravimétricas diferenciales para <i>Sargassum</i> sp. a tasas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min.....	24
<b>Figura 8.</b> Funcionamiento de un espectrómetro FTIR .....	37
<b>Figura 9.</b> Caracteres de la composición de un gráfico de un espectro de infrarrojo por la transformada de Fourier .....	38
<b>Figura 10.</b> Espectros FTIR del alginato de sodio del <i>Sargassum</i> spp.....	39
<b>Figura 11.</b> a) Equipo analizador TGA-DTG; b) Analizador termogravimétrico PerkinElmer STA 6000; c) Crisol para colocado de la muestra; Tanques de oxígeno y nitrógeno.....	45
<b>Figura 12.</b> Curva termogravimétrica (TGA) y Termogravimétrica Diferencial (DTG) del <i>Sargassum</i> Spp., de 10-40°C/min en nitrógeno. a) Curva TGA; b) Curva DTG.....	55
<b>Figura 13.</b> Curva del modelo cinético de <b>Friedman</b> para la determinación de $E_a$ , A y $R^2$ de <i>Sargassum</i> spp.....	61
<b>Figura 14.</b> Curva del modelo cinético propuesto por <b>Flynn Wall Ozawa</b> para la determinación de $E_a$ , A y $R^2$ de <i>Sargassum</i> spp.....	62
<b>Figura 15.</b> Curva del modelo cinético propuesto por <b>Kissinger Akahira Sunose</b> para la determinación de $E_a$ , A y $R^2$ de <i>Sargassum</i> spp.....	63
<b>Figura 16.</b> Curva del modelo cinético propuesto por <b>Starink</b> para la determinación de $E_a$ , A y $R^2$ de <i>Sargassum</i> spp.....	65
<b>Figura 17.</b> Curva del modelo cinético propuesto por <b>Popescu</b> para la determinación de $E_a$ , A y $R^2$ de <i>Sargassum</i> spp.....	66
<b>Figura 18.</b> Curva del modelo cinético propuesto por <b>Kissinger</b> para la determinación de $E_a$ , A y $R^2$ de <i>Sargassum</i> spp.....	67
<b>Figura 19.</b> Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) de <i>Sargassum</i> spp. 76	

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Concentraciones de nutrientes en algas .....	6
<b>Tabla 2.</b> Ejemplo de resultados de análisis proximal de la muestra BGAB .....	14
<b>Tabla 3.</b> Comparación de resultados de análisis proximal de biomasa de distintas algas y algunas otras muestras de biomasa .....	15
<b>Tabla 4.</b> Datos obtenidos del análisis elemental de una muestra de biomasa de <i>Sargassum sp</i> .....	16
<b>Tabla 5.</b> Contenido elemental de dos algas pardas y el alginato de sodio .....	17
<b>Tabla 6.</b> Ejemplo de análisis bioquímico de muestra de biomasa de algas verdeazuladas. 18	
<b>Tabla 7.</b> Poder calorífico de biomasa de distintas algas .....	19
<b>Tabla 8.</b> Modelos matemáticos para la determinación de los parámetros cinéticos de <i>Sargassum spp</i> .....	46
<b>Tabla 9.</b> Expresiones matemáticas para la determinación del factor pre-exponencial (A) .48	
<b>Tabla 10.</b> Ecuaciones generales para el análisis termodinámico.....	49
<b>Tabla 11.</b> Propiedades fisicoquímicas de <i>Sargassum spp</i> . .....	50
<b>Tabla 12.</b> Valor de la energía de activación, $E_a$ , coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y factor pre-exponencial, A por el método de <b>Friedman</b> a diferentes velocidades de calentamiento (10-40°C/min).....	61
<b>Tabla 13.</b> Valor de energía de activación, $E_a$ , coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y factor pre-exponencial, A por método <b>FWO</b> a diferentes velocidades de calentamiento (10-40°C/min). .....	62
<b>Tabla 14.</b> Valor de energía de activación, $E_a$ , coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y factor pre-exponencial, A por método <b>KAS</b> a diferentes velocidades de calentamiento (10-40°C/min) .....	63
<b>Tabla 15.</b> Valor de energía de activación, $E_a$ , coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y factor pre-exponencial, A por método <b>Starink</b> a diferentes velocidades de calentamiento (10-40°C/min) .....	65
<b>Tabla 16.</b> Valor de la energía de activación, $E_a$ , coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y factor pre-exponencial, A por el método de <b>Popescu</b> a diferentes velocidades de calentamiento (10-40°C/min).....	66
<b>Tabla 17.</b> Valor de la energía de activación, $E_a$ , coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y factor preexponencial, A por método <b>Kissinger</b> a diferentes velocidades de calentamiento (10-40°C/min) .....	67



<b>Tabla 18.</b> <i>Parámetros termodinámicos de Sargassum spp. calculado por el método Friedman a 15°C min<sup>-1</sup></i> .....	68
<b>Tabla 19.</b> <i>Parámetros termodinámicos de Sargassum spp. calculado por el método FWO a 15°C min<sup>-1</sup></i> .....	69
<b>Tabla 20.</b> <i>Parámetros termodinámicos de Sargassum spp. calculado por el método KAS a 15°C min<sup>-1</sup></i> .....	70
<b>Tabla 21.</b> <i>Parámetros termodinámicos de Sargassum spp. calculado por el método Starink a 15°C min<sup>-1</sup></i> .....	70
<b>Tabla 22.</b> <i>Parámetros termodinámicos de Sargassum spp. calculado por el método Popescu a 15°C min<sup>-1</sup></i> .....	71
<b>Tabla 23.</b> <i>Parámetros termodinámicos de Sargassum spp. calculado por el método Kissinger a 15°C min<sup>-1</sup></i> .....	71

## RESUMEN

En esta investigación se tiene como objetivo la caracterización cinética del proceso de pirólisis de la macroalga *Sargassum spp.*, comenzando con la caracterización de las propiedades físico-químicas que contiene el material mediante un análisis proximal (humedad, cenizas, material volátil y carbono fijo), microanálisis de cenizas (contenido de metales), análisis elemental (CHONS) y poder calorífico, especialmente el superior (HHV) debido a que gracias a estos datos puede saberse si el sargazo es un buen candidato para la producción de energía y/u otros productos. Enseguida se realiza un estudio termogravimétrico (TGA-DTG) que indicará gráficamente las etapas de descomposición térmica de los constituyentes primarios del sargazo, en todo el rango de tiempo y temperatura desde la ambiente hasta 1100°C en un rango de tasa de calentamiento ( $\beta$ ) de 10 – 40°C/min y 0.10 – 0.90 de conversión ( $\alpha$ ) para formular con esta información obtenida modelos matemáticos a partir de la aplicación de seis modelos cinéticos que generarán los principales parámetros cinéticos correspondientes al proceso de pirólisis: la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor pre-exponencial ( $A$ ) y coeficiente de correlación ( $R^2$ ).

Por consiguiente, se calculan las variaciones de entalpía ( $\Delta H$ ), energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y entropía ( $\Delta S$ ). Usando espectrometría infrarroja (FT-IR) se obtuvieron los grupos funcionales del sargazo.

*Palabras clave:* *Sargassum spp.*, análisis TGA – DTG, pirólisis, análisis por infrarrojo (FT – IR), modelos cinéticos no isotérmicos, análisis termodinámico

## ABSTRACT

The objective of this research is the kinetic characterization of the pyrolysis process of the macroalga *Sargassum* spp., starting with the characterization of the physical-chemical properties that the material contains through a proximal analysis (moisture, ash, volatile material and fixed carbon), ash microanalysis (metal content), elemental analysis (CHONS) and calorific value, especially the higher one (HHV) because thanks to these data it can be known if sargassum is a good candidate for energy production and/or other products Next, a thermogravimetric study (TGA-DTG) is carried out that will graphically indicate the stages of thermal detection of the primary constituents of sargassum, throughout the range of time and temperature from ambient to 1100°C in a range of heating rates ( $\beta$ ) of 10 – 40°C/min and 0.10 – 0.90 of conversion ( $\alpha$ ) to formulate with this information obtained mathematical models from the application of six models kinetics that will generate the main kinetic parameters corresponding to the pyrolysis process: the activation energy ( $E_a$ ) and the pre-exponential factor ( $A$ ) and consequence coefficient ( $R_2$ ). Therefore, the changes in enthalpy ( $\Delta H$ ), Gibbs free energy ( $\Delta G$ ) and entropy ( $\Delta S$ ) are calculated. Using infrared spectrometry (FT-IR), the functional groups of sargassum were obtained.

*Keywords:* *Sargassum* spp, TGA – DTG analysis, pyrolysis, infrared analysis (FT-IR), non-isothermal kinetic models, thermodynamic analysis

## 1. INTRODUCCIÓN

Es bien sabido que la contaminación ambiental y el cambio climático son un problema que se sigue agravando al pasar los años debido al uso indiscriminado de los combustibles fósiles. Al ser las fuentes principales para producir energía en el mundo, su agotamiento se visualiza en pocos años en el futuro, por lo que sus costos, conforme pasa el tiempo siguen en aumento. Es por ello, que se han buscado nuevas fuentes de energía alternativas que disminuyan la contaminación ambiental, el cambio climático y aumento de los precios, siendo las más destacables las fuentes renovables como son la solar, eólica, hidráulica, geotérmica, bioenergía (biomasa), entre otras; considerando estas las más importantes [1]. Ahora bien, de las cinco antes mencionadas, al comparar sus ventajas para producción de energía ya sea para un pequeño o un gran sistema, se visualiza que la mejor opción a utilizar es la derivada de la biomasa gracias a que esta puede encontrarse fácilmente de forma gratuita en todo el mundo de diversas formas, las cuales no generan un desequilibrio medioambiental como lo son productos derivados del aprovechamiento forestal como el aserrín, madera y hojas; en granjas, donde se ha reportado el uso de residuos como orines y purines; en playas como lo son las algas marinas; este último tipo de biomasa (marina en este caso), es la que produce la menor cantidad de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) al ser tratada, sin embargo, y a pesar de su enorme potencial energético, no ha sido aprovechada debido al poco interés que se le ha dado desde investigaciones hasta avances tecnológicos.

Las algas marinas pueden encontrarse en el mundo hasta 250 géneros y 2500 especies, muchas de estas, generan eutrofización (proceso de aportación en exceso de enriquecimiento de nutrientes sobre todo nitrógeno y fósforo) en lagos, ríos y playas que llegan a dañar la salud humana y animal, pero al contener propiedades como proteínas, ácidos grasos, celulosa, hemicelulosa y lignina, son excelentes para la producción de biocombustibles a partir de un buen tratamiento térmico. Este tratamiento es la pirólisis, la cual se basa en la combustión de materiales a altas temperaturas en ausencia de oxígeno para obtener productos como bioaceites, carbón o combustibles gaseosos. Hablando de biocombustibles obtenidos por este método, se sabe que el producto final es de gran

calidad y pureza en comparación con otros métodos térmicos, pues bien, para su uso en algas marinas ha tenido resultados excelentes [2].

Si bien es cierto que la pirolisis es un método económicamente accesible, también es un proceso extremadamente complejo debido a las reacciones que se presentan. En este sentido, es imperativo entender la dinámica del proceso de conversión a través de un análisis cinético y termodinámico de los diversos parámetros involucrados que cumplan con los requerimientos de eficiencia en la transferencia de masa y calor [3], esto con la finalidad de optimizar, por ejemplo, el diseño de un reactor pirolítico y, por lo tanto, el mejoramiento del producto final como bio-oil, metano, hidrógeno de forma gaseosa y carbón activado obtenidos de una forma sustentable [4].

En la presente investigación, y considerando las propiedades que le permiten ser un excelente candidato para producir bioenergía, se analiza la cinética de degradación térmica de la macroalga *Sargassum spp* (sargazo) como una de las principales que se han detectado en las costas del caribe mexicano. En este sentido y a partir de los datos obtenidos por el análisis termogravimétrico (TGA) y su derivada (DTG), se ha profundizado en un estudio de cinética a través de la aplicación de seis diferentes modelos matemáticos (Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose, Starink, Popescu y Kissinger) ampliamente utilizados. Es importante mencionar la inclusión de un análisis termodinámico para la determinación de importantes parámetros como entalpía, energía libre de Gibbs y entropía del sargazo. Otro aspecto sobresaliente de esta investigación, es la determinación de la constitución polimérica primaria del sargazo (hemicelulosa-celulosa-lignina), así como de los parámetros proximales (humedad, cenizas, material volátil y carbono fijo).

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. Energías renovables y el potencial energético del sargazo

Las fuentes de energía y su uso determinan el estado económico y crecimiento de los países en desarrollo en todo el mundo. El consumo constante de fuentes de energía fósil por su disponibilidad y accesibilidad provoca el agotamiento de las reservas naturales principalmente debido a la contaminación que conlleva su uso excesivo. Por lo tanto, la investigación mundial se orienta hacia fuentes alternas de energía. De entre las muchas fuentes de energía alternas existentes como son la solar, eólica, geotérmica, mareomotriz, entre otras, destacándose las más populares la solar y eólica por su continuo desarrollo tecnológico y uso. En particular, se ha prestado mucha atención a la biomasa pues es fácil su obtención y en gran frecuencia por su existencia en todo el mundo y sus diversos tipos además de ser respetuosa con el medio ambiente.

Pese a la existencia de diferentes tipos de biomasa ha habido investigaciones destacables con respecto a las algas, biomasa marina, por su gran composición química, especialmente abundancia de proteínas y ácidos grasos, permitiendo la producción de bioaceites con un excelente rendimiento que se usa para la generación de biocombustibles; para las algas aproximadamente por cada hectárea se producen 100, 000 L de bioaceite en comparación de biomazas vegetales tal como el ricino con un rendimiento de 1413 L/ hectárea, coco 2689 L/hectárea, palma 5950 L/ha, cártamo 779 L/ha, soja 446 L/ha, girasol 952 L/ha, jatrofa 2420–2970 L/ha y *pongamia pinnata* (conocida como karanja en India) 5500 L/ha [5]. Otras virtudes de las algas es su facilidad de crecimiento y productividad en masa ya que no necesitan transporte interno de nutrientes y agua.

En la pirólisis de algas no solo se producen bioaceites, sino también carbón, el cual es rico en contenido de minerales (cenizas) debido a la acumulación de minerales en la biomasa de algas durante su crecimiento además se obtienen gases como metano que pueden usarse para diferentes necesidades [6].

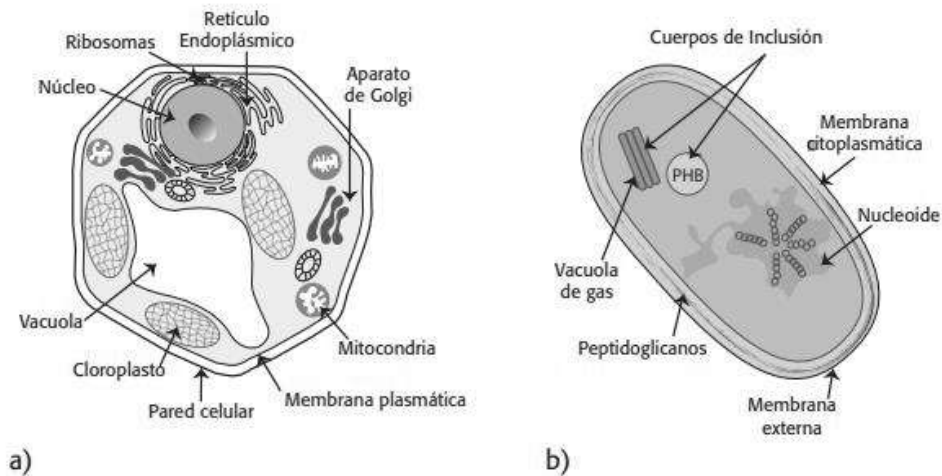
## 2.2. Caracterización fisiológica del sargazo

El sargazo es un conjunto de macroalgas marinas, del género *Sargassum*, que presentan colores pardos, negros y verdes, tienen diversas texturas (rizadas, laminadas, en estirpe) y pueden ocupar extensas superficies en una gran variedad de hábitats [7].

Pese a la controversia generada en torno a su clasificación biológica y a su estrecha relación con otros grupos como plantas, bacterias, hongos y protozoarios, las algas comparten una serie de características comunes que las mantienen como una gran agrupación artificial (polifilética) [8]. Algunas características son:

### 2.2.1. Organización celular

A excepción de las algas verdeazuladas, las algas son del tipo eucariótica (Figura 1a). En contraste las algas verdeazuladas pertenecen al orden de las procariotas (Figura 1b).



**Figura 1.** a) Célula eucariota, b) célula procariota [8].

### 2.2.2. Ambientes

Las algas habitan en ambientes acuáticos planctónicas (suspendidas en una columna de agua) o bentónicas (asociadas a un sustrato). También es posible encontrarlas, aunque con menos frecuencia, en el aire, en el suelo o en los hielos, por lo que su distribución es cosmopolita.

### 2.2.3. *Nutrición*

Las algas son organismos principalmente autótrofos (fotoautótrofos o quimioautótrofos). La fotosíntesis es su principal vía de nutrición, sin embargo, existen grupos que presentan también una forma de nutrición heterótrofa (osmotrófica, fagotrófica o saprobiótica). Algunos organismos presentan un tipo de nutrición mezclada de autotrofia y heterotrofia, la cual se denomina mixotrofia, denominando así a los organismos que la presentan como mixótrofos.

### 2.2.4. *Crecimiento*

Uno de los efectos principales del crecimiento de la especie Sargazo, es la concentración de sales presentes en el agua, ya que, a su vez, tiene relación con el aumento de la temperatura, y se conoce como elevación del punto de ebullición del agua, que es el aumento proporcional que presenta la evaporación del vapor saturado por el efecto de la acumulación de sales en el agua.

Las variaciones en salinidad que se encuentran en el océano son consecuencia del origen de las masas de agua y su proximidad a desembocadura de cursos de aguas continentales.

El proceso de fotosíntesis de las algas, logra su máxima eficiencia a una determinada concentración de sales, al igual que la respiración y el desarrollo. Alguna variación por mínima que sea y de llegar hasta su punto extremo puede causar pérdidas importantes en el funcionamiento y desarrollo de algunos procesos vitales de estas especies marinas y en la mayoría de los casos su muerte.

Un factor importante de la distribución geográfica de las plantas marinas es la temperatura. Las algas de sargazo, tienen la capacidad de tolerar un determinado intervalo de temperaturas, ya que no dependen tanto de los valores de esta, sino del tiempo de exposición al aire, el estado fisiológico del agua y las características físicas del lugar.

La temperatura controla el índice del metabolismo de la planta que alternadamente determina la cantidad de fotosíntesis que puede ocurrir. La mayoría de la actividad metabólica biológica en el océano ocurre entre 0 y 27 °C. Hay poca actividad sobre o debajo



de este rango. Las temperaturas óptimas para la productividad coinciden con 15 a 20 °C para la fotosíntesis.

En las especies de macroalgas, las condiciones de temperatura están relacionadas con las etapas de su ciclo reproductivo, por lo regular las fases no suelen presentarse en la misma estación del año en todos tipos de algas.

La radiación del sol que penetra en el océano, cambia su cantidad y también su calidad dependiendo de las temporadas del año, esto se relaciona directamente con la temperatura en el manto acuífero. Esta intensidad de la luz, se relaciona directamente con la distribución de las algas.

El agua absorbe la radiación roja e infrarroja en los primeros metros, por lo que muchas algas deben estar adaptadas a capturar esa luz, como complemento de la luz capturada con menores longitudes de onda. En las algas hay 3 clases de pigmentos encargados de capturar la luz para la fotosíntesis: clorofilas, ficobiliproteínas y carotenoides [9].

La concentración de nutrientes permite la denominación del tipo de alga. Se consideran como macronutrientes a todos aquellos nutrientes cuya concentración en el agua de mar sea mayor a 0.02 mmol/kg y como micronutrientes a todos aquellos con concentraciones promedio de  $5 \times 10^{-7}$  mmol/kg, según la Tabla 1:

**Tabla 1.**

Concentraciones de nutrientes en algas [9].

Elemento	Concentración promedio del agua de mar		Concentración en materia seca	
	(mmM/kg)	( $\mu\text{g/g}$ )	Promedio ( $\mu\text{g/g}$ )	Rango ( $\mu\text{g/g}$ )
<b>Macronutrientes</b>				
Hidrógeno	105,000	10,500	49,500	22,000-72,000
Azufre	28.5	904	19,400	4,500 – 8,200
Potasio	10.2	399	41,100	30,000 – 82,000

Calcio	10.3	413	14,300	2,000 – 360,000
Magnesio	53.2	1,293	7,300	1,900 – 66,000
Carbono	2.3	27.6	274,000	140,000 – 460,000
Nitrógeno	0.03	0.42	23,000	500 – 65,000
Fósforo	0.002	0.071	2,800	300 – 12,000
Boro	0.42	4.5	184	15 – 910
Micronutrientes				
Zinc	$6 \times 10^{-6}$	0.0004	90	2 – 680
Fierro	$1 \times 10^{-6}$	0.00006	300	90 – 1,500
Cobre	$4 \times 10^{-6}$	0.0002	15	0.6 – 80
Manganeso	$0.5 \times 10^{-6}$	0.00003	50	4 – 240

Las algas pueden utilizar estos nutrientes en sus células y usarlos de acuerdo a sus necesidades.

La importancia de algunos nutrientes para las algas se expresa a continuación [10]:

El azufre participa en la estructura de las proteínas formando parte de los aminoácidos azufrados, y en cofactores como la coenzima A, la tiamina y la biotina. El potasio es el único catión monovalente esencial para los vegetales. Actúa como activador de enzimas como la aldolasa, piruvato kinasa. Se requiere en grandes cantidades. Participa en el mecanismo regulador de la apertura y cierre de estomas.

El calcio forma parte del pectato cálcico situado en la lámina media de la pared celular contribuyendo a la rigidez de ésta. Puede actuar como agente protector contra los hidrogeniones, concentraciones salinas elevadas o contra iones potencialmente tóxicos. Termoestabilizador de las  $\alpha$ -amilasas.

El magnesio forma parte de la molécula de clorofila. Activador enzimático de la Rubisco y de casi todos los enzimas que actúan sobre sustratos fosforilados. El Manganeseo actúa como transportador de electrones entre el agua y el fotosistema II. Su deficiencia provoca una desorganización de la membrana del cloroplasto que se traduce en una inhibición del PS II. Forma parte del complejo de fotólisis del agua. El Zinc desempeña un importante papel en la ruta que lleva a la formación de AIA, la principal auxina. Se precisa como activador enzimático de la anhidrasa carbónica y la triosa fosfato deshidrogenasa. Su deficiencia se manifiesta por acúmulo de compuestos nitrogenados solubles, como aminoácidos y aminos, lo que sugiere una inhibición de la síntesis proteica y una activación de la actividad ribonucleásica.

El Hierro importante para la fotosíntesis porque sin él no podría llevarse a cabo la biosíntesis de la clorofila. Participa en reacciones redox tanto fotosintéticas como de respiración.

Se ha observado que la biomasa de los mantos flotantes puede alcanzar hasta 20 millones de toneladas de peso vivo en 8 850 km en el Atlántico. A este fenómeno de acumulación masiva de sargazo se le ha dado el nombre de Gran Cinturón de Sargazo del Atlántico [7].

#### 2.2.5. Clasificación de macroalgas

Las macroalgas o algas macroscópicas pluricelulares pertenecen al reino *Plantae* y junto a las microalgas o algas microscópicas, ya sean unicelulares o agrupadas en colonias, conforman el grupo polifacético llamado alga [8].

Las macroalgas se dividen en *Phaeophyta* (algas marrones), *Rhodophyta* (algas rojas) y *Chlorophyta* (algas verdes). Entre las cuales *Phaeophyta* son las más comunes producidas.

Las algas marrones o pardas abarcan alrededor de 2000 especies, con cerca de 250 géneros descritas. La coloración parda, de tonalidad muy variable, es debida a la presencia de ciertos pigmentos carotenoides (fucoxantinas). Son reconocidas por su crecimiento rápido y su gran tamaño. Consisten en un amplio grupo que incluyen *Laminaria*, *Pelvetia*, *Sargassum*, *Ecklonia* y *Undaria*.

Morfológicamente son muy diversas, encontrándose formas que van desde algas filamentosas de estructura sencilla hasta algas con tejidos especializados en el transporte de nutrientes dentro de la planta. Su pared celular está constituida fundamentalmente de polisacáridos sulfatados como los fucoidanos.

Las algas verdes o *Chlorophyta* agrupan alrededor de 1200 especies. Se han descrito cerca de 500 géneros y aproximadamente 8000 especies distribuidas en 4 clases: *Micromonadophyceae*, *Charophyceae*, *Ulvophyceae* y *Chlorophyceae*. Presentan como polisacárido de reserva al almidón. La pared celular de las clorofíceas, generalmente embebida en una matriz de hemicelulosa, está constituida por una estructura fibrilar de celulosa, aunque en algunos géneros pueden presentarse polímeros de xilosa (Ej. *Bryopsis*) o de manosa (Ej: *Acetabularia*) y en otros puede presentarse impregnada de carbonato de calcio (Ej: Halimeda).

Pueden además presentar desde uno a muchos cloroplastos por célula, los que a su vez tienen una gran variedad de formas (elemento importante para la clasificación de este grupo); con plastidios semejantes a cintas, estrellas, láminas, discos, etc.

Las *Rhodophyta* o algas rojas constituyen el grupo más diverso entre las algas, con alrededor de 6000 especies. Se han descrito entre 500 a 600 géneros y entre 5000 a 5500 especies distribuidas en una única clase, *Rhodophyceae*, y dos subclases, *Bangiophycidae* y *Florideophycidae*. Su color pardo-rojizo viene dado por la presencia de biliproteínas (ficoeritrina y ficocianina principalmente) que contribuyen a enmascarar el color verde de la clorofila [11].

Sus células se encuentran interconectadas en ciertos puntos como resultado de una división celular incompleta. La mayoría son multicelulares, existiendo pocos géneros unicelulares. Entre las multicelulares predominan las formas filamentosas y las parenquimatosas de aspecto foliáceo. En este grupo de algas la pared celular está constituida básicamente por dos capas, una interna y rígida, formada por microfibrillas de celulosa (en la mayoría de las algas rojas); y otra más externa, mucilaginosa, formada por polisacáridos de galactanos, como el agar o carragenano; aun cuando también es posible encontrar algunas algas rojas

que presentan depósitos de carbonato de calcio en la pared, proporcionando un aspecto rígido a estos organismos. Estos depósitos pueden estar formados de aragonita o calcita, como en el caso de las algas coralinas.

#### 2.2.6. *Sargazo en México y en el mundo*

Tan sólo en los últimos 30 años la especie humana inició una deforestación masiva de la Amazonia para transformar la selva en pastizales destinados a las actividades ganaderas; esto, aunado a la erosión y el uso masivo de agroquímicos y pesticidas que se descargan al océano transportados por los ríos Amazonas y Araguari. Los cambios en la química de los océanos, como producto de las actividades humanas, por el modelo dominante de producción y consumo de alimentos, bienes y servicios, han provocado un mayor crecimiento del sargazo, a tal magnitud que está fuera de control a escala humana.

En una zona del Atlántico conocida como mar de los Sargazos viven dos especies: *Sargassum fluitans* y *S. natans*. Su arribo a las costas del Caribe es un fenómeno periódico, registrado desde la década de 1960. No obstante, en 2011, a partir del análisis de imágenes satelitales, se observó por primera vez la presencia masiva de sargazo al este de las costas de Brasil, el cual llegó hasta Cuba, Barbados y las Antillas Menores. En 2015, se presentó otro arribazón masivo atípico, la cual tuvo impactos en el Caribe mexicano. Lo mismo ocurrió en 2018 y 2019 [7].

El "Nuevo Mar de los Sargazos", que comenzó en 2011 con una biomasa relativamente menor, ha crecido de manera más o menos sostenida hasta llegar a 20 millones de toneladas de sargazo en junio de 2018. Una forma de dimensionar esta cantidad de sargazo es comparándolo con la captura pesquera nacional, que en 2017 fue de 2.16 millones de toneladas, siendo el total cosechado de algas y sargazo de mar sólo 4,837 toneladas. Es decir, el volumen de sargazo que amenaza al turismo de playa en el mar Caribe es 10 veces (1,000%) mayor al total de la pesca y la maricultura nacional juntos [12].

En México, las costas del mar Caribe recibieron el asentamiento del sargazo de la especie *Sargassum spp.* desde mediados del 2014 hasta finales del 2015, generando una acumulación de masa de color café denominada marea de café de sargazo [21].



**Figura 2.** Comienzo del arribamiento del sargazo en diferentes partes del mundo [13].

En México, el gobierno federal y el de Quintana Roo, así como el sector empresarial, han centrado sus esfuerzos para enfrentar los arribazones de sargazo mediante incorrectas acciones de “limpieza”, consistentes en recogerlo de la playa para llevarlo a otra parte. De esta manera, el sargazo se ha estado manejando como “basura” y no como una biomasa que tiene un posible potencial de uso para obtener diversos subproductos. La importancia económica del turismo para México es innegable, pues ha generado casi 9% del producto interno bruto y 6% del total de empleos, de acuerdo con datos del Instituto Nacional de Estadística y Geografía para 2019; sin embargo, el problema del sargazo no se resuelve con “barrerlo” de la playa o levantarlo de las aguas costeras para llevarlo al otro lado de la carretera y botarlo en alguno de los basureros clandestinos en la selva de Quintana Roo. En su proceso de descomposición, estas algas producen ácido sulfhídrico y amonio, lo que en ocasiones deriva en otros contaminantes, como arsénico, metales pesados, plásticos y microplásticos. Éstos se incorporarán a la red trófica y, más temprano que tarde, las personas van a consumirlos a través de las cadenas alimenticias.

El impacto del sargazo es complejo e importante de comprender porque no sólo afecta al turismo, sino a los ecosistemas marinos y terrestres: pastos marinos, arrecifes coralinos, manglares, dunas costeras, selvas, tierras agropecuarias y acuíferos, de los cuales dependemos todas las especies. Por ejemplo, a partir de múltiples investigaciones se ha señalado que, durante el proceso de descomposición, en presencia de oxígeno, las bacterias asociadas al sargazo producen sulfatos, que no son tóxicos; en cambio, en condiciones anaeróbicas, al apilar el sargazo se produce ácido sulfhídrico, que es altamente nocivo. Por ello, hasta para “barrer” adecuadamente el sargazo es necesaria la ciencia; de lo contrario, se está “limpiando” de manera errónea y sólo se producen más daños que beneficios [7].

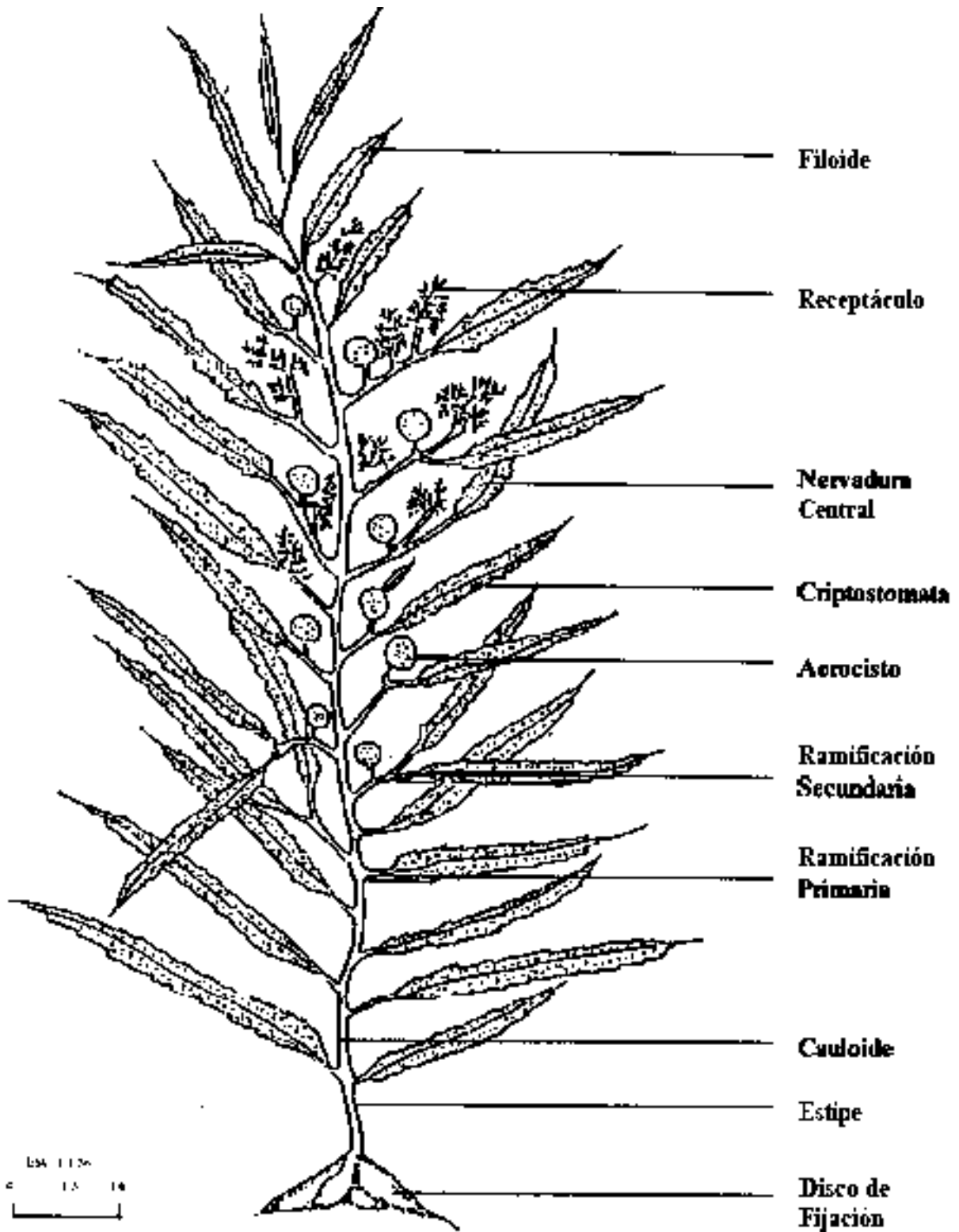
#### 2.2.7. *Sargassum spp.*

Es un organismo vegetal marino que puede alcanzar hasta 4 m de longitud, también se les conoce como algas pardas debido a que tienen un color verde opaco cuando está anclada al manto rocoso y café cuando están secas. Carecen de un sistema vascular auténtico, tiene una estructura de forma arbustiva donde el talo es el eje central y se divide en sujetador, estipe, filoides y aerocistos. El sujetador es una parte del talo cuya función es anclar al mismo en el sustrato, éste puede tener grosor de hasta 1.5 cm y su longitud es variable, se puede confundir con el estipe el cual, en este género de algas, se ramifica alternamente en la parte superior y su función es dar flexibilidad al talo.

Otras estructuras características del *Sargassum* son los filoides; conjuntos de estructuras fotosintéticas con apariencia de hojas insertas en espiral a lo largo del estipe. Los filoides carecen de nerviación central, poseen forma alargada, son aserrados y pueden medir 4 cm de longitud y 3 cm de ancho (figura 2).

En la estructura general de las algas pardas también encontramos aerocistos o estructuras vegetativas que contienen gas nitrógeno y ayudan en la flotación del alga, para el caso del *Sargassum* miden aproximadamente 3 mm de espesor y son más abundantes en la base de los filoides [14].





**Figura 3.** Esquema de un ejemplar de *Sargassum* spp. mostrando sus diferentes estructuras morfológicas [15].



## 2.3. *Propiedades físico-químicas de la biomasa*

### 2.3.1. *Análisis proximal*

Para la biomasa de algas, se trata de una revisión que comprende la obtención de los contenidos porcentuales de humedad, cenizas, material volátil y carbono fijo, de una muestra o muestras después de terminada la pirólisis y analizados los productos finales mediante normas, dispositivos especializados y/o métodos numéricos.

El carbón fijo es la masa de materia orgánica restante que queda después de que se libera el material volátil y la humedad [6]. Cuando en el proceso de pirólisis, la temperatura del proceso de degradación es muy alta, existen cambios significativos en la composición proximal debido a que disminuye la humedad, el material volátil y las cenizas, pero hay un aumento en el porcentaje de carbón fijo.

La materia volátil se refiere a los compuestos condensables y no condensables de la materia prima en proceso. En la fase no condensable (gases) se caracteriza la presencia de hidrógeno, metano y dióxido de carbono; mientras que la fase condensable (líquidos) se caracteriza por estar compuesta por alquitranes y aceites de bajo peso molecular.

Las cenizas son residuos sólidos inorgánicos generados en la degradación completa de la biomasa a altas temperaturas, están compuestas de silicatos, carbonatos, sulfatos y otros minerales. Indican la cantidad de minerales que tiene el material sólido que es sometido al proceso termoquímico (pirólisis). A medida que disminuye, se garantiza que la biomasa se convertirá eficientemente en combustible.

Un ejemplo sobre el análisis proximal de muestras de algas verdeazuladas (BGAB, siglas en inglés) provenientes del lago Dianchi, provincia de Yunnan, China, se reflejan en la tabla 1, con los datos obtenidos.

#### **Tabla 2.**

Ejemplo de resultados de análisis proximal de la muestra BGAB [16].

Análisis proximal	% en peso (base seca)
-------------------	-----------------------

Contenido de humedad	9.59
Materia volátil	70.13
Ceniza	6.14
Carbono fijo	14.14

La materia volátil encabezó la composición sobre los demás caracteres en la muestra. Al existir mayor concentración de material volátil en comparación al contenido de carbono fijo que es menor, el poder calorífico es afectado, siendo más pequeño, esto dependiendo de la temperatura durante el proceso de pirólisis. Al aumentar la temperatura, la materia volátil disminuye, el carbono aumenta, así como el poder calorífico.

Los valores proximales cambian también con respecto al tipo de alga estudiada, por su composición química y temporada de cosecha. En la tabla 2, se muestra la comparación de los resultados del análisis proximal de distintas biomásas de algas y una muestra de biomasa lignocelulósica.

**Tabla 3.**

Comparación de resultados de análisis proximal de biomasa de distintas algas y algunas otras muestras de biomasa [5].

Muestra	Material volátil (%)	Carbono fijo (%)	Ceniza (%)
Biomasa de algas ( <i>Enteromorpha compressa</i> )	59.57	20.53	19.89
<i>Chlorella vulgaris</i>	55.37	34.35	10.28
<i>Chlorococcum humicola</i>	57.57	14.68	27.75
Elote	55.12	13.38	31.50
<i>Polysiphonia elongata</i>	54.49	14.47	31.03
<i>Sargassum sp.</i>	49.08	10.30	40.61

De la tabla 2 la *Enteromorpha compressa* es una macroalga productora de carbohidratos proveniente de agua dulce del lago Nacharam en Hyderabad, India. Esta alga contiene menor contenido de material volátil comparada a las algas verdeazuladas de la tabla 1, sin embargo, *Enteromorpha compressa* posee más contenido de cenizas, lo que quiere decir que está compuesta por más minerales.

También de la tabla 2, es evidente que el contenido de carbón fijo de la biomasa lignocelulósica (elote) es superior al de la biomasa marina.

### 2.3.2. Microanálisis de cenizas

Se trata de un análisis cuantitativo de cantidades muy pequeñas de las cenizas obtenidas de la pirólisis de algas.

El bajo contenido de cenizas es importante porque un alto contenido de cenizas puede causar agregación en los procesos y generar tasas de transferencia de calor ineficientes [6].

### 2.3.3. Análisis elemental

Detectan características importantes de la biomasa, ya que muestran, exactamente los elementos atómicos que contienen, comúnmente se trata del carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre (CHONS). Es importante determinar su contenido para equilibrar las ecuaciones y modelos químicos que ayudan a predecir los productos que resultan de una reacción química. Los análisis elementales se realizan con métodos de oxidación, descomposición y reducción. La tabla 3 considera los resultados obtenidos en un estudio del análisis de la biomasa de *Sargassum sp* para único análisis elemental y la tabla 4 muestra el ejemplo de comparación del análisis elemental de dos especies de algas pardas y su principal componente, el alginato de sodio.

#### Tabla 4.

Datos obtenidos del análisis elemental de una muestra de biomasa de *Sargassum sp* [1].

Elemento (%)				
C	H	O	N	S

26.70	4.23	67.53	1.35	0.19
-------	------	-------	------	------

**Tabla 5.**

Contenido elemental de dos algas pardas y el alginato de sodio [17].

Composición del elemento (% en peso)	<i>Laminaria japónica</i>	<i>Sargassum pallidum</i>	Alginato de sodio
Carbono (C)	21.55 ± 0.19 %	22.64 ± 0.22 %	
Hidrógeno (H)	5.88 ± 0.21 %	4.90 ± 0.25 %	
Nitrógeno (N)	2.18 ± 0.15 %	2.96 ± 0.23 %	
Azufre (S)	0.61 ± 0.11 %	1.42 ± 0.15 %	
Oxígeno (O)	24.68 ± 0.24 %	21.34 ± 0.31 %	

En la tabla 3 como en la tabla 4 se presentan biomásas de algas pardas o marrones, y se aprecia que el *Sargassum pallidum* contiene niveles más altos de carbono y oxígeno que *Laminaria japónica* y *Sargassum pallidum*, pero estas dos algas tienen contenidos más altos de nitrógeno, hidrógeno y azufre, sobre todo considerando el valor más alto según su tolerancia.

Teniendo en cuenta la calidad del bioaceite como combustible, se sabe que los altos contenidos de oxígeno son indeseables debido a las reacciones de oxidación que hacen que el combustible sea inestable. Algunos estudios han demostrado que el bioaceite extraído de biomasa proteica es más estable que el extraído de biomasa lignocelulósica, tiene menor contenido de oxígeno y mayor poder calorífico [18].

El ácido algínico es un copolímero derivado del 1,4-ligadob-D-manurónico (M) y a Ácidos gulurónicos (G) que contienen grupos carboxílicos en sus estructuras que definen la capacidad de adsorción de los metales [10]. Es el componente principal de las algas pardas, por lo que, sus componentes elementales no se consideran en la tabla debido a que las

algas *Laminaria japónica* y *Sargassum pallidum* ya los consideran en sus análisis contemplando al alginato de sodio en su composición total.

Además del análisis elemental y proximal, normalmente en los estudios también se presenta el análisis bioquímico que expresa los valores de proteína cruda, grasa cruda y fibra cruda, carbohidratos, entre otros datos dependiendo del estudio.

La tabla 5 define un ejemplo claro:

**Tabla 6.**

Ejemplo de análisis bioquímico de muestra de biomasa de algas verdeazuladas [10].

Biomoléculas	Composición (%)
Proteínas	59.93
Carbohidratos	5.22
Lípidos	20.19

**2.3.4. Poder calorífico**

Representa la energía en forma de calor entregada por un combustible o material cuando es sometido a un proceso de combustión completa, su valor de expresa en MJ/kg [6]. Existen dos clasificaciones de poder calorífico: el superior (HHV) y el inferior, que son como menciona su nombre el valor más alto y bajo.

En el análisis térmico de biomasa, el poder calorífico superior es el parámetro mejor considerando por dar fiabilidad de la calidad del biocombustible obtenido o el material.

Los compuestos volátiles y el carbono fijo son elementos importantes para obtener un valor alto o bajo de poder calorífico, pero todos dependen de la temperatura como se ha mencionado antes. Si ésta es alta durante la pirólisis, el material volátil disminuye, el carbón fijo aumenta debido a la desvolatilización de la biomasa, y, por tanto, el poder calorífico aumenta.

La tabla 6 describe un ejemplo de la comparación de los valores de poder calorífico superior de diversas biomásas de algas de un estudio realizado en el 2017.

**Tabla 7.**

Poder calorífico de biomasa de distintas algas [19].

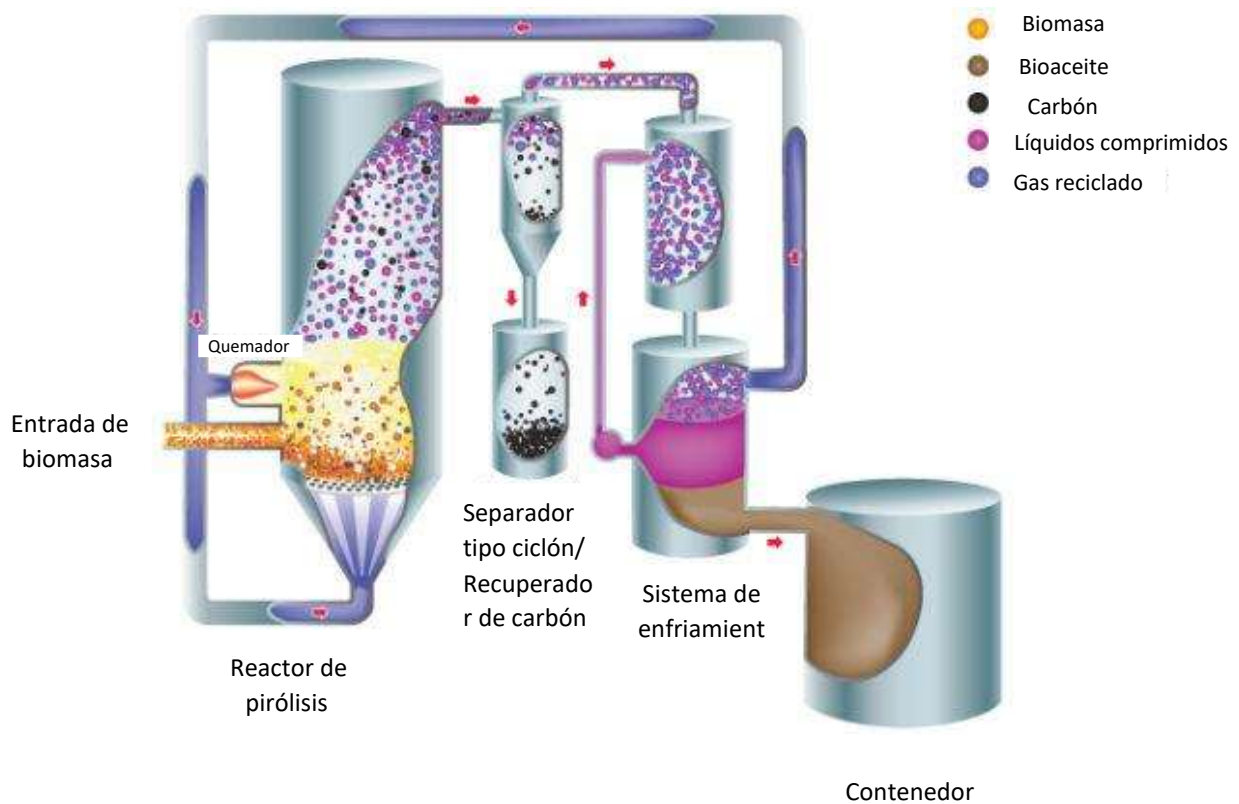
Biomasa de algas	Poder calorífico superior (HHV, MJ/Kg)
<i>Botryococcus braunii</i>	21.50
<i>Nannochloropsis sp.</i>	20.50
<i>Chlorella vulgaris</i> ESP-31	22.02
<i>Aurantiochytriu sp.</i> KRS101	22.69
<i>Nannochloropsis sp.</i>	24.01
<i>Chlamydomonas sp.</i> JSC4	17.41
<i>Chlorella sorokiniana</i> CY1	20.40
<i>Spirulina plantesis</i>	20.75
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	19.00
<i>Nannochloropsis sp.</i>	15.17
<i>Scenedesmus sp.</i>	21.10

Se clasificaron seis especies de macroalgas de las Islas Británicas siendo *Fucus vesiculosus* (Sargazo vejigoso), *Chorda filum*, *Laminaria digitata*, *Fucus serratus*, *Laminaria hyperborea* y *Macrocystis pyrifera*, siendo todas algas pardas, para producir combustible y observar su comportamiento termoquímico y las comparaciones entre ellas, donde el poder calorífico obtenido fue de 15 MJ/kg, 15.55 MJ/kg, 17.60 MJ/kg, 16.66 MJ, 16.54 MJ/kg y 16 MJ/kg respectivamente.

2.4. *La pirólisis como proceso térmico*

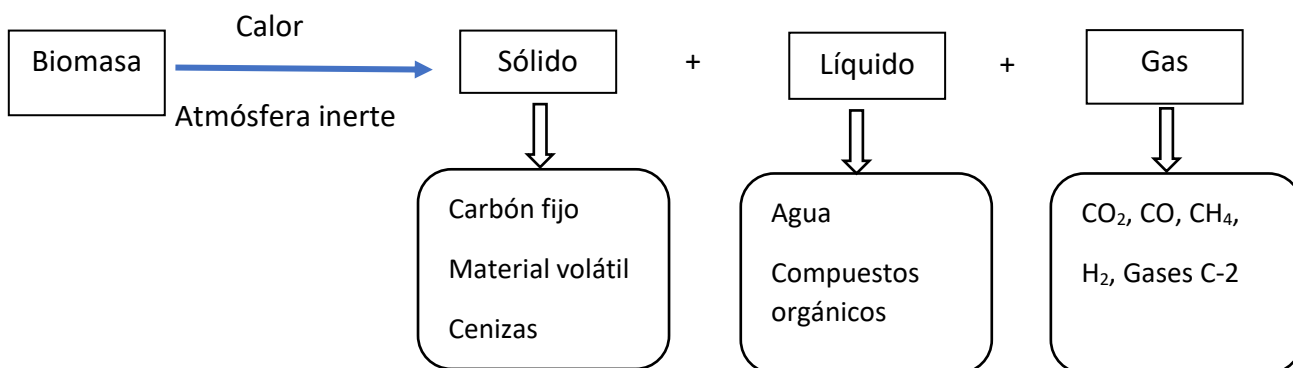
Es un proceso termoquímico donde el material se lleva a altas temperaturas en ausencia de oxígeno [20].

La figura 2 expresa el proceso básico de la pirólisis de biomasa, se observa la entrada de la biomasa al reactor. De este proceso se obtienen distintos productos que se extraen en el separador tipo ciclón para obtener carbón, después los gases entran en una fase de compresión para obtener una fase líquida. Finalmente, parte del gas se recircula para utilizarlo dentro del reactor [21].



**Figura 4.** Proceso de planta con recirculación de pirólisis de biomasa [19]

Durante este proceso de calentamiento la materia sufre cambios químicos y físicos, dando lugar finalmente a una serie de hidrocarburos líquidos, gases combustibles y un residuo sólido carbonoso, denominado char. La figura 3 muestra los componentes producidos en la pirólisis de biomasa.



**Figura 5.** Productos generados tras la pirólisis de biomasa [Elaboración propia].

La fracción gaseosa puede estar formada por combustibles gaseosos como metano y otros hidrocarburos, aunque también puede estar formada por vapores condensables que al ser enfriados forman aceites o alquitranes denominados tar.

#### 2.4.1. Efecto de los parámetros de pirólisis en la distribución del producto

Existen tres parámetros esenciales que determinan el rendimiento del producto de la pirólisis [10] y se describen a continuación:

##### a) Temperatura

El papel básico de la temperatura es proporcionar el calor de descomposición necesario para fragmentar los enlaces de biomasa. Las modificaciones en la composición de los productos miden la capacidad de la temperatura para descomponer la biomasa.

##### b) Tamaño de partícula

Al aumentar el tamaño de partícula de la muestra, el rendimiento del bioaceite líquido disminuye drásticamente, así como también disminuye el rendimiento del gas, debido a la tasa de calentamiento de la partícula. Es decir, hay un aumento en la distancia de resistencia



al calor desde la superficie de la partícula de biomasa hasta su centro. Esto dificulta la rápida transferencia de calor del material caliente a la biomasa fría y la reacción de pirólisis no se completa ahí perfectamente.

Las tasas de calentamiento más bajas durante la pirólisis aumentan el rendimiento del carbón, y, por lo tanto, liberan menos vapores.

La pérdida de producción de bioaceite también puede atribuirse al impedimento estérico dentro de la partícula, por ello, a un tiempo de residencia mucho mayor para los alquitranes producidos, que pueden reaccionar aún más. Entonces el tamaño de partícula más pequeño es mejor sin considerar el costo de molienda.

#### *c) Caudal de nitrógeno*

El tiempo de residencia de los vapores de pirólisis es un factor muy importante que determina la oportunidad de reacciones secundarias del alquitrán, lo que afecta los rendimientos de gas y biopetróleo.

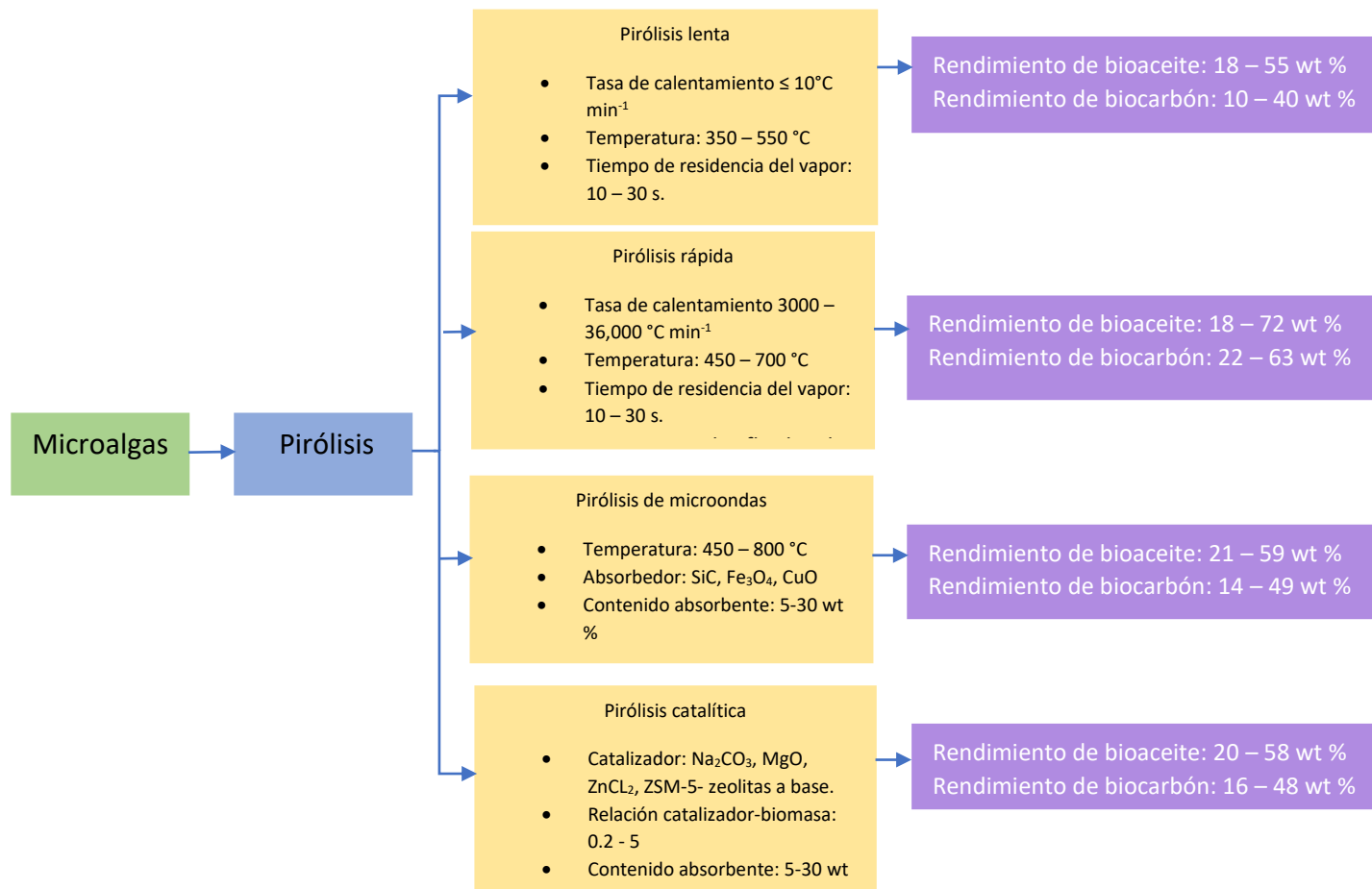
Para una temperatura y un volumen de reactor fijos, el tiempo de residencia está determinado principalmente por el caudal de gas de barrido en el sistema.

La interacción de los vapores de pirólisis que escapan del entorno sólido circundante provoca reacciones exotérmicas secundarias que conducen a la formación de carbón.

El uso de gases inertes (N<sub>2</sub>) es una práctica común para la purga rápida de vapores calientes de pirólisis [17].

#### *2.4.2. Tipos de pirólisis para microalgas*

La pirólisis de microalgas se puede clasificar en cuatro modos: (1) pirólisis lenta, (2) pirólisis rápida, (3) pirólisis catalítica y (4) pirólisis por microondas se pueden adoptar tres reactores diferentes de lecho fijo, lecho fluidizado y reactores de tornillo sinfín [22]. En general, los reactores de lecho fijo se utilizan en la pirólisis lenta y por microondas, y los reactores de lecho fluidizado se utilizan en la pirólisis rápida. En cuanto a los reactores de barrena, también se han aplicado para pirólisis catalítica. En la figura 4 se muestran las características de cada tipo de pirólisis de microalgas:



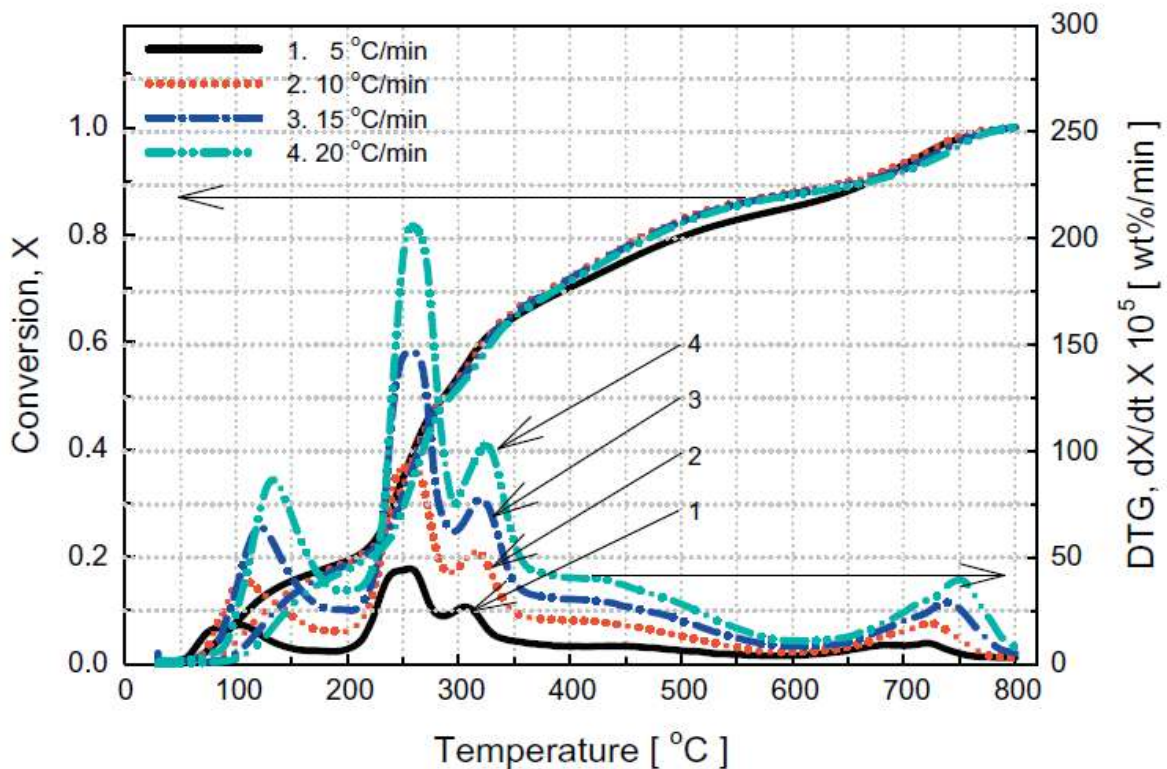
**Figura 6.** Un esquema de los métodos de pirólisis de microalgas y los rendimientos de bioaceite y biocarbón [20].

## 2.5. Análisis termogravimétrico (TGA-DTG)

### 2.5.1. Principio de análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) se refiere a una técnica de análisis térmico en la naturaleza en la que el peso de una muestra se mide continuamente bajo un programa de temperatura controlada. Con base en la variación del peso de la muestra con respecto a la temperatura o el tiempo, la curva termogravimétrica diferencial (DTG) se puede obtener aún más al diferenciar la curva TGA donde se pueden determinar las propiedades físicas y químicas de las muestras en función de la temperatura [23].

Un ejemplo de TGA y DTG se muestra en la figura 5, siendo una gráfica del comportamiento obtenido del análisis de una muestra de *Sargassum sp.*



**Figura 7.** Curvas termogravimétricas y termogravimétricas diferenciales para *Sagarsum sp.* a tasas de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min [1].

Cuando el análisis termogravimétrico se llevó a cabo a 800 °C, los pesos finales fueron 45,94 – 46,49 % en peso para cada velocidad de calentamiento. Por lo tanto, se estima que el contenido de carbón es de 46,17% en peso en promedio, lo que sugiere la existencia de una gran cantidad de compuestos inorgánicos.

A temperaturas inferiores a 180 °C, el cambio en la conversión de las muestras se puede atribuir a la vaporización de la humedad adherida a las superficies de las muestras. Pirólisis de *Sagarssum* sp. las muestras comenzaron a 200 C.

Los gráficos TGA a diferentes velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 C/min mostraron resultados similares, y el *Sagarssum* sp. las muestras mostraron dos etapas de pérdida de peso, y la descomposición principal se produjo entre 200 y 350 °C.

La curva DTG en cada velocidad de calentamiento tenía tres picos extensos entre 50 y 350 °C. El primer paso, a temperaturas inferiores a 180 °C, corresponde a la evaporación del agua adherida a la superficie de la muestra, y los siguientes pasos, entre 200 y 350 -C, corresponden a la descomposición de las diferentes fracciones del biopolímero. El segundo pico entre 200 y 270 -C se puede atribuir a la descomposición de carbohidratos, y el tercer pico por debajo de 350 °C indica descomposición de proteínas [1].

#### 2.6. *Cinética de procesos termogravimétricos*

El objetivo de la cinética es parametrizar la variación de los procesos, con la finalidad de simular matemáticamente el comportamiento del material bajo condiciones controladas [20].

Se sabe que el conocimiento del comportamiento térmico y la cinética de pirólisis de las microalgas es muy importante para reconocer la degradación térmica (o estabilidad) y la conversión de la formación de sustancias y productos; también es propicio para la predicción de la tasa de proceso, el diseño experimental, la decisión de parámetros operativos y la operación práctica [23]. En general, la cinética de pirólisis se expresa en términos de la ley de Arrhenius, que comprende la energía de activación, el factor de frecuencia y el orden de reacción (Ecuación 1).

$$k = A * e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (1)$$

Donde:

k: Constante de velocidad de la reacción. Las unidades dependerán del orden global.

A: Factor de frecuencia o factor pre-exponencial. Es un índice relacionado con la frecuencia de colisiones entre las moléculas de reactivos y sus unidades dependerán de las de k.

Ea: Energía de activación de la reacción, normalmente dada en KJ/mol

R: Constante de los gases ideales. Si  $E$  viene en KJ/mol, su valor es  $8.314 \times 10^{-3}$  KJ/mol

T: Temperatura, en Kelvin.

Se suele utilizar en los cálculos linealizada, lo cual se logra aplicando logaritmos neperianos a cada lado de la ecuación, quedando la ecuación 2:

$$\ln k = -\frac{Ea}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (2)$$

Asemejándose a la ecuación de la recta  $y = mx + b$ .

Esta forma es muy útil para determinar la energía de activación de la reacción, ya que si se determina experimentalmente el valor de la constante de velocidad a distintas temperaturas la representación de  $\ln k$  (y) frente a  $\frac{1}{T}$  (x), nos da una línea cuya pendiente es  $-\frac{Ea}{R}$  y su ordenada de origen es  $\ln A$ .

Para predecir el comportamiento termo-cinético de un proceso, se pueden usar dos enfoques:

- Encontrar el grado de conversión para condiciones de temperatura dadas, cuando el mecanismo de reacción es complejo, desconocido o poco importante.
- Describir el comportamiento cinético cuando el mecanismo de reacción es desconocido o parcialmente desconocido [24].

El cálculo de parámetros cinéticos puede realizarse mediante “métodos isconversionales” o “model fitting” (modelos de ajuste), sin embargo, estos últimos ha perdido popularidad y fiabilidad en la comunidad científica por el hecho de depender de la elección del modelo de reacción previo a los cálculos y su alta variabilidad en los parámetros obtenidos.

Los modelos isoconversionales consideran que la pirólisis de la biomasa ocurre en una reacción de un solo paso cuyo orden es unitario [20].

Se debe tener en cuenta antes del análisis cinético, que las redes de reacción química se expresan matemáticamente mediante una ecuación diferencial que describe la desaparición de reactivos o aparición de productos. Para un sistema heterogéneo como es el caso de la descomposición del esquisto se tiene [25]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (3)$$

Reemplazando la ecuación (1) en (3) se tiene la expresión general (ecuación 4). Las consideraciones sobre el tipo de estudio cinético, isotérmico o no isotérmico, se deben hacer a partir de esta ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) = A * e^{\frac{-E_a}{RT}} * f(\alpha) \quad (4)$$

Donde  $d\alpha/dt$  es la velocidad de reacción,  $\beta$  la velocidad de calentamiento, definida como  $\beta = \frac{dT}{dt}$ ; T es la temperatura absoluta, A el factor pre-exponencial,  $E_a$  la energía de activación, R la constante universal de los gases, y  $f(a)$  es una función dependiente de la conversión.

La cinética del análisis de descomposición se basa en la tasa de transformación de la materia orgánica para el producto volátil (3) y en la ecuación de Arrhenius, como se mencionó anteriormente.

Aquí  $\alpha$  es la conversión, ( $0 \leq x \leq 1$ ) y representa un parámetro determinado experimentalmente como una función del cambio global en una propiedad física que acompaña al proceso [26, 24], definido en la ecuación 5:

$$\alpha = \frac{W_o - W_i}{W_o - W_\infty} \quad (5)$$

Donde  $W_o$ ,  $W_i$ ,  $W_\infty$  son la masa inicial, al instante y al final, respectivamente.

Para determinar los parámetros cinéticos empleando los datos generados por el análisis termogravimétrico hay varias aproximaciones.

Si se tiene que el programa de calentamiento varía linealmente según:

$$T = T_o + \beta * t \quad (6)$$

$\beta$  es la velocidad de calentamiento,  $t$  el tiempo y  $T_o$  la temperatura inicial en K.

## 2.7. Métodos cinéticos para el estudio de la degradación térmica de biomasa

### 2.7.1. Método Friedman

Es un método isoconversional diferencial, siendo el método más general, aplicación directa de la ecuación cinética, es el propuesto por Friedman en 1964 que se basa en la comparación de las velocidades de pérdida de peso ( $d\alpha/dT$ ) para una pérdida de peso fraccional  $\alpha$ , usando diferentes velocidades de calentamiento [27, 28].

Diferenciando la ecuación (6) respecto a  $t$  y combinando con la ecuación (4), se tiene:

$$\beta * \frac{d\alpha}{dT} = A * e^{\frac{-E}{RT}} * f(\alpha) \quad (7)$$

Aplicando logaritmo natural a ambos lados de la ecuación 7, se obtiene la ecuación linealizada:

$$\ln \frac{d\alpha}{dT} = \ln \left[ \beta \left( \frac{d\alpha}{dT} \right) \right] = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E\alpha}{RT} \quad (8)$$

Se asume que la función de conversión  $f(\alpha)$  permanece constante, lo que implica que la degradación de la biomasa es independiente de la temperatura. Los valores para las energías de activación aparentes, órdenes de reacción y factores pre exponenciales se pueden obtener de la pendiente de la curva trazando  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  contra  $\frac{1}{T}$  bajo un valor dado constante de  $\alpha$ .

El método de Friedman es considerado uno de los más directos en la determinación de los parámetros cinéticos ya que no precisa de aproximaciones o simplificaciones sobre la ecuación general que expresa la evolución de la cinética del proceso. En este método es necesario trabajar con un rango de grados de avance  $\alpha$  en el que el ajuste lineal sea adecuado. Incluso con la utilización de curvas dinámicas, es posible determinar todos los parámetros cinéticos, de ahí la versatilidad del método.

Para seleccionar el rango de grado de avance apropiado basta con tener en cuenta la expresión general del método, que considera que la  $d\alpha/dt$  es función de  $(\alpha)$  [29].

La observación de estas curvas muestra un máximo en torno al rango de  $\alpha = 0.4 - 0.6$ .

### 2.7.2. Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Este método es del tipo isoconversional integral mediante el cual se obtienen los valores de energía de activación para cada grado de conversión [28, 30].

Si acomodamos la ecuación 4 de forma integral, se obtiene la ecuación 9:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A * e^{\frac{-E}{RT}} dt \quad (9)$$

Integrando la ecuación 9, se tiene que:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t A * e^{\frac{-E}{RT}} dt \quad (10)$$

Como  $f(\alpha)$  no se conoce, entonces  $\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$  puede ser expresada como  $g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$  lo que viene a ser la forma integral del modelo de reacción, acomodando la ecuación 10 queda como:

$$g(\alpha) = A \int_0^t e^{\frac{-E}{RT}} dt \quad (11)$$



si el programa de calentamiento es lineal y expresado por la ecuación (6), diferenciando respecto a  $t$  y reemplazando en la ecuación (11) se tiene:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T e^{\frac{-E}{RT}} dT = \frac{A * E}{\beta * R} * p(x) \quad (12)$$

Donde  $p(x)$  es la temperatura integral, la cual no tiene una solución analítica y se resuelve por integración numérica o por una función de aproximación. OFW propone la aproximación de Doyle donde  $p(x) = 0.0048 * e^{-\frac{1.052 E}{RT}}$ , reemplazando en la ecuación (12), se tiene  $\beta = \left[ \frac{AE}{Rg(\alpha)} \right] (0.00484) * e^{-\frac{1.052 E}{RT}}$ , tomando logaritmo natural y acomodando queda:

$$\ln \beta = \ln \left[ \frac{AEa}{Rg(\alpha)} \right] - 5.331 - 1.052 \left( \frac{Ea}{RT} \right) \quad (13)$$

Entonces para un  $\alpha$  cualquiera el valor de  $Ea$  se puede hallar de la pendiente de la recta obtenida de graficar  $\ln(\beta)$  vs.  $\frac{1}{T}$ .

### 2.7.3. Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

(Akahira y Sunose, 1971). Consiste en una extensión del método Kissinger. El método KAS requiere del conocimiento de las temperaturas  $T_\alpha(\beta)$  a las que se obtiene un grado equivalente de conversión a diferentes velocidades de calentamiento,  $\beta$ . La transformación equivalente se define como la etapa en la que se transforma una cantidad fija o como la etapa en la que se transforma una fracción fija de la cantidad total [31].

EL método mencionado es descrito por la ecuación (14):

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_\alpha} e^{-\frac{Ea}{RT}} dT = \frac{A * Ea}{R * \beta} * p \left( \frac{Ea}{R * T} \right) \quad (14)$$

Aunque la integral  $p$  en la ecuación (14) no tiene solución analítica, se puede resolver considerando la siguiente aproximación (Coast y Redfern, 1964):

$$p \left( \frac{Ea}{R * T} \right) \approx \frac{e^{-\frac{Ea}{RT}}}{\left( \frac{Ea}{R * T} \right)^2} \quad (15)$$

El logaritmo de la ecuación, da:

$$\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left[ \frac{AR}{Ea * g(\alpha)} \right] - \frac{Ea}{RT} \quad (16)$$

Donde la energía de activación efectiva  $Ea$  y el factor pre-exponencial  $A$  se expresan para un grado de conversión dado,  $\alpha$  y las temperaturas  $T$  son aquellas a las que se alcanza la conversión  $\alpha$  a una velocidad de calentamiento dada  $\beta$ .

Durante una serie de experimentos a diferentes velocidades de calentamiento,  $\beta$ , la energía de activación  $E_a$  se puede determinar graficando  $\ln\left(\frac{\beta}{T^s}\right)$  vs.  $\frac{1}{T}$  para cada valor de isoconversión,  $\alpha$ , donde la pendiente es igual a  $-Ea(\alpha)/R$ .

#### 2.7.4. Método Starink

Es una aproximación desarrollada a partir de la combinación de los métodos FWO y KAS. Starink descubrió que ambas ecuaciones concordaban con la expresión [30]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^s}\right) = C_S - \frac{B \cdot E_a}{R \cdot T} \quad (17)$$

En la formación anterior, era bien sabido que  $s = 0$ ,  $B = 0,457$  para FWO y  $s = 2$ ,  $B = 1$  para KAS. Starink optimizó y propuso los valores para las constantes  $s = 1.8$  y  $B = 1.0037$ . Starink creía que su método era un orden de magnitud, pero más preciso que los otros dos métodos isoconversionales. El método de Starink se puede expresar como Ec. (18):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = C_S - 1.0037 * \frac{E_a}{RT} \quad (18)$$

La pendiente de la curva  $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right)$  vs  $1/T$  produce la energía de activación para el valor de conversión dado.

#### 2.7.5. Método Popescu

Integrando la ecuación (7), se obtiene:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^\infty \frac{d\alpha}{f(\alpha)} * e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (17)$$

La forma integral de la Ec. (17) también se puede expresar mediante:

$$G(\alpha)_{mn} = \int_{\alpha_m}^{\alpha_n} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{1}{\beta} \int_{T_m}^{T_n} k(T) dT = \frac{1}{\beta} I(T)_{mn} = \frac{A}{\beta} H(T)_{mn} \quad (18)$$

donde  $\alpha_m$ ,  $\alpha_n$  son dos grados diferentes de conversión y  $T_m$ ,  $T_n$  son sus temperaturas correspondientes, y

$$I(T)_{mn} = \int_{T_m}^{T_n} k(T) dT, \quad (19)$$

$$H(T)_{mn} = (T_n - T_m) * e^{-\frac{E}{RT_a}}, \quad (20)$$

$$T_a = \frac{T_m - T_n}{2} \quad (21)$$

Si los datos experimentales y  $G(\alpha)$  se seleccionan correctamente, una gráfica de  $G(\alpha)$  versus  $\frac{1}{\beta}$  da una línea recta con una intersección de cero. Este  $G(\alpha)$  es entonces un mecanismo propio que puede expresar el verdadero proceso de reacción química [32]. Entonces, la ecuación. (16) se puede integrar para:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_n - T_m}\right) = \ln\left[\frac{A}{G(\alpha)}\right] - \frac{E}{RT_a} \quad (22)$$

Se puede obtener una línea recta a partir de un gráfico de  $\ln\frac{\beta}{T_n - T_m}$  versus  $\frac{1}{T_a}$ . A partir de la regresión lineal de la Ec. (22), la energía de activación (E) y el factor pre-exponencial (ln A) se pueden calcular por la pendiente y la intersección de la línea, respectivamente.

Ayuda en la determinación del mecanismo cinético.

#### 2.7.6. Método Kissinger

El método de Kissinger utiliza la temperatura pico máxima,  $T_m$ , para calcular la energía de activación total a diferentes velocidades de calentamiento [31]. El método de Kissinger Considera una ecuación de primer orden  $f(\alpha) = (1 - \alpha)$  y se basa en la expresión de trabajo:

$$\ln\left(\frac{\beta_m}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_m} \quad (23)$$

Donde  $T_m$  es la temperatura a la cual la transformación alcanza su máxima velocidad, A es el factor pre-exponencial de Arrhenius, R la constante universal de los gases, E la energía de activación y  $\beta$  la velocidad de calentamiento. La ecuación (23) relaciona la temperatura  $T_m$ , a la cual la velocidad de la transformación alcanza su valor máximo, con la velocidad de calentamiento ( $\beta$ ) a la cual se somete la muestra para incrementar su temperatura linealmente.

A partir de la pendiente de  $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$  vs  $\frac{E}{R \cdot T_m}$  se calcula el valor de E y del intercepto se obtiene el valor de A, con los datos de una serie de registros a diferentes velocidades de calentamiento.

A pesar de su amplia utilización, el método de Kissinger ha sido fuertemente criticado ya que al aplicarlo a datos de ATD, se atribuye erróneamente la máxima velocidad de la reacción a la temperatura del efecto térmico. En este trabajo se muestra que el método da buenos resultados si al aplicarlo a esta técnica, se establece con exactitud la temperatura correspondiente a la máxima velocidad de reacción, a partir de la determinación de los valores de  $d\alpha/DT$  con los datos de  $\alpha$  y T obtenidos en los registros, si la transformación no es afectada por la velocidad de calentamiento. La ecuación básica para la velocidad de la transformación de un proceso físico- químico en la cinética no isotérmica es:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} * T^m * e^{-\frac{E}{RT}} * f(\alpha) \quad (24)$$

Donde:  $\alpha$  es el grado de transformación de la sustancia, en el proceso estudiado,  $f(\alpha)$  es la función que describe el mecanismo de la transformación, m es el exponente de temperatura, el que puede ser tomado; igual a la unidad (teoría del estado de transición); igual a  $\frac{1}{2}$  (teoría de las colisiones), ó igual a cero (consideración de Arrhenius).

Como este método proporciona energía de activación general a diferentes velocidades de calentamiento, el factor pre-exponencial de este método se calcula utilizando la energía de activación obtenida de los métodos KAS y FWO en cada conversión de la ecuación (25).

$$A = \frac{\beta * E \alpha * e^{\frac{E \alpha}{RT_m}}}{RT_m^2} \quad (25)$$

## 2.8. Termodinámica en procesos termogravimétricos

### 2.8.1. Entalpía ( $\Delta H$ )

El cambio de entalpía es la diferencia en el nivel de energía entre el reactivo y el complejo activado, donde esta energía es necesaria para la separación de enlaces reactivos [82].

Puede calcularse mediante la ecuación 26:

$$\Delta H = E\alpha - RT \quad (26)$$

Sus unidades son kJ/kg.

### 2.8.2. Energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ )

La energía de Gibbs es una función de estado definida en la ecuación 27:

$$G = H - TS \quad (27)$$

La energía libre de Gibbs, G es la mayor cantidad de trabajo mecánico que se puede obtener de una parte determinada de la muestra seleccionada. La diferencia en la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , es el incremento total de energía de un sistema durante el acercamiento de los reactivos y la formación del complejo activado, cuyo valor será beneficioso para el análisis de producción de energía.

Se calcula mediante la ecuación 28:

$$\Delta G = E_{\alpha} * R * T_m * \ln\left(\frac{k_b * T_m}{h * A}\right) \quad (28)$$

Donde:

$k_b$ ,  $h$  representa la constante de Boltzmann ( $1.381 \times 10^{-23}$  J/K) y la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  Js), respectivamente [82].

### 2.8.3. Entropía ( $\Delta S$ )

La entropía es una magnitud física que, mediante cálculo, permite determinar la parte de la energía por unidad de temperatura que no puede utilizarse para producir trabajo.

El factor entrópico de manera general tiene que ver con la distribución energética y espacial de los átomos en la estructura del compuesto [84].

El cambio de entropía se puede representar mediante la ecuación 29:

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T_m} \quad (29)$$

## 2.9. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía por infrarrojo estudia los fenómenos de interacción entre la radiación de origen infrarrojo y la materia. Esencialmente la energía de la radiación, localizada en determinada longitud de onda del infrarrojo, es absorbida por una molécula (o parte de ella) que se encuentra vibrando en su estado basal a la misma longitud de onda que la radiación infrarroja incidente, provocando con ello un cambio en la intensidad de la vibración [33].

El espectro infrarrojo ayuda a identificar un compuesto o a conocer la estructura de un compuesto nuevo al informar de los grupos que se encuentran en una molécula, o que no están en ella. El material (muestra) a estudiar está compuesto por moléculas, orbitales moleculares, átomos, orbitales atómicos, enlaces químicos, enlaces químicos, grupos funcionales, protones, neutrones, electrones y corteza electrónica en donde la energía puede ser disipada.

Cuando la radiación IR es emitida al material en el rango de números de onda de 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ , se produce la agitación térmica debido a que la luz absorbida interactúa con la molécula provocando un aumento de energía, lo cual ocasiona la vibración molecular.

Cada molécula absorbe energía en un número de onda específico y gracias a ello es posible identificar los grupos funcionales presentes en la muestra. Las muestras se pueden analizar tanto en fase gaseosa como en fase sólida o líquida.

Un espectro de infrarrojo es la representación gráfica de la energía absorbida por una molécula en función de la frecuencia o de la longitud de onda de la luz.

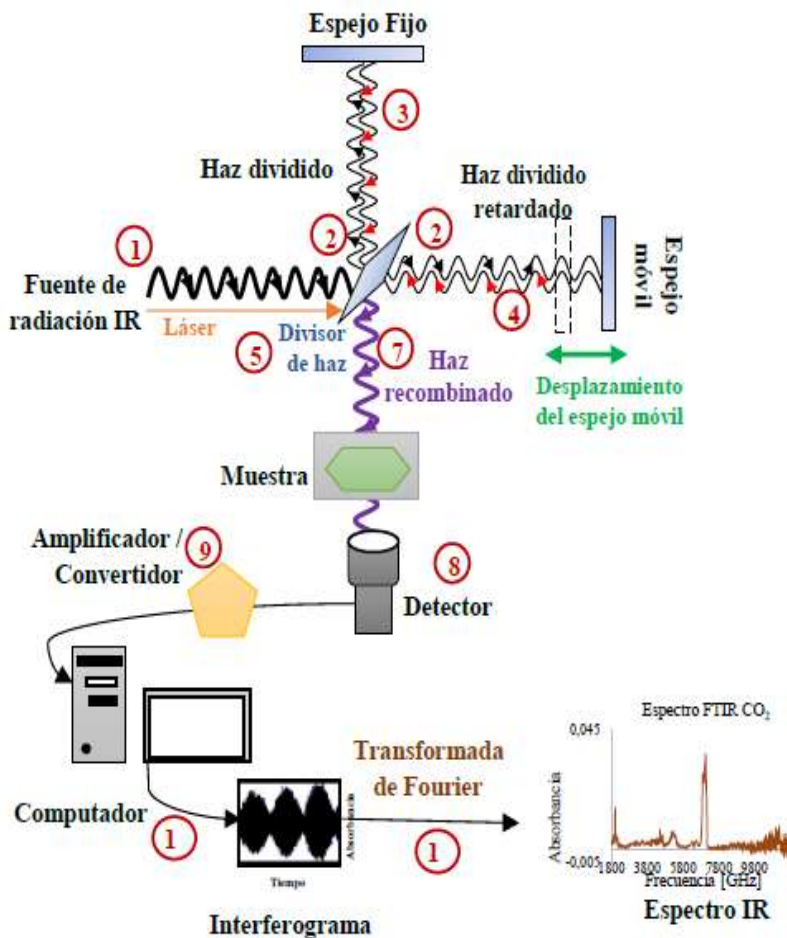
La gráfica del espectro puede presentarse como "absorción versus número de onda", en la cual se puede apreciar que los picos correspondientes a la absorción son ascendentes mientras que, en las gráficas de "transmisión versus número de onda", se puede apreciar que los picos correspondientes a la transmitancia son descendentes. “Las mediciones en transmitancia son útiles cuando se pretende identificar un compuesto correlacionando las bandas del espectro IR de un patrón con la muestra problema. En el actual trabajo de titulación se visualizará únicamente la figura de transmitancia vs número de onda.

Los espectrómetros FTIR son los más empleados actualmente debido a su alta eficiencia y velocidad para obtener el espectro infrarrojo de un compuesto, este instrumento realiza la medición de todas las ondas de interés al mismo tiempo y no, una a una.

#### 2.9.1. *Funcionamiento del FTIR*

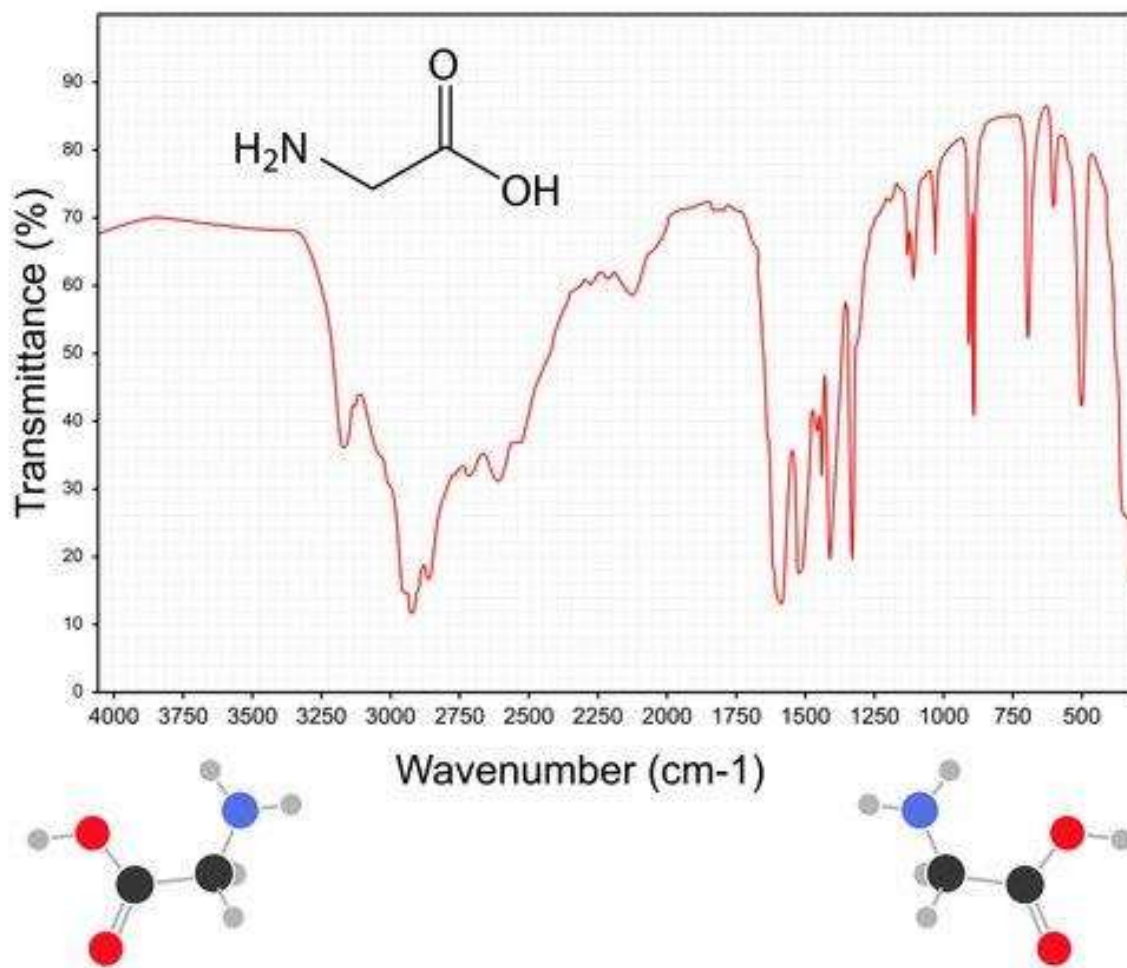
- 1) La fuente de radiación infrarroja es irradiada hacia el interferómetro. El interferómetro es un equipo que está compuesto por un divisor de haz y dos espejos, uno fijo y uno móvil. La luz infrarroja, emitida por la fuente de radiación, golpea el divisor haz.
- 2) El divisor de haz separa la luz en dos haces de aproximadamente la misma intensidad.
- 3) Un haz de luz se transmite hacia el espejo fijo y retorna al divisor de haz.
- 4) El segundo haz de luz se transmite hacia el espejo móvil y también retorna al divisor de haz.
- 5) Se dispara un láser paralelo a la luz infrarroja que también pasa a través del interferómetro, mientras tanto el espejo móvil oscila a una velocidad constante sincronizada con la frecuencia del láser.
- 6) Los haces de luz del espejo fijo y del espejo móvil que retornaron hacia el haz divisor, se combinan nuevamente. Si los dos haces, tanto el del espejo móvil como el del fijo recorren la misma distancia hasta llegar al divisor de haz, estas señales se combinarán de manera constructiva, caso contrario se presentará una interferencia destructiva. Durante la interferencia constructiva las señales de los haces de luz del espejo fijo y móvil se superponen y ambas señales se suman originando una única señal de mayor amplitud que la de las señales iniciales, mientras que, en la interferencia destructiva, las señales de los haces de luz de los espejos se encuentran desfasadas, razón por la que estas señales se restan obteniéndose una señal resultante con menor amplitud que la de las señales iniciales, la combinación de los haces genera un patrón de interferencia durante el movimiento del espejo. El divisor de haz selecciona una longitud de onda o frecuencia específica y permite salir al haz de luz combinado hacia el compartimiento del equipo que contiene la muestra.
- 7) La muestra en análisis absorbe energía en frecuencias específicas del haz de luz que ingresa, una por una, según el rango de frecuencias de interés.

- 8) Estas frecuencias son transmitidas hacia el detector, el cual reúne todas las mediciones de energía formando un patrón de franjas de interferencia llamado interferograma.
- 9) Estas mediciones son amplificadas y luego transformadas de una señal analógica a una señal digital por el convertidor.
- 10) Esta señal se transfiere hacia la computadora en donde se aplica el algoritmo matemático de la Transformada Rápida de Fourier, el cual permite pasar del dominio del tiempo de un espectro, al dominio de la frecuencia, logrando así juntar todas las señales leídas en el tiempo para cada frecuencia en un solo espectro, en donde se representa la señal (transmitancia) en función de todas las frecuencias de interés (figura 9) [34].



**Figura 8.** Funcionamiento de un espectrómetro FTIR [34].





**Figura 9.** Caracteres de la composición de un gráfico de un espectro de infrarrojo por la transformada de Fourier [34].

El presente trabajo se centra en el estudio del *Sargassum spp*, una macroalga parda que no tiene muchos estudios previos, pero si muchas ventajas a la hora de ser tratado en estudios térmicos.

En la figura 10, se observa una banda ancha a 3462 cm<sup>-1</sup> la cual se debe a las vibraciones de los enlaces O – H. En 3051 cm<sup>-1</sup> se observa una banda que corresponde a las vibraciones de los enlaces C – H alifáticos y en 1685 cm<sup>-1</sup> las vibraciones asimétricas del carboxilato O – C – O. La banda en 1410 cm<sup>-1</sup> se asignó a la vibración de deformación C-OH con la contribución de la vibración simétrica de O – C – O del grupo de carboxilato. La banda en

947  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración del  $\text{C} - \text{O}$  de los residuos del ácido urónico. Las bandas 1685 - 1457  $\text{cm}^{-1}$  pertenecen a los grupos carboxilato [35].

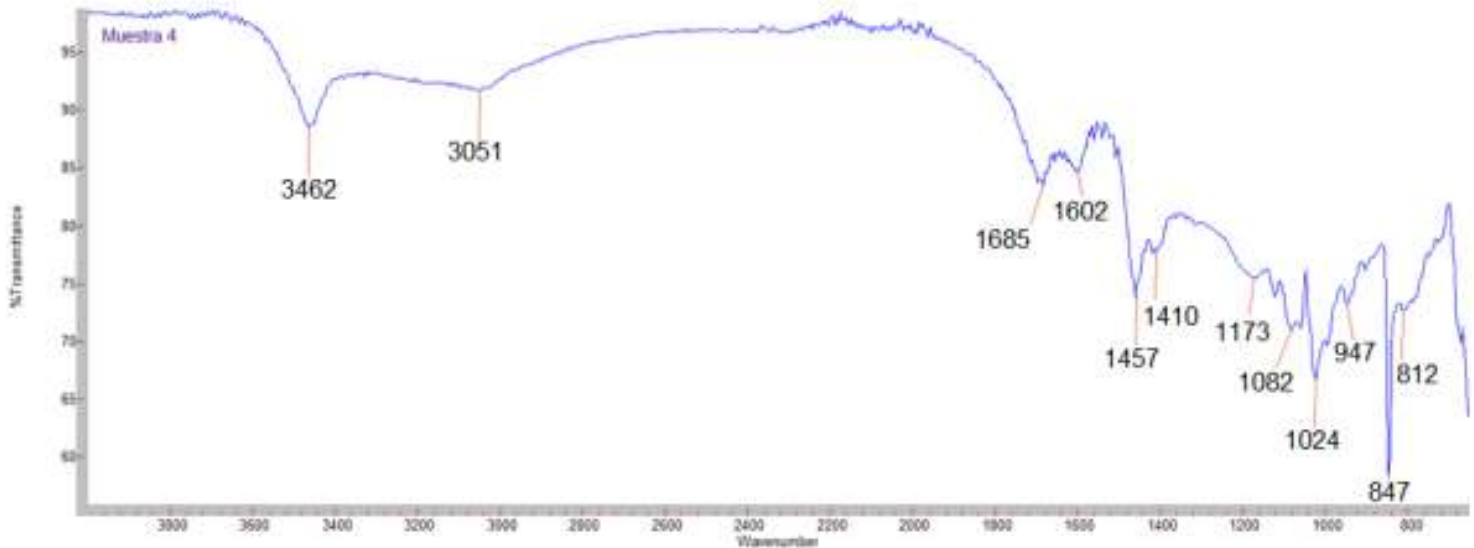


Figura 10. Espectros FTIR del alginato de sodio del *Sargassum* spp [22].

### 3. ANTECEDENTES

Ross *et al.* (2008), reportan un estudio sobre la clasificación de cinco tipos de macroalgas: *Fucus vesiculosus*, *Chorda filum*, *Laminaria digitata*, *Fucus serratus*, *Laminaria hyperborea*, y *Macrocystis pyrifera* de América del Sur; a partir de la determinación de sus propiedades de combustible mediante análisis termogravimétrico [36].

Li *et al.* (2010), informan mediante su estudio los parámetros cinéticos de dos algas pardas y su componente principal, el alginato de sodio aplicando el método de pirólisis a tres velocidades diferentes de calentamiento ( $\theta$ ) [11].

Hu *et al.* (2013), publicaron la caracterización de muestras de algas verdeazuladas extraídas del Lago Dianchi, en China, mediante análisis proximal, encontrando que estas se componían principalmente de proteínas, así como de otros componentes como lípidos. Por medio de estas características se evaluó la capacidad para convertir esta biomasa en

bioaceite para después obtener resultados precisos de su pirólisis y el análisis final del bioaceite obtenido [2].

Kim *et al.* (2013), reportan el uso del sargazo sp. para obtener sus características termogravimétricas y cinética. Los parámetros cinéticos de la pirólisis se determinaron por regresión no lineal de mínimos cuadrados de los datos experimentales, suponiendo una cinética de segundo orden [37].

Ceylan *et al.* (2014), reportan el estudio del comportamiento termocinético de la biomasa del alga *Polysiphonia elongata*. La energía de activación de la reacción de pirólisis se calculó mediante los métodos sin modelo de Friedman y Kissinger-Akahira-Sunose. Se observó una variación en la energía de activación con las conversiones precedentes para los modelos aplicados, lo que demuestra que el proceso de pirólisis estuvo compuesto por una cinética de varios pasos [38].

Fiaco, J. (2014), realizó un estudio termocinético del sargazo a través de la dependencia de la energía de activación como función del grado de conversión y la temperatura [29].

Bermejo, S. (2019), reporta el análisis de dos tipos de cultivos de distinta naturaleza para valorizar sus características energéticas, siendo un cultivo chopo (*Poplar sp*) y una especie de microalga (*Chlorella sorokiniana*) mediante tratamientos térmicos de combustión y pirólisis, los parámetros obtenidos se observaron en los perfiles termogravimétricos y la estimación de parámetros cinéticos e índices térmicos. Los resultados denotaron valores de poder calorífico para la microalga similares a los de la biomasa del chopo y ligeramente superiores a los de la biomasa herbácea [39].

Camacho, D. (2020), analizó las propiedades elementales y proximales de muestras de sargazo y lirio acuático por medio de microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X y finalmente con espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, para, con ello, realizar productos de utilidad. Se generaron filtros para separación de aceite en agua y compósitos con una matriz poliéster mediante Por una reformación mecánica de las especies vegetales y un proceso de funcionalización. También se llevo a cabo la síntesis de nanopartículas metálicas dentro de las estructuras vegetales

para dotarlas con diferentes propiedades, específicamente se crecieron nanopartículas de magnetita para hacer las plantas magnéticas [40].

Pareja, R. (2020), Reporta la aplicación del análisis termodinámico mediante el tratamiento térmico al aire, las muestras de sargazo del género *S. flutans*, *S. Natans* y *S. sp.*, para obtener estructuras tipo óxido de grafeno. Se realizó un análisis por calorimetría de diferencial de barrido (DSC) además del termogravimétrico a cada especie para determinar la energía involucrada en cada proceso. Se calculó también la variación de entalpía. Con estos análisis dictaminaron que sargazo *sp.* es la óptima para obtener residuos carbonáceos (con un grado de orden local) [41].

#### **4. JUSTIFICACIÓN**

Claro está que la biomasa de desecho como es el sargazo tiene un excelente potencial para su uso en la producción de energía, esto a nivel mundial. Siendo material que puede encontrarse de manera gratuita, tiene mucha disponibilidad y al ser tratado como una fuente renovable se destaca por su eficiencia. Sin embargo, debido a la falta de investigaciones, es complicado tratar este material. Esta investigación ayudará a determinar un mejor conocimiento en el ámbito científico para usar algas marinas en la producción de energía y en consecuencia el desarrollo de nuevas tecnologías que ayuden a este fin. El *Sargassum spp.* es una macroalga que puede extraerse de las costas del Caribe y golfo mexicano. Ha sido un problema para la economía y la vista natural como salud de los turistas en las playas desde su primera aparición, ésta posee muchas propiedades que pueden ser tratadas para la producción de biocombustible, gas o carbón para múltiples usos, para ello, es necesario su caracterización físico-química mediante un proceso térmico (pirólisis) y modelar este proceso térmico y un análisis termogravimétrico para entender su comportamiento así como la obtención de sus grupos funcionales. Su estudio y uso en estas aplicaciones ayudaría en la reducción de los problemas dados en las playas.

## 5. OBJETIVOS

### 5.1. *Objetivo general*

El objetivo general de esta investigación es la caracterización cinética del proceso de pirólisis de la macroalga *Sargassum spp.* (sargazo) mediante los datos obtenidos del análisis termogravimétrico (TGA-DTG) y el posterior tratamiento matemático de los datos obtenidos para la obtención de los principales parámetros cinéticos correspondientes de dicho proceso.

### 5.2. *Objetivos específicos*

- Visualizar y analizar las etapas de descomposición térmica de los constituyentes primarios del sargazo, en todo el rango de tiempo y temperatura.
- A partir de los datos obtenidos por TGA-DTG y mediante el modelado matemático por seis modelos diferentes, obtener la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor pre-exponencial ( $A$ ) de la descomposición térmica del sargazo en atmósfera inerte. De esta manera se determinará el método de cálculo más preciso para este proceso.
- Determinar la influencia de la temperatura y velocidad de calentamiento en el desarrollo de las reacciones de descomposición térmica.
- A través del análisis termodinámico, calcular las variaciones de entalpía ( $\Delta H$ ), energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y entropía ( $\Delta S$ ) del sargazo.
- Determinar los grupos funcionales de sargazo por medio de espectrometría infrarroja (FT-IR).
- Obtener las propiedades físico-químicas del sargazo a través del análisis proximal, análisis de cenizas, análisis elemental y poder calorífico.

## 6. METODOLOGÍA

### 6.1. *Colecta y preparación del material de estudio*

Las muestras de *Sargassum spp.* (*Sargassum fluitans* + *Sargassum natans*), fueron recolectadas de las costas del estado de Quintana Roo, México. Las muestras frescas pasaron por un proceso de lavado y posterior secado a 105°C por 12 horas. Esta etapa se realizó observando cada muestra hasta que su peso fue constante. Para realizar el proceso

de pirólisis, una vez secas las muestras, se llevaron a trituración con un molino de cuchillas y se pulverización para filtrar el producto a un tamaño de partícula de aproximadamente 400 micras. A continuación, se colocaron en un desecador.

## 6.2. *Propiedades fisicoquímicas del sargazo*

### 6.2.1. *Análisis proximal*

El análisis proximal del sargazo se obtuvo a través de dos formas diferentes. Primeramente, los contenidos de humedad, cenizas y material volátil se calcularon mediante las normas UNE-EN 14774-1 (2010), EN 14775 (2010) y ASTM E872-82 (2013) respectivamente. El contenido de carbono fijo (FC), se calculó restando el 100% de la suma resultante de ceniza y material volátil de acuerdo a  $FC = 100 - (\text{ceniza} + \text{material volátil})$ .

### 6.2.2. *Microanálisis de cenizas*

El microanálisis de cenizas, se realizó mediante un espectrofotómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (Varian Model 730-ES; Varian Inc. (Agilent), Mulgrave, Australia). En el microanálisis de cenizas, también se ha incluido al analito cloro (Cl-).

### 6.2.3. *Análisis elemental*

El análisis elemental, que considera la determinación de carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre (CHONS), se ha realizado utilizando el mismo equipo del microanálisis de cenizas. El contenido de oxígeno se calculó por diferencia [49].

### 6.2.4. *Poder calorífico*

El poder calorífico superior (HHV: Higher heating value) del sargazo se obtuvo a través de correlaciones empíricas ampliamente estudiadas [42].

## 6.3. *Análisis termogravimétrico (TGA) y su derivada (DTG)*

Los análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial (DTG) de los residuos de sargazo, se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico PerkinElmer STA 6000 (Pyris™ software) [figura 10 b)]. Se realizaron por cuadruplicado para aumentar el nivel de exactitud, precisión y, en consecuencia, reducir errores y así poder garantizar repetibilidad. Este analizador cuenta con un crisol de alúmina que fue llenado con una cantidad de  $30 \pm 10$  mg, la cual fue distribuida uniformemente en todo el crisol [figura 10 c)]. Todas las

rampas pirolíticas se llevaron a cabo linealmente a siete diferentes velocidades de calentamiento (10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C/min). Se ha realizado un blanco para corregir la línea base luego de cada rampa de calentamiento. La atmósfera inerte del experimento fue posible a través del uso de nitrógeno grado de investigación de alta pureza (N<sub>2</sub>, 99.99%). El flujo utilizado de este gas fue de 20 ml/min a presión atmosférica [figura 10 d)]. Cabe mencionar que en cada experimento se realizó una purga del equipo con N<sub>2</sub> por 15 minutos, esto con la finalidad de eliminar lo más posible el aire dentro de la cámara donde se llevó a cabo cada pirólisis. Las rampas de calentamiento en todas las velocidades antes mencionadas, tuvieron un inicio desde temperatura ambiente y finalizaron a 900°C. Con la finalidad de eliminar la humedad, las muestras de sargazo inicialmente se calentaron a 115°C y a esta temperatura, se mantuvieron por 25 minutos hasta que se observó que la masa se mantuvo sin cambios. A lo largo de todo el experimento se registró la variación de la masa de cada muestra, así como de su temperatura y tiempo transcurridos.



**Figura 11.** a) Equipo analizador TGA-DTG; b) Analizador termogravimétrico PerkinElmer STA 6000; c) Crisol para colocación de la muestra; Tanques de oxígeno y nitrógeno.

#### 6.4. Métodos y parámetros para el análisis cinético de la pirólisis de *Sargassum spp.*

Los parámetros cinéticos más importantes como la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor pre-exponencial ( $A$ ), se han calculado por seis métodos, cinco de los cuales son iso-conversionales (modelo libre) y no-isotérmicos. Todos ellos son los de mayor publicación en el área de cinética de biomasa. Los primeros cinco corresponden a los modelos matemáticos de Friedman [43, 18], Flynn-Wall-Ozawa (FWO) [44, 45], Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) [46, 47], Starink [48, 49] y finalmente el modelo iso-conversional de Popescu [50, 51]. Debido a las diferentes curvas y velocidades de calentamiento que se utilizan con el mismo valor de conversión, estos modelos tienen la ventaja de obtener un perfil más exacto de la energía de activación en función del grado de avance en el proceso de pirólisis,



por lo tanto, se reducen errores en función del mecanismo de reacción [52]. El sexto modelo no-iso-conversional aplicado en esta investigación es conocido como Kissinger [53, 54]. En todos los modelos cinéticos que se han mencionado, es imperativo conocer el valor de la pendiente “m” que se calcula en función de la línea recta obtenida del gráfico entre el eje “x” y eje “y”, por lo tanto, en analogía a la ecuación de la recta pendiente “y = mx + b”, en la tabla 8 se muestran las ecuaciones generales de cada método. Es importante mencionar que dependiendo del origen de transformación de las ecuaciones fundamentales en estudios de cinética, se define si el método es diferencial o integral, tal como se observa en la tabla 8.

**Tabla 8.**

Modelos matemáticos para la determinación de los parámetros cinéticos de *Sargassum* spp.

$y = mx + b$					
Modelo	y	m	x	b	Ecuación general
<sup>1</sup> Friedman	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$	$-\frac{E_a}{R}$	$\frac{1}{T}$	$\ln(A)$	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ $= -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T} + \ln(A)$
<sup>2</sup> FWO	$\ln(\beta)$	$-1.052 \frac{E_a}{R}$	$\frac{1}{T}$	$\ln\left(\frac{0.0048AEa}{R}\right)$	$\ln\beta$ $= -1.052 \frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}$ $+ \ln\left(\frac{0.0048AEa}{R}\right)$
<sup>3</sup> KAS	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$	$-\frac{E_a}{R}$	$\frac{1}{T}$	$\ln\left(\frac{AR}{Ea}\right)$	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ $= -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}$ $+ \ln\left(\frac{AR}{Ea}\right)$

					$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right)$
<sup>4</sup> Starink	$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right)$	$-1.0008\frac{E_a}{R}$	$\frac{1}{T}$	$\ln\left(\frac{0.732AEa}{R}\right)$	$= -1.0008\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T}$ $+ \ln\left(\frac{0.732AEa}{R}\right)$
			$\frac{1}{T\xi'}$	$\ln\left(\frac{A}{F_{mn}}\right)$	$\ln\left(\frac{\beta}{T_n - T_m}\right)$
<sup>5</sup> Popescu	$\ln\left(\frac{\beta}{T_n - T_m}\right)$	$-\frac{E_a}{R}$	$T\xi$ $= \frac{T_n + T_m}{2}$	$F_{mn}$ $= \ln\left(\frac{1 - \alpha_m}{1 - \alpha_n}\right)$	$= -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T\xi}$ $+ \ln\left(\frac{A}{F_{mn}}\right)$
					$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$
<sup>6</sup> Kissinger	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$	$-\frac{E_a}{R}$	$\frac{1}{T_m}$	$\ln\left(\frac{AR}{Ea}\right)$	$= -\frac{E_a}{R} * \frac{1}{T_m}$ $+ \ln\left(\frac{AR}{Ea}\right)$

<sup>1</sup> Modelo diferencial.

<sup>2</sup> FWO = Flynn-Wall-Ozawa (modelo integral).

<sup>3</sup> KAS = Kissinger-Akahira-Sunose (modelo integral).

<sup>4</sup>Starink = modelo integral.

<sup>5</sup> Popescu = modelo integral.  $T_n$  = temperatura más alta,  $T_m$  = temperatura más baja

<sup>6</sup> Kissinger = modelo integral.  $T_m$  = pico de mayor pérdida de peso.

Primeramente, en la obtención de los parámetros cinéticos para calcular la energía de activación ( $E_a$ ) en cada uno de los métodos, se requiere considerar el valor de la pendiente ( $m$ ) que se forma en el gráfico resultante de cada método. En este sentido un gráfico de las expresiones:  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) vs \frac{1}{T}$ ,  $\ln(\beta) vs \frac{1}{T}$ ,  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) vs \frac{1}{T}$ ,  $\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.92}}\right) vs \frac{1}{T}$ ,  $\ln\left(\frac{\beta}{T_n - T_m}\right) vs \frac{1}{T\xi}$ , y  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) vs \frac{1}{T_{max}}$ , correspondientes a los métodos de Friedman, FWO, KAS, Starink, Popescu y Kissinger respectivamente, dará como resultado una línea recta que tendrá como pendiente ( $m$ ), es decir, las expresiones en función del método aplicado como:  $-\frac{E_a}{R}$ ,  $-1.052\frac{E_a}{R}$ ,  $-\frac{E_a}{R}$ ,  $-1.0008\frac{E_a}{R}$ ,  $-\frac{E_a}{R}$  y  $-\frac{E_a}{R}$ . Con estos valores de  $m$ , se calcula la energía de

activación ( $E_a$ ) en todo el rango del grado de avance,  $\alpha = 0.10 - 0.90$ , para cada línea recta y en cada método con excepción al método Kissinger.

Para el cálculo del valor del factor pre-exponencial ( $A$ ) se ha procedido de la siguiente manera. Tal como se puede apreciar en la tabla 8, para cada uno de los seis métodos utilizados, el factor pre-exponencial ( $A$ ) está directamente relacionado con el valor de la ordenada ó intercepto al origen ( $b$ ) en analogía a la ecuación “ $y = mx + b$ ” del gráfico que corresponda. En este sentido, y obteniendo de forma manual el valor del intercepto ( $b$ ) de cada una de las líneas rectas, el valor del factor  $A$ , se puede calcular haciendo el despeje en función de las propiedades de logaritmo natural ( $\ln$ ) y la exponencial ( $e$ ). Las expresiones utilizadas para el cálculo del factor  $A$  en cada uno de los seis métodos, se pueden observar en la tabla 9.

**Tabla 9.**

Expresiones matemáticas para la determinación del factor pre-exponencial ( $A$ ).

Modelo	Friedman	FWO	KAS	Starink	Popescu	Kissinger
$A$	$e^b$	$\frac{R * e^b}{0.0048E_a}$	$\frac{E_a * e^b}{R}$	$\frac{R * e^b}{0.732E_a}$	$\ln\left(\frac{1 - \alpha_m}{1 - \alpha_n}\right) * e^b$	$\frac{E_a * e^b}{R}$

$b$  = intercepto u ordenada al origen.

### 6.5. Parámetros termodinámicos ( $\Delta H$ , $\Delta G$ y $\Delta S$ )

Una vez obtenida la energía de activación con cada uno de los seis modelos matemáticos propuestos, fue posible el cálculo de los parámetros termodinámicos como entalpía ( $\Delta H$ ), energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y entropía ( $\Delta S$ ), en este caso los parámetros termodinámicos se calcularon a una baja velocidad de calentamiento de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ . En esta etapa de la investigación, también se calculó el factor de frecuencia ( $A$ ), considerando solo la velocidad de calentamiento antes mencionada. Las ecuaciones para calcular cada parámetro termodinámico se muestran en la tabla 10.

**Tabla 10.**

Ecuaciones generales para el análisis termodinámico.

Magnitud termodinámica	Expresión matemática
Entalpía ( $\Delta H$ )	$\Delta H = E_a - RT_\alpha$
Energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ )	$\Delta G = E_a + R * T_m * \ln\left(\frac{K_B * T_m}{h * A}\right)$
Entropía ( $\Delta S$ )	$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T_m} * 1000$
Factor pre-exponencial (A)	$A = \frac{\beta * E_a * e^{(E_a/RT_m)}}{RT_m^2}$

donde  $E_a$ , es la energía de activación,  $R$ , es la constante de gases ideales,  $T_\alpha$ , temperature de acuerdo al grado de conversión,  $T_m$ , temperatura de acuerdo al pico máximo del DTG,  $K_B$ , es la constante de Boltzmann (1.381E-23 J/K),  $h$ , es la constante de Plank (6.626E-34 J.s) y  $\beta$ , es la velocidad de calentamiento (15°C/min).

#### 6.6. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

Para determinar los cambios de frecuencia vibracional de grupos funcionales del sargazo, fue requerida la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). El equipo utilizado fue un PerkinElmer ATR modelo 400. Los espectros se obtuvieron a 16 barridos por muestra, así como en un rango de 650 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  y con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Las muestras de sargazo se colocaron en un desecador por 12 horas para evitar que adquirieran mayor humedad. Para la adquisición del espectro de las muestras se utilizó bromuro de potasio (KBr) a través de una molienda con mortero de ágata en una proporción de 1/100. Cabe mencionar que el background derivado del KBr se eliminó completamente del espectro resultante.

## 7. RESULTADOS

### 7.1. Propiedades físico-químicas del sargazo

La tabla 10 muestra los valores obtenidos de análisis elemental, poder calorífico, microanálisis de cenizas y de análisis proximal de la muestra analizada de *Sargassum spp.*

**Tabla 11.**Propiedades fisicoquímicas de *Sargassum spp.*

<b>Parámetro</b>	<b>Unidad</b>	<b>Magnitud</b>
<i>Análisis elemental</i>		
Carbono	%	22.10
Hidrógeno	%	6.20
Nitrógeno	%	3.50
Oxígeno*	%	65.88
Azufre	%	2.32
<i>Poder calorífico superior (HHV)</i>	MJ/kg	16.99
<i>Microanálisis de cenizas</i>		
Ag	Mg/kg	ND
Al	Mg/kg	2.46
As	Mg/kg	119.32
B	Mg/kg	192.19
Ba	Mg/kg	11.33
Be	Mg/kg	ND
Ca	%	18.88
Cd	Mg/kg	< 0.05
Cl <sup>-</sup>	Ppm	4.35
Co	Mg/kg	0.72
Cr	Mg/kg	ND
Cu	Mg/kg	37.48
Fe	Mg/kg	56.68
K	%	17.01
Li	Mg/kg	38.25
Mg	%	3.35
Mn	Mg/kg	16.17

Mo	Mg/kg	ND
Na	%	3.39
Ni	Mg/kg	3.35
P	%	0.14
S	%	2.32
Pb	Mg/kg	ND
Sb	Mg/kg	ND
Se	Mg/kg	ND
Si	%	8.70
Sn	Mg/kg	ND
Sr	%	0.60
Ti	Mg/kg	ND
V	Mg/kg	2.51
Zn	Mg/kg	54.44

---

*Análisis proximal*

---

Humedad	%	15.91
Cenizas	%	11.93
Material volátil	%	84.63
Carbono fijo	%	3.44

---

*Nota:* \* Por diferencia con el 100% respecto a los otros elementos C, H, N, S; ND = No detectado, ppm = partes por millón.

### 7.1.1. *Análisis proximal*

El análisis proximal, constó de los parámetros: humedad, cenizas, material volátil y carbono fijo. El contenido de cenizas fue de 11.93% siendo considerado como un valor bajo en comparación al *sargassum sp.* 36.82%. Es importante un nivel bajo de cenizas porque un alto contenido de cenizas puede causar agregación en los procesos y generar tasas de transferencia de calor ineficientes y considerando la conversión de la biomasa a

biocombustible es más sencillo obtener este producto sin problemas de incrustación en el reactor.

El valor de la humedad obtenido fue de 15.91% mayor al del *sargassum sp.* 9.34% y 9.59% de las algas verdeazuladas (tabla 2) de otros estudios. La materia volátil también tiene un porcentaje alto de 84.63% y junto al contenido de cenizas provocaron el porcentaje mínimo del carbón fijo durante la pirólisis de 3.44%.

#### 7.1.2. Análisis elemental

Los datos de análisis elemental son obtenidos restando a 100% la sumatoria de las determinaciones C, H, N, S, a partir del valor de O, las cuales fueron expresadas en porcentaje en base al peso seco del alga. La biomasa de *Sargassum spp.*, según los resultados es rica en oxígeno y carbono. El oxígeno representó el 65.88 %, siendo inferior al valor del *Sargassum sp.* (67.53%) y *Saccharina japonica* (60.01%) reportado en otro estudio.

#### 7.1.3. Microanálisis de cenizas

Dentro del microanálisis de cenizas, encontramos un valor de 2.32% de contenido de azufre siendo menor al valor de *Sargassum pallidum* de la tabla 5, mientras que los elementos destacados fueron: arsénico 119.32 mg/kg, boro 192.19 mg/kg, 56.68 mg/kg y zinc 54.44 mg/kg.

#### 7.1.4. Poder calorífico

Comparando el poder calorífico superior obtenido en el presente trabajo de 16.99 MJ/kg para *sargassum spp.*, con respecto a los valores de poder calorífico de la tabla 7 para diferentes tipos de algas, puede observarse como un excelente valor. Tomando en cuenta que supera al valor de la biomasa de alga *Nannochloropsis sp.*, entrando en un rango mayor.

#### 7.2. Análisis termogravimétrico (TGA) y termogravimétrico diferencial (DTG)

Para la obtención de los parámetros cinéticos y termodinámicos del *Sargassum spp.*, se requiere de la captura de datos y análisis del TGA-DTG, a cada velocidad de calentamiento. Se ha realizado un análisis termogravimétrico (TGA), así como su derivada (DTG) para estudiar el comportamiento pirolítico del sargazo. En este sentido, se han obtenido dos tipos de gráficos que muestran las curvas del TGA y del DTG tal como se observa en la figura

8 (a-b). Tales curvas están representadas por siete diferentes velocidades de calentamiento de 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 40°C/min en atmósfera de nitrógeno (N<sub>2</sub>) con un flujo de 20 ml/min. El comportamiento de las curvas está definido claramente en función del tiempo y temperatura, debido a que cuando se observa una mayor velocidad de calentamiento se traduce en un tiempo menor para la reacción de cada muestra de sargazo [55]. Lo anterior se traduce en diversos cambios de pérdida másica, hasta un máximo, por lo tanto, el origen de ligeros desplazamientos laterales de izquierda a derecha tanto en el análisis de pérdida másica (TGA), como en su derivada (DTG), donde la ubicación de los picos es característica a razón de un mayor calentamiento y del aumento de la velocidad de calentamiento desde 10 hasta 40°C/min. El desplazamiento lateral hacia la derecha antes mencionado también puede explicarse en función del comportamiento natural del sargazo de no conducir calor más allá de la superficie de la biomasa, por lo tanto, al aumentar la velocidad de calentamiento, todo el proceso se ralentiza [56].

A partir de una etapa inicial de deshidratación, se realiza la pirólisis completa, que consiste en tres etapas donde se llevan a cabo todas las reacciones de transformación térmica de proteínas y polímeros tan importantes como la hemicelulosa, la celulosa y la lignina, en este orden de degradación respectivamente [57]. Todas las gráficas se han obtenido con resultados similares a diferentes velocidades de calentamiento.

De acuerdo a las figura 9, el proceso completo de pirólisis se divide en tres zonas (I, II y III). La zona I se originó a temperaturas menores a los 480 K (207°C) con la evaporación del agua de las muestras iniciando el proceso a partir de la temperatura ambiente (298 K). Esta primera zona se encuentra ligada por tensión superficial, así como algunos compuestos volátiles. Se observa una pequeña pérdida de masa y un pequeño pico. La masa de la muestra en tal zona, se redujo en un 17%.

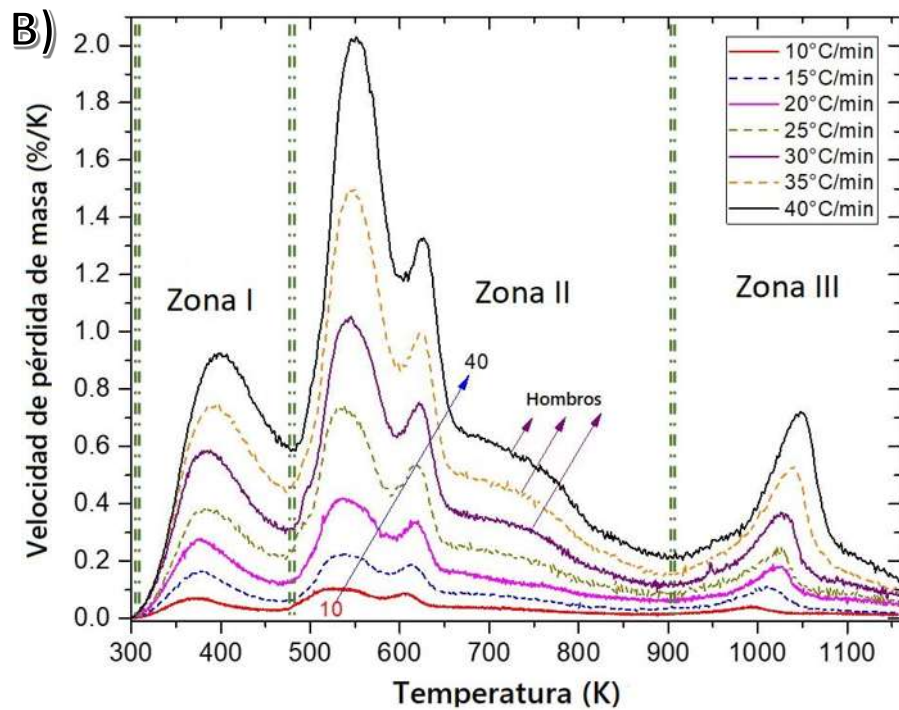
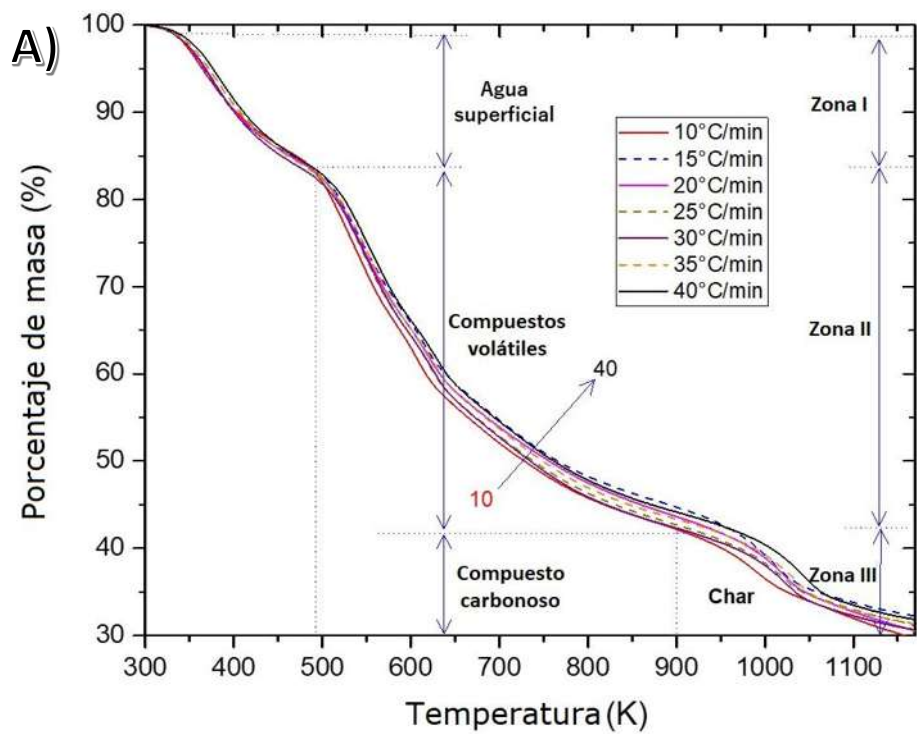
De acuerdo a la literatura, generalmente por encima de los 473 K se observa el inicio de la degradación de hemicelulosa y celulosa [58]. En la zona II, caracterizada por las temperaturas de 480 - 900 K, se mostró la descomposición más importante de la pirólisis, debido a que es donde se presenta la mayor pérdida de masa (más del 60%), por ello, en la



curva DTG se visualiza un pico superior por cada velocidad de calentamiento, el cual describe la degradación de algunos carbohidratos como la hemicelulosa que va de 480 a 600 K. El mayor pico se expresa a la velocidad de calentamiento de 40°C/min con una temperatura máxima de 553 K aproximadamente, donde la velocidad de pérdida de masa alcanzó el máximo. El segundo pico en esta zona, dado por debajo de 655 K corresponde a la degradación de celulosa y proteínas [38]. En esta zona II, también, se observa la formación de pequeños hombros, que se aprecian principalmente a partir de las últimas tres velocidades de calentamiento de 30, 35 y 40°C/min. Los hombros mencionados pueden estar relacionados a la estabilidad térmica y la cantidad de lípidos que se degradan en el sargazo, que generalmente es baja [59]. Es importante aclarar que la manera en la que se superponen todos los picos es un indicativo de que las reacciones presentes son claramente complejas debido a la degradación de los polímeros antes mencionados [60]. Similares resultados respecto al comportamiento del proceso térmico por pirólisis de sargazo se han obtenido por otras investigaciones [61, 62].

La temperatura en la que se produce la máxima velocidad de pérdida de masa, como se evidencia por el pico máximo en las curvas DTG, se ha desplazado hacia valores más altos a medida que aumentó la velocidad de calentamiento. Este desplazamiento es causado por la combinación de tiempo y temperatura. La velocidad de calentamiento más alta proporciona menos tiempo para que la muestra reaccione, lo que provoca que aumente el efecto exotérmico y un cambio en la pérdida máxima de masa [2].

Observando la zona III dada en el rango entre 900 K - 1100 K, se tiene principalmente la transformación de residuos carbonosos, así como la descomposición de algunas proteínas y de la lignina [63, 64]. Al final del proceso térmico, se obtuvo una masa residual aproximada de 30% a una temperatura final de 1100 K.



**Figura 12.** Curva termogravimétrica (TGA) y Termogravimétrica Diferencial (DTG) del *Sargassum Spp.*, de 10-40°C/min en nitrógeno. a) Curva TGA; b) Curva DTG.

### 7.3. Análisis cinético de la pirólisis del sargazo

Los parámetros cinéticos, es decir, la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor pre-exponencial ( $A$ ) ayudan a describir el comportamiento del proceso térmico aplicado a las muestras, en este caso, pirólisis, es por ello, que para su obtención y análisis de cada parámetro se han aplicado cinco métodos iso-conversionales (también llamados de modelo libre) y no-isotermicos: Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Starink y Popescu; y un método no iso-conversional conocido como Kissinger, esto, con la finalidad de lograr la optimización de los parámetros antes descritos.

#### 7.3.1. Energía de activación ( $E_a$ ) y coeficiente de correlación ( $R^2$ )

Para determinar la energía de activación, se usan los datos obtenidos del análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial (DTG), aplicando los seis modelos matemáticos de Friedman, Flynn-Wall-Ozawa (OFW), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Starink, Popescu y Kissinger presentados en el punto 2.7 del marco teórico. Obteniendo la ecuación linealizada de cada modelo (tabla 8) y graficarla con respecto al inverso de la temperatura ( $1/T$ ) con conversiones que oscilan en el rango de  $\alpha = 0.10 - 0.90$  con un intervalo de 0.05. En este sentido, cada valor de conversión representa una recta en los gráficos. A partir del valor de la pendiente " $m$ " obtenido en cada recta, se determina el valor de la energía de activación aparente despejando la variable de energía de activación de acuerdo a cada expresión mostrada en la tabla 8 por cada modelo [65, 66].

En las figuras 10 – 15, se observan las diferentes rectas derivadas de los distintos métodos aplicados, las rectas corresponden, como anteriormente se ha mencionado, a los diferentes niveles del grado de avance o de conversión ( $\alpha$ ) alcanzado durante el proceso de pirólisis a las siete velocidades de calentamiento ( $\beta$ ) de 10 – 40 °C/min. Las tablas 12 – 17, muestran los parámetros cinéticos: energía de activación, factor pre-exponencial y el coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ), de acuerdo al grado de conversión, éstos, obtenidos de las rectas de cada modelo respectivamente.

De acuerdo a la figura 10 y la tabla 12 del modelo de Friedman, se observa que cuando el grado de conversión de  $\alpha = 0.10$ , se tiene un valor de energía de activación de 114 KJ/mol

lo cual está referido al inicio del proceso de deshidratación de la biomasa. Hay una disminución en la energía de activación de  $\alpha = 0.15$  hasta  $\alpha = 0.20$ , seguido de un aumento considerable hasta 0.35 donde se presenta la degradación de la hemicelulosa y, por lo tanto, un mayor valor de energía de activación.

Nuevamente para 0.40 de  $\alpha$ , se presenta una disminución de energía, sin embargo, aumenta en el rango de  $\alpha = 0.45 - 0.50$ , siendo el punto donde se degrada la celulosa y algunas proteínas.

Para  $\alpha = 0.80$  el valor de energía de activación es el más bajo debido a que en el proceso de pirólisis no es necesaria una gran cantidad de energía para continuar degradando el material, esto puede verse en la curva termogravimétrica diferencial de la figura 8 b) para temperaturas entre 850 a 950 K con una pérdida mínima de pérdida de masa.

Sin embargo, al llegar a un nivel de conversión de 0.90, se presenta la degradación final de la lignina presente en el sargazo, debido a sus fuertes enlaces entre los monómeros, en comparación a la celulosa y hemicelulosa que son más fáciles de romper [67], por lo tanto, se presenta un valor más alto de energía de activación siendo de 509.42 kJ/mol es conferido. El valor de la energía de activación cercano o mayor a 500 kJ/mol, también se ha reportado por otras investigaciones de *Sargassum spp.*, y se atribuye principalmente a la transformación térmica de proteínas [70]. Este comportamiento también puede estar relacionado a cambios en el mecanismo de reacción cuando el valor del grado de avance es muy elevado, promoviendo la ruptura de enlaces más fuertes, como el covalente en la estructura del sargazo [68]. En general se aprecia que los rangos mínimos y máximos de la energía de activación son: 85.20 - 509.42, 87.31 - 445.89, 84.59 - 452.19, 84.82 - 452.50 y de 84.15 - 426.67 kJ/mol respectivamente para los modelos de Friedman, OFW, KAS, Starink y Popescu.

Comparando los valores de energía de activación ( $E_a$ ) de Friedman respecto a los valores de FWO, KAS, Starink, Popescu, se observan resultados muy semejantes con una pequeña diferencia numérica. Los valores obtenidos de energía de activación promedio de los métodos cinéticos FWO, Friedman, KAS, Starink, Popescu, y Kissinger son de 203.35, 213.92,

203.55, 203.81, 206.25 y 178.63 KJ/mol respectivamente. Es importante comentar que generalmente se reporta el promedio de la energía de activación, lo cual es válido en los estudios de cinética de biomasa [69]. Resultados semejantes de este parámetro, se han reportado por otras investigaciones donde el promedio de la  $E_a$  de *Sargassum spp.*, presenta variaciones entre 210 y 220 kJ/mol [19]. La explicación de las diferencias entre las energías de activación promedio está en relación al mecanismo del modelo matemático utilizado, ya sea en base a la velocidad de conversión o velocidad de calentamiento. De acuerdo al comportamiento pirolítico observado del sargazo, se considera que esta biomasa marina depende más de la velocidad de calentamiento, tal como se puede observar en el gráfico del DTG de la figura 8(b). Resultados muy semejantes se han reportado también en otras investigaciones [70].

Adicionalmente, en estudios recientes se ha reportado que la energía de activación promedio por el método de KAS de las macroalgas del lago Nacharam, Hyderabad de India fue de 157.61 KJ/mol [5] en comparación al valor de la energía de activación más alto por el mismo método reportado en esta investigación del *Sargassum spp.*, siendo de 203.55 KJ/mol. Para el alga *Dunaliella tertiolecta*, la energía de activación promedio por el método FWO es de 146.421 KJ/mol [22].

Comparativamente con los modelos de Friedman, FWO, KAS, Starink, Popescu, en el método Kissinger, representado por la figura 14 y tabla 17, se obtiene el valor más bajo de  $E_a$ , tal valor es aproximado a 180 kJ/mol que indica en promedio una diferencia aproximada de 20 kJ/mol respecto a los otros cinco modelos. Es importante mencionar que el método Kissinger no es iso-conversional, es decir, no requiere de información adicional del mecanismo de reacción, y la energía de activación, que se obtiene a partir del pico de máxima degradación del gráfico de DTG, se considera constante en todo el proceso pirolítico del sargazo [71, 72]. En este sentido, se obtiene solo un valor de  $E_a$  para toda la reacción de la pirólisis y, por lo tanto, muestra parcialmente la verdadera naturaleza de la cinética del proceso térmico [73]. Sin embargo, este método nos da una idea muy aproximada del valor promedio de la energía de activación, que, en nuestro caso, es de 200 kJ/mol en promedio para el sargazo en este estudio.

Como ejemplo comparativo con una biomasa terrestre, como lo es la hoja de plátano, la energía de activación promedio obtenida de los métodos KAS, FWO, Starink, Friedman y Kissinger fue 79.36, 84.02, 92.12, 73.89 y 70.75 kJ/mol, respectivamente [54], y en comparación a los resultados obtenidos por los mismos métodos aplicados para este estudio, el *Sargassum spp.*, resulta con mayor energía de activación, es decir, será mayor la barrera que es necesario romper para que la degradación de la biomasa sea factibles. En este caso la hoja de plátano sería más fácil de degradar por pirólisis.

Otro aspecto a tomar en cuenta es el excelente valor del coeficiente de regresión lineal ( $R^2$ ) obtenido a partir de los datos experimentales en el rango de  $\alpha$  desde 0.1 hasta 0.9. Este valor está representado en los gráficos de las figuras 10– 15. Los valores del coeficiente de correlación lineal van de 0.9359 hasta 0.9994, muy próximos a la unidad, lo cual permite considerar que los resultados obtenidos son confiables [74]. Tal coeficiente, se mantuvo en promedio con un valor de 0.97 para todos los métodos utilizados con excepción del método Kissinger (tabla 17), donde el valor de  $R^2$  fue ligeramente mayor ( $R^2 = 0.9948$ ). De acuerdo a tales resultados de energía de activación y de  $R^2$ , consideramos que los seis modelos cinéticos utilizados, así como nuestros resultados, son aceptables.

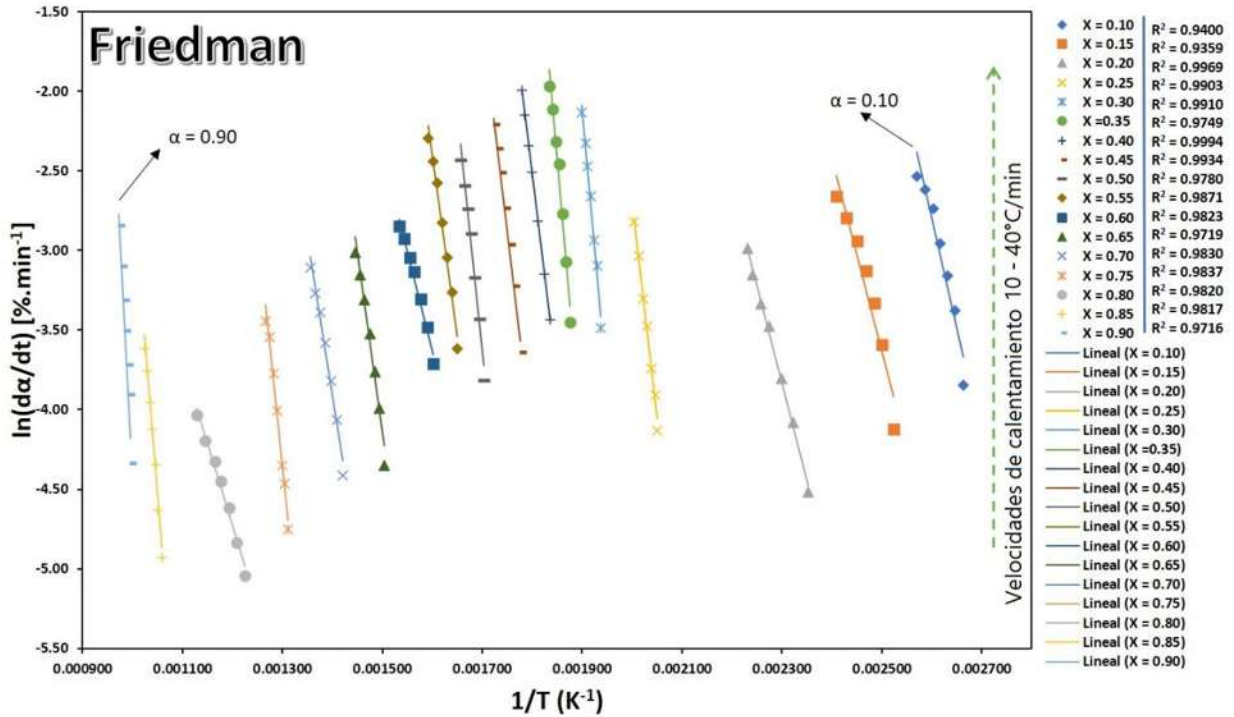
### 7.3.2. Factor pre-exponencial ( $A$ )

El factor pre-exponencial o grado de colisión ( $A$ ) de las partículas en la reacción pirolítica [75], se obtuvo de forma manual mediante el intercepto de la ordenada ( $b$ ) de cada una de las líneas rectas (figuras 9 – 14), y con un despeje en función de las propiedades de logaritmo natural ( $\ln$ ) y la exponencial ( $e$ ). Ecuaciones dadas en la tabla 9 y de acuerdo al modelo matemático empleado. Los valores de  $A$  de acuerdo a los modelos de Friedman, OFW, KAS, Starink y Popescu presentan los siguientes rangos de magnitud entre 0.10 y 0.90 de  $\alpha$ :  $3.23E+01 - 4.09E+26 \text{ seg}^{-1}$  (Friedman),  $7.75E+04 - 3.23E+27 \text{ seg}^{-1}$  (OFW),  $1.12E+04 - 9.35E+27 \text{ seg}^{-1}$  (KAS),  $5.72E+00 - 1.85E+19 \text{ seg}^{-1}$  (Starink) y  $4.90E+02 - 3.90E+24 \text{ seg}^{-1}$  (Popescu). En el caso del método Kissinger y debido a su mecanismo operacional se obtuvo el valor único de  $5.91E+15 \text{ seg}^{-1}$ .

Los valores de factor pre-exponencial promedio obtenidos por cada método oscilan entre  $E+08$  y  $E+26 \text{ seg}^{-1}$ , siendo  $3.21E+25$ ,  $1.90E+26$ ,  $5.50E+26$ ,  $1.09E+18$ ,  $2.82E+23$  y  $5.91E+15 \text{ seg}^{-1}$ , de acuerdo a los modelos de Friedman, FWO, KAS, Starink, Popescu y Kissinger, respectivamente. Valores semejantes del factor pre-exponencial se han publicado para biomasa terrestre de hojas de plátano donde su valor oscila en los órdenes de magnitud entre  $E+7$  y  $E+33 \text{ seg}^{-1}$ , para valores de conversión bajos ( $\alpha = 0.1$ ) y altos ( $\alpha = 0.8$ ) respectivamente [¡Error! Marcador no definido.], así mismo para residuos de ganado e quino donde el factor  $A$  presenta una variación entre  $5.49E+09 \text{ seg}^{-1}$  ( $\alpha = 0.05$ ) y  $1.33E+30 \text{ seg}^{-1}$  ( $\alpha = 0.85$ ) [76]. Se observa que, en todo el proceso de degradación térmica, los valores de  $A$  son muy heterogéneos obteniéndose valores muy bajos y muy altos. Tal comportamiento se puede atribuir a la complejidad tanto en su composición como en las reacciones presentes en la degradación del sargazo. Con un valor de  $A$  igual a  $E+4 \text{ seg}^{-1}$ , se considera que no hay un cambio significativo entre el complejo activo y el reactivo [77]. Algunos valores del factor pre-exponencial mostrados en las tablas 12-16 se encuentran en el orden de  $10^4 \text{ seg}^{-1}$ , en este sentido también la energía de activación se redujo a 85.2, 109.92, 101.5, 101.98 y 87.5 kJ/mol para los modelos de Friedman, OFW, KAS, Starink y Popescu, respectivamente. Estos resultados pueden estar relacionados a la transformación térmica de la hemicelulosa contenida en el sargazo [78]. En el caso de los valores más elevados del factor de frecuencia, también se tiene un mayor valor de la energía de activación lo cual aumenta la colisión molecular en la pirólisis de la biomasa [79].

Un valor de  $A$  menor a  $E+9 \text{ seg}^{-1}$  muestra que solo se está produciendo una reacción de manera superficial y cuando  $A$  se encuentra entre  $E+10$  y  $E+12 \text{ seg}^{-1}$ , puede significar que se está produciendo la descomposición de la celulosa o algunas proteínas en el caso del sargazo. Este rango de variación también puede indicar la rotación del material en comparación al reactivo inicial [80]. Para valores mayores a  $E+14 \text{ seg}^{-1}$  se infiere una alta colisión de moléculas y, por lo tanto, una mayor energía de activación para la pirólisis del sargazo. Estos resultados revelan que la colisión entre moléculas aumenta, lo que conduce a un aumento en la velocidad de reacción para la pirólisis de biomasa [54].





**Figura 13.** Curva del modelo cinético de Friedman para la determinación de  $E_a$ ,  $A$  y  $R^2$  de *Sargassum spp.*

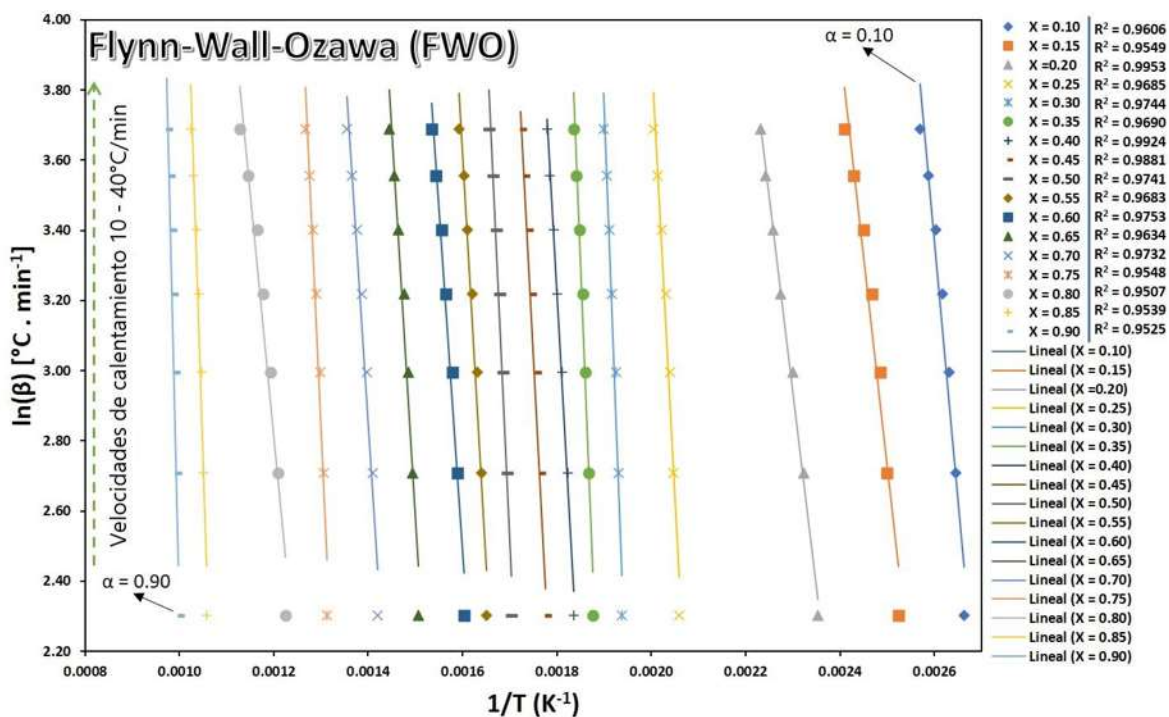
**Tabla 12.**

Valor de la energía de activación,  $E_a$ , coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y factor pre-exponencial,  $A$  por el método de **Friedman** a diferentes velocidades de calentamiento (10-40°C/min).

Conversión, $\alpha$	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	$A$ (seg <sup>-1</sup> )
0.10	114.00	0.9400	3.08E+12
0.15	101.34	0.9359	7.57E+09
0.20	101.21	0.9969	5.22E+08
0.25	228.98	0.9903	9.65E+20
0.30	290.40	0.9910	1.37E+26
0.35	304.64	0.9749	4.09E+26
0.40	212.73	0.9994	1.34E+17
0.45	224.03	0.9934	2.82E+17
0.50	250.26	0.9780	7.40E+18
0.55	187.86	0.9871	7.67E+12
0.60	104.03	0.9823	2.21E+05
0.65	187.94	0.9719	1.40E+11
0.70	164.89	0.9830	3.80E+08
0.75	250.21	0.9837	2.11E+13



0.80	85.20	0.9820	3.23E+01
0.85	319.42	0.9817	5.75E+13
0.90	509.42	0.9716	7.92E+22
<b>Promedio</b>	<b>213.92</b>	<b>0.9790</b>	<b>3.21E+25</b>



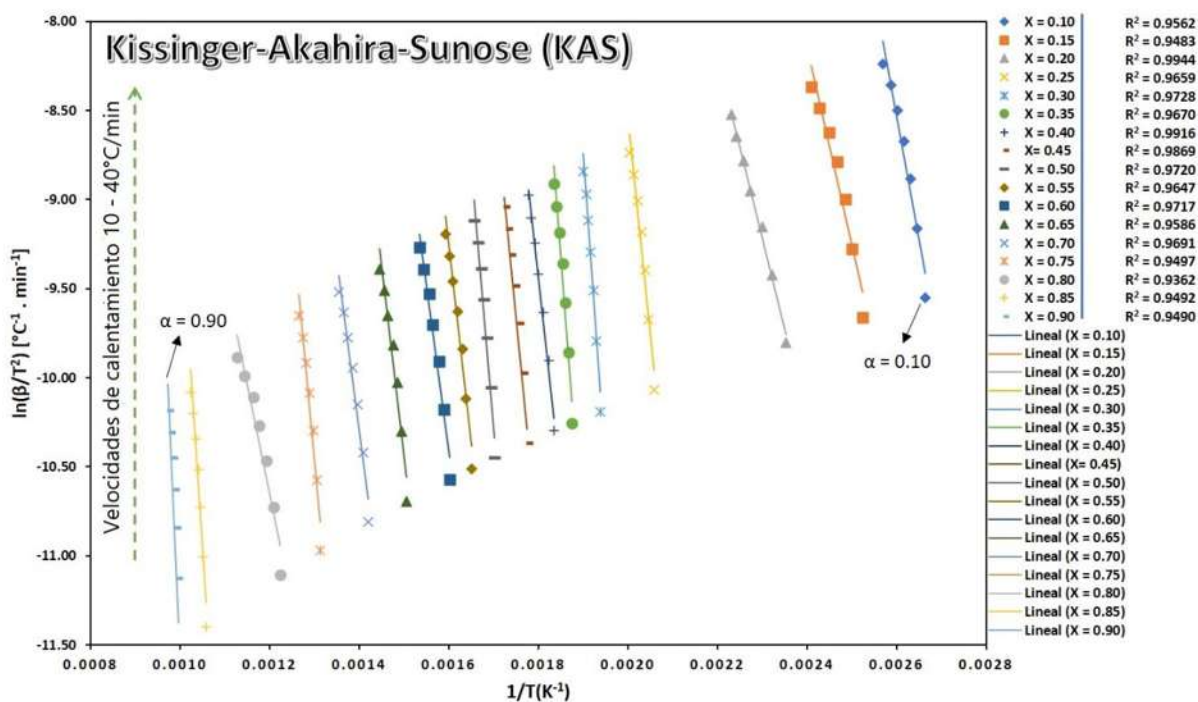
**Figura 14.** Curva del modelo cinético propuesto por Flynn Wall Ozawa para la determinación de  $E_a$ ,  $A$  y  $R^2$  de *Sargassum spp.*

**Tabla 13.**

Valor de energía de activación,  $E_a$ , coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y factor pre-exponencial,  $A$  por método **FWO** a diferentes velocidades de calentamiento (10-40°C/min).

Conversión, $\alpha$	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	$A$ (seg <sup>-1</sup> )
0.10	115.78	0.9606	2.53E+14
0.15	94.56	0.9549	4.55E+10
0.20	87.31	0.9953	6.78E+08
0.25	200.33	0.9685	7.48E+19
0.30	285.98	0.9744	3.23E+27
0.35	263.27	0.9690	2.97E+24
0.40	187.10	0.9924	1.24E+16
0.45	206.47	0.9881	2.11E+17
0.50	237.63	0.9741	2.36E+19

0.55	183.52	0.9683	7.97E+13
0.60	155.93	0.9753	1.13E+11
0.65	178.14	0.9634	1.02E+12
0.70	165.05	0.9732	1.52E+10
0.75	228.48	0.9548	4.56E+13
0.80	109.92	0.9507	7.75E+04
0.85	311.56	0.9539	1.40E+15
0.90	445.89	0.9525	2.03E+21
<b>Promedio</b>	<b>203.35</b>	<b>0.9688</b>	<b>1.90E+26</b>



**Figura 15.** Curva del modelo cinético propuesto por Kissinger Akahira Sunose para la determinación de  $E_a$ ,  $A$  y  $R^2$  de *Sargassum spp.*

**Tabla 14.**

Valor de energía de activación,  $E_a$ , coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y factor pre-exponencial,  $A$  por método **KAS** a diferentes velocidades de calentamiento (10-40°C/min).

Conversión, $\alpha$	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	$A$ (seg <sup>-1</sup> )
0.10	115.44	0.9562	2.17E+14
0.15	92.73	0.9483	2.28E+10
0.20	84.59	0.9944	2.47E+08
0.25	202.55	0.9659	1.18E+20

0.30	292.19	0.9728	9.35E+27
0.35	270.49	0.9670	6.83E+24
0.40	187.62	0.9916	1.34E+16
0.45	207.69	0.9869	2.60E+17
0.50	240.08	0.9720	3.57E+19
0.55	182.80	0.9647	6.60E+13
0.60	153.44	0.9717	6.23E+10
0.65	176.13	0.9586	6.57E+11
0.70	161.65	0.9691	7.35E+09
0.75	227.47	0.9497	3.71E+13
0.80	101.50	0.9362	1.12E+04
0.85	311.78	0.9492	1.38E+15
0.90	452.19	0.9490	3.73E+21
<b>Promedio</b>	<b>203.55</b>	<b>0.9649</b>	<b>5.50E+26</b>

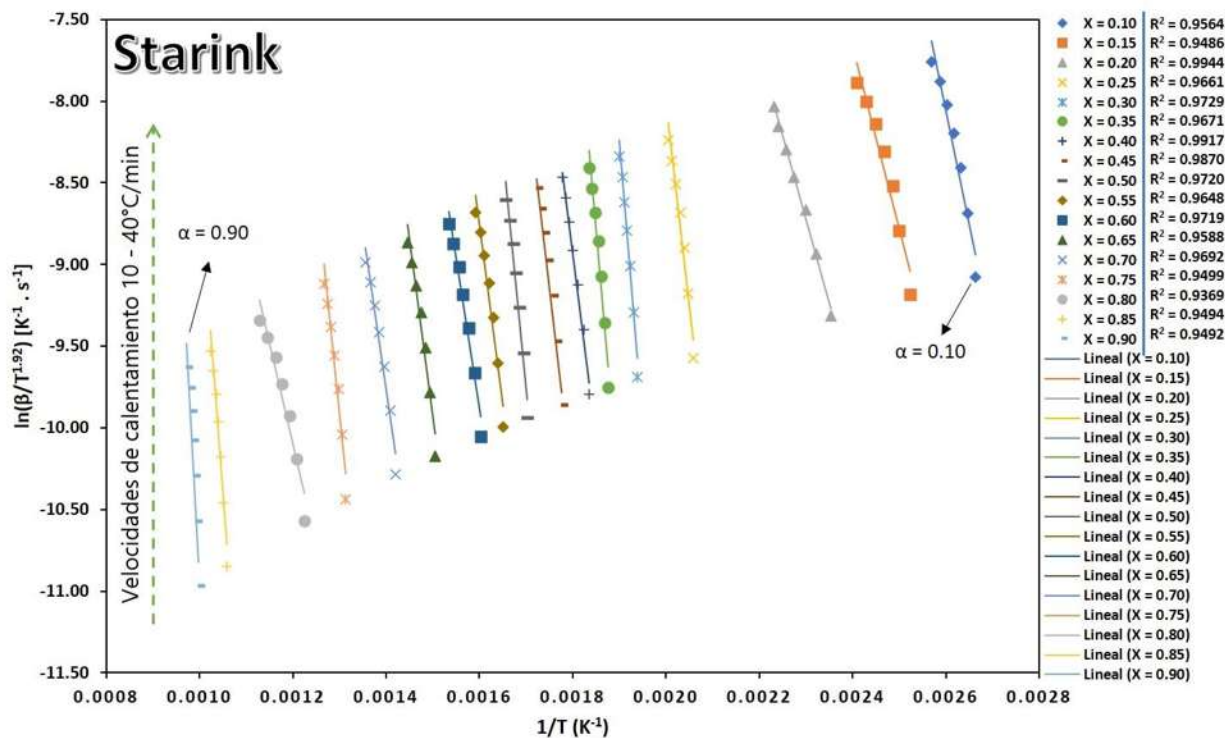


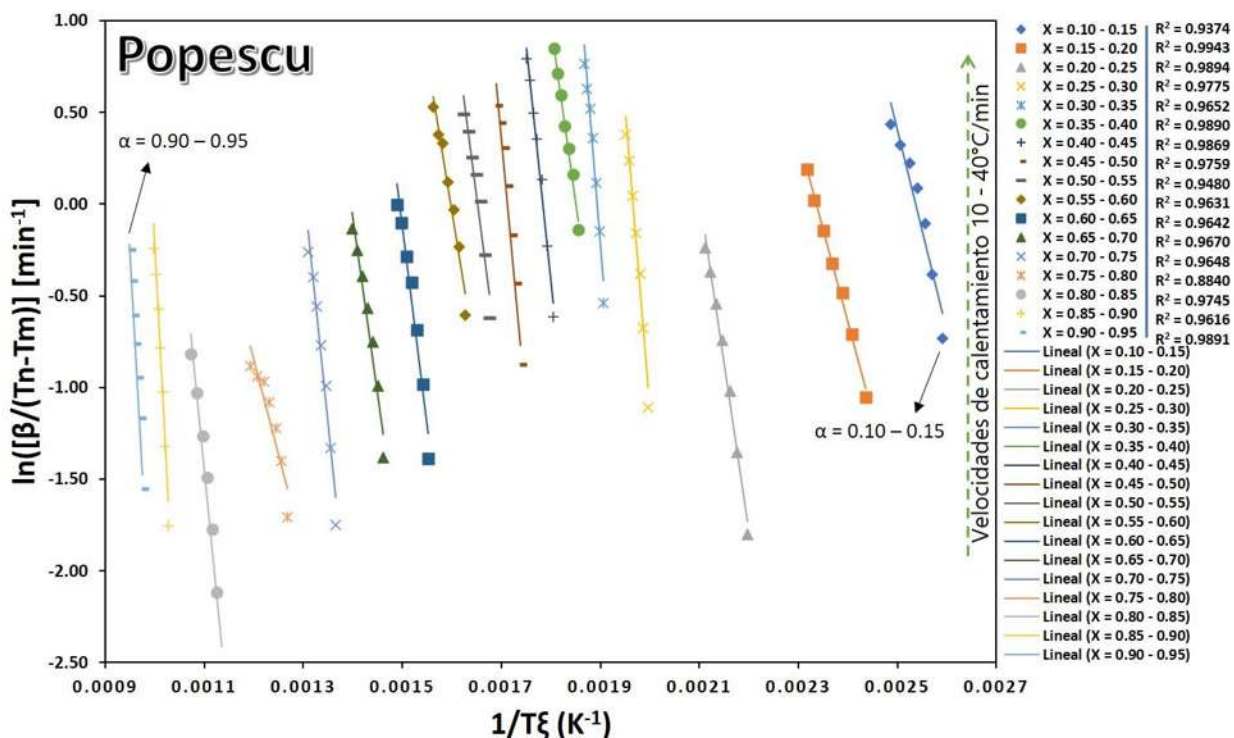
Figura 16. Curva del modelo cinético propuesto por Starink para la determinación de  $E_a$ ,  $A$  y  $R^2$  de *Sargassum spp.*

Tabla 15.

Valor de energía de activación,  $E_a$ , coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y factor pre-exponencial,  $A$  por método **Starink** a diferentes velocidades de calentamiento (10-40°C/min).

Conversión, $\alpha$	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	$A$ (seg <sup>-1</sup> )
0.10	115.61	0.956	2.68E+06
0.15	92.93	0.949	4.37E+02
0.20	84.82	0.994	5.72E+00
0.25	202.72	0.966	4.81E+11
0.30	292.30	0.973	1.85E+19
0.35	270.63	0.967	1.58E+16
0.40	187.84	0.992	6.44E+07
0.45	207.91	0.987	1.02E+09
0.50	240.29	0.972	1.05E+11
0.55	183.06	0.965	3.37E+05
0.60	153.74	0.972	4.53E+02
0.65	176.44	0.959	3.64E+03

0.70	162.00	0.969	4.86E+01
0.75	227.80	0.950	1.25E+05
0.80	101.98	0.937	1.92E-04
0.85	312.17	0.949	2.52E+06
0.90	452.50	0.949	3.24E+12
<b>Promedio</b>	<b>203.81</b>	<b>0.9651</b>	<b>1.09E+18</b>



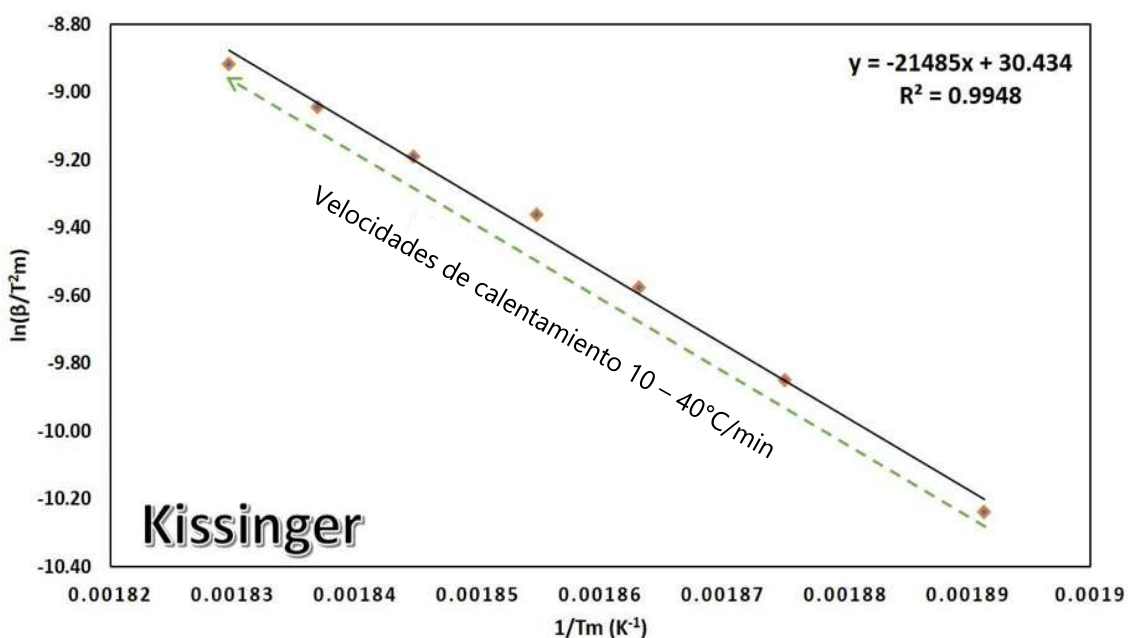
**Figura 17.** Curva del modelo cinético propuesto por Popescu para la determinación de  $E_a$ ,  $A$  y  $R^2$  de *Sargassum spp.*

**Tabla 16.**

Valor de la energía de activación,  $E_a$ , coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y factor pre-exponencial,  $A$  por el método de **Popescu** a diferentes velocidades de calentamiento (10-40°C/min).

Conversión, $\alpha$	$E_a$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	$A$ (seg <sup>-1</sup> )
0.10 - 0.15	91.37	0.9374	1.23E+09
0.15 - 0.20	84.15	0.9943	1.87E+07
0.20 - 0.25	153.58	0.9894	7.95E+13
0.25 - 0.30	268.11	0.9775	3.90E+24
0.30 - 0.35	271.57	0.9652	8.95E+23
0.35 - 0.40	159.88	0.9890	3.81E+12

0.40 - 0.45	212.16	0.9869	8.58E+16
0.45 - 0.50	241.80	0.9459	6.72E+18
0.50 - 0.55	170.90	0.9480	9.97E+11
0.55 - 0.60	140.84	0.9631	1.11E+09
0.60 - 0.65	177.37	0.9642	1.55E+11
0.65 - 0.70	160.46	0.9670	1.31E+09
0.70 - 0.75	220.05	0.9648	2.99E+12
0.75 - 0.80	87.50	0.8840	4.90E+02
0.80 - 0.85	228.11	0.9745	1.45E+10
0.85 - 0.90	426.67	0.9616	1.03E+20
0.90 - 0.95	411.66	0.9891	2.35E+18
<b>Promedio</b>	<b>206.25</b>	<b>0.9648</b>	<b>2.82E+23</b>



**Figura 18.** Curva del modelo cinético propuesto por Kissinger para la determinación de  $Ea$ ,  $A$  y  $R^2$  de *Sargassum spp.*

**Tabla 17.**

Valor de la energía de activación,  $Ea$ , coeficiente de correlación ( $R^2$ ) y factor preexponencial,  $A$  por método **Kissinger** a diferentes velocidades de calentamiento (10-40°C/min).

$Ea$ (KJ mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	$A$ (seg <sup>-1</sup> )
178.63	0.9948	5.91E+15

#### 7.4. Análisis termodinámico del sargazo

A través del tratamiento de los datos derivados del análisis termogravimétrico (TGA), su primera derivada (DTG), los valores de energía de activación ( $E_a$ ) y la temperatura máxima ( $T_m$ ) en el punto de mayor velocidad de degradación (DTG), ha sido posible determinar los valores de los parámetros termodinámicos como la variación de la entalpía ( $\Delta H$ ), energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) y la variación de la entropía ( $\Delta S$ ). Generalmente cuando se realiza el análisis termodinámico de biomasa, se considera el cálculo del factor pre-exponencial ( $A$ ) a una baja velocidad de calentamiento tomando en cuenta la energía de activación ya calculada, así como la temperatura del pico máximo del DTG. En este caso y con la intención de hacer una comparación, también se ha realizado el análisis respectivo. Los tres parámetros termodinámicos ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ), así como el factor pre-exponencial ( $A$ ), se han calculado a través de las ecuaciones presentadas en la tabla 10, donde se puede observar que es requerido el valor de la energía de activación obtenida a partir de los seis modelos cinéticos de Friedman, OFW, KAS, Starink, Popescu y Kissinger. La razón de cambio de la velocidad de calentamiento ( $\beta$ ) es fundamental para el correcto análisis termodinámico, y debido a que las diversas interacciones entre los elementos que constituyen al sargazo aumentan proporcionalmente con  $\beta$  en la transformación térmica, es importante considerar una baja velocidad de calentamiento para aumentar la precisión en los resultados en las zonas de degradación estudiadas [81]. En este sentido y con la finalidad de optimizar el análisis termodinámico al reducir tales interacciones, se ha considerado un valor de  $\beta = 15^\circ\text{C}/\text{min}$ . Los resultados de  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  y  $A$ , se muestran en las tablas 18 – 23 en función de los métodos de Friedman, OFW, KAS, Starink, Popescu y Kissinger.

**Tabla 18.**

Parámetros termodinámicos de *Sargassum spp.* calculado por el método **Friedman** a  $15^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Conversión, $\alpha$	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ (seg <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)
0.10	114.00	1.77E+09	110.86	152.79	-78.61
0.15	101.34	9.03E+07	98.01	153.31	-103.68
0.20	101.21	8.75E+07	97.63	153.31	-104.42
0.25	228.98	6.47E+20	224.91	149.69	141.04

0.30	290.40	8.52E+26	286.09	148.64	257.73
0.35	304.64	2.22E+28	300.19	148.43	284.56
0.40	212.73	1.54E+19	208.17	150.02	109.04
0.45	224.03	2.08E+20	219.31	149.79	130.36
0.50	250.26	8.60E+22	245.35	149.30	180.10
0.55	187.86	4.99E+16	182.79	150.57	60.42
0.60	104.03	1.70E+08	98.80	153.19	-101.98
0.65	187.94	5.08E+16	182.38	150.57	59.64
0.70	164.89	2.46E+14	158.99	151.15	14.71
0.75	250.21	8.50E+22	243.84	149.30	177.27
0.80	85.20	1.99E+06	78.33	154.08	-142.04
0.85	319.42	6.52E+29	311.51	148.22	306.17
0.90	509.42	4.24E+48	501.05	146.15	665.45
<b>Promedio</b>	<b>213.92</b>	<b>2.49E+47</b>	<b>208.72</b>	<b>150.50</b>	<b>109.16</b>

**Tabla 19.**

Parámetros termodinámicos de *Sargassum spp.* calculado por el método **FWO** a 15°C min<sup>-1</sup>.

<b>Conversión, <math>\alpha</math></b>	<b><math>E_a</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>A</math> (seg<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta H</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta G</math> (kJ/mol)</b>	<b><math>\Delta S</math> (J/mol.K)</b>
0.10	115.78	2.68E+09	112.64	152.72	-75.15
0.15	94.56	1.83E+07	91.23	153.61	-116.97
0.20	87.31	3.29E+06	83.73	153.97	-131.69
0.25	200.33	8.85E+17	196.26	150.29	86.21
0.30	285.98	3.10E+26	281.67	148.71	249.32
0.35	263.27	1.70E+24	258.81	149.07	205.77
0.40	187.10	4.18E+16	182.54	150.59	59.91
0.45	206.47	3.64E+18	201.75	150.15	96.75
0.50	237.63	4.73E+21	232.72	149.53	155.99
0.55	183.52	1.83E+16	178.45	150.67	52.07
0.60	155.93	3.09E+13	150.71	151.40	-1.30
0.65	178.14	5.29E+15	172.58	150.81	40.83
0.70	165.05	2.56E+14	159.15	151.15	15.01
0.75	228.48	5.78E+20	222.11	149.70	135.77
0.80	109.92	6.79E+08	103.05	152.95	-93.56
0.85	311.56	1.08E+29	303.65	148.33	291.24
0.90	445.89	2.22E+42	437.51	146.74	545.21
<b>Promedio</b>	<b>203.35</b>	<b>1.31E+41</b>	<b>198.15</b>	<b>150.61</b>	<b>89.14</b>



**Tabla 20.**

Parámetros termodinámicos de *Sargassum spp.* calculado por el método **KAS** a 15°C min<sup>-1</sup>.

Conversión, $\alpha$	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ (seg <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)
0.10	115.44	2.47E+09	112.30	152.73	-75.81
0.15	92.73	1.18E+07	89.40	153.70	-120.57
0.20	84.59	1.73E+06	81.02	154.11	-137.05
0.25	202.55	1.48E+18	198.49	150.24	90.48
0.30	292.19	1.28E+27	287.88	148.61	261.13
0.35	270.49	8.90E+24	266.04	148.95	219.53
0.40	187.62	4.72E+16	183.06	150.58	60.92
0.45	207.69	4.83E+18	202.98	150.13	99.10
0.50	240.08	8.31E+21	235.18	149.48	160.68
0.55	182.80	1.55E+16	177.73	150.69	50.69
0.60	153.44	1.73E+13	148.21	151.47	-6.10
0.65	176.13	3.32E+15	170.57	150.86	36.96
0.70	161.65	1.16E+14	155.75	151.24	8.46
0.75	227.47	4.58E+20	221.10	149.72	133.84
0.80	101.50	9.37E+07	94.62	153.30	-110.03
0.85	311.78	1.14E+29	303.87	148.32	291.66
0.90	452.19	9.33E+42	443.81	146.68	557.14
<b>Promedio</b>	<b>203.55</b>	<b>5.49E+41</b>	<b>198.35</b>	<b>150.64</b>	<b>89.47</b>

**Tabla 21.**

Parámetros termodinámicos de *Sargassum spp.* calculado por el método **Starink** a 15°C min<sup>-1</sup>.

Conversión, $\alpha$	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ (seg <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)
0.10	115.61	2.57E+09	112.46	152.72	-75.49
0.15	92.93	1.24E+07	89.60	153.69	-120.18
0.20	84.82	1.82E+06	81.24	154.10	-136.61
0.25	202.72	1.54E+18	198.65	150.23	90.79
0.30	292.30	1.32E+27	288.00	148.61	261.35
0.35	270.63	9.19E+24	266.18	148.95	219.80
0.40	187.84	4.96E+16	183.28	150.57	61.33
0.45	207.91	5.08E+18	203.19	150.12	99.51
0.50	240.29	8.72E+21	235.38	149.48	161.07
0.55	183.06	1.65E+16	177.99	150.69	51.20
0.60	153.74	1.86E+13	148.52	151.46	-5.52

0.65	176.44	3.57E+15	170.88	150.85	37.55
0.70	162.00	1.26E+14	156.10	151.23	9.14
0.75	227.80	4.95E+20	221.43	149.72	134.47
0.80	101.98	1.05E+08	95.11	153.28	-109.08
0.85	312.17	1.24E+29	304.26	148.32	292.40
0.90	452.50	1.00E+43	444.12	146.67	557.73
<b>Promedio</b>	<b>203.81</b>	<b>5.89E+41</b>	<b>198.61</b>	<b>150.63</b>	<b>89.97</b>

**Tabla 22.**

Parámetros termodinámicos de *Sargassum spp.* calculado por el método Popescu a 15°C min<sup>-1</sup>.

Conversión, $\alpha$	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ (seg <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)
0.10 - 0.15	91.37	8.60E+06	88.23	153.77	-122.89
0.15 - 0.20	84.15	1.55E+06	80.82	154.13	-137.46
0.20 - 0.25	153.58	1.79E+13	150.00	151.46	-2.75
0.25 - 0.30	268.11	5.16E+24	264.05	148.99	215.73
0.30 - 0.35	271.57	1.14E+25	267.26	148.94	221.86
0.35 - 0.40	159.88	7.72E+13	155.43	151.29	7.76
0.40 - 0.45	212.16	1.35E+19	207.60	150.03	107.94
0.45 - 0.50	241.80	1.23E+22	237.08	149.45	164.31
0.50 - 0.55	170.90	9.91E+14	166.00	150.99	28.14
0.55 - 0.60	140.84	9.28E+11	135.77	151.85	-30.15
0.60 - 0.65	177.37	4.42E+15	172.14	150.83	39.97
0.65 - 0.70	160.46	8.83E+13	154.90	151.27	6.80
0.70 - 0.75	220.05	8.32E+19	214.16	149.87	120.54
0.75 - 0.80	87.50	3.44E+06	81.13	153.96	-136.55
0.80 - 0.85	228.11	5.31E+20	221.24	149.71	134.11
0.85 - 0.90	426.67	2.79E+40	418.76	146.93	509.69
0.90 - 0.95	411.66	9.10E+38	403.28	147.09	480.37
<b>Promedio</b>	<b>206.25</b>	<b>1.69E+39</b>	<b>201.05</b>	<b>150.62</b>	<b>94.55</b>

**Tabla 23.**

Parámetros termodinámicos de *Sargassum spp.* calculado por el método Kissinger a 15°C min<sup>-1</sup>.

<i>Ecuación</i>	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ (seg <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)
-----------------	-------------------	--------------------------	------------------------	---------------------	----------------------

$y = -21485x + 30.434$	178.63	5.91E+15	173.43	150.79	42.44
------------------------	--------	----------	--------	--------	-------

#### 7.4.1. Variación de entalpía ( $\Delta H$ )

El cambio de entalpía,  $\Delta H$ , es la diferencia entre el nivel de energía entre del reactivo y el complejo activado, esta energía es necesaria para la separación de enlaces reactivos.

De acuerdo a las tablas 18-23, los valores de  $\Delta H$  obtenidos por los métodos Friedman, FWO, KAS, Starink, Popescu y Kissinger fueron de 208.72, 198.15, 198.35, 198.61, 201.05 y 173.43 kJ/mol respectivamente. De acuerdo a los primeros 5 modelos, se aprecia que el valor más alto se origina en la fracción de conversión con mayor energía de activación, de 0.90. Los métodos de Starink y KAS poseen valores semejantes con una pequeña diferencia, siendo de 444.12 kJ/mol y 443.81 kJ/mol, respectivamente para la conversión de 0.90. Los valores para el mismo grado de conversión obtenidos por los métodos FWO y Popescu de 437.51 kJ/mol y 403.28 kJ/mol respectivamente, tienen una diferencia mayor entre sí, pero es próxima a los valores de Starink y Popescu. Ahora bien, el método de Friedman refleja un  $\Delta H$  ligeramente superior al de los demás métodos, para la conversión de 0.90, de 501.05 kJ/mol.

La diferencia de valores entre la entalpía y la energía de activación reduce la barrera para generar la reacción pirolítica. Cuanto mayor sea la diferencia, es más improbable que ocurra la reacción. La diferencia entre los valores medios de la energía de activación y el cambio de entalpía del *Sargassum spp.*, basándonos en los resultados del método de Kissinger, es menor a 6 kJ/mol (5.2 kJ/mol), lo que significa que el *Sargassum spp.*, está predispuesto al proceso de pirólisis [82]. Ahora bien, la diferencia entre los resultados promedio de la energía de activación y el cambio de entalpía obtenidos de los modelos de Friedman, FWO, KAS, Starink y Popescu indican el mismo valor de 5.2 kJ/mol confirmando un aceptable proceso de pirólisis.

El cambio de entalpía promedio obtenidos por los modelos de Popescu, Starink, Friedman, KAS y FWO se encuentran en un valor alrededor de los 200 kJ/mol aproximadamente superando el valor de 173.43 kJ/mol del modelo de Kissinger, lo que indica que este último modelo no muestra un resultado seguro para el sargazo.

De acuerdo a los datos de cambio de entalpía de los 6 métodos mostrados en las tablas 18 – 23, se observa que al comienzo de la reacción de pirólisis para  $\alpha = 0.10$ , se realiza la deshidratación de la biomasa, como se mencionó anteriormente en el apartado 7.2 de este trabajo, por lo que, tomando como referencia la tabla 19 del método FWO, con un valor de  $\Delta H = 112.64$  kJ/mol, comparado con los demás valores de los métodos restantes, se observa una pequeña diferencia entre sus valores. Continuando el proceso de degradación de la biomasa, se tiene una disminución de energía en las conversiones de  $\alpha = 0.15$  hasta  $\alpha = 0.20$ , seguido de un aumento de energía considerable hasta 0.35 donde se presenta la degradación de la hemicelulosa. Por consiguiente, se observa que los valores de  $\Delta H$  son proporcionales con los valores de  $E\alpha$ , es decir, que ambas incrementan o disminuyen en magnitud durante cada reacción hasta el final del proceso cuando el grado de conversión es de 0.90.

Cada uno de los valores de  $\Delta H$  por cada método fue positivo, lo que indica que la reacción de pirólisis para el sargazo es endotérmica, lo cual se confirma desde los valores iniciales de  $\alpha$ , los valores de  $\Delta H$  van incrementando o disminuyendo, y a partir de 0.80 de conversión hasta llegar a 0.90, los valores aumentan considerablemente [54].

Se observa que los resultados son muy semejantes principalmente en los métodos de OFW, KAS y Starink donde se obtiene una entalpía aproximada a 200kJ/mol. Tales valores de entalpía son muy semejantes a los obtenidos en otra macroalga perteneciente también a biomasa marina denominada *Gelidium floridanum* [83] donde el valor de entalpía promedio se mantuvo en el rango de 143-241 kJ/mol. Cabe mencionar que algunas investigaciones de biomasa terrestres también presentan valores promedio de entalpía semejantes, tal es el caso del guisante ( $\Delta H = 207$  kJ/mol) [84], *Cymbopogon schoenanthus* ( $\Delta H = 164$  kJ/mol) [85], *Musa balbisiana* ( $\Delta H = 150$  kJ/mol) [86], almidón ( $\Delta H = 250$  kJ/mol) [87] y *Typha latifolia* ( $\Delta H = 178$  kJ/mol) [88].

#### 7.4.2. Variación de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ )

La energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) revela la cantidad de energía disponible de la biomasa tras la combustión [82]. La diferencia en la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , es el incremento total de

energía de un sistema durante el acercamiento de los reactivos y la formación del complejo activado, cuyo valor será benéfico para el análisis energético. En general, el  $\Delta G$  aumenta constantemente en una pequeña cantidad mientras continúa la conversión del sargazo. De acuerdo a las tablas 18 – 23, se observa que la  $\Delta G$  derivada de los modelos de Friedman, OFW, KAS, Starink, Popescu y Kissinger, se reporta con valores promedio de 150.50, 150.61, 150.64, 150.63, 150.62 y 150.79 kJ/mol respectivamente, lo que indica una producción de energía relativamente constante a lo largo de la reacción [83]. La positividad de la  $\Delta G$  se mantiene en todo el proceso pirolítico. En el trabajo arriba mencionado referido a la macroalga *Gelidium floridanum* [83], se obtuvo un resultado semejante promedio de la  $\Delta G$  igual a 162.63 kJ/mol, igualmente en estudios recientes referidos a los parámetros termodinámicos en ganado equino [89] con un valor promedio de  $\Delta G$  aproximado a 153 kJ/mol, así mismo en la investigación de *Ricinus communis* [90] donde se reporta un valor promedio de 152.05 kJ/mol, y el caso de *Musa balbisiana*, arriba comentado, se reportó un valor promedio de 152.44 kJ/mol [86].

#### 7.4.3. Variación de entropía ( $\Delta S$ )

El cambio de entropía,  $\Delta S$ , es la medida del grado de desorden de un sistema o aleatoriedad molecular de un sistema en respuesta a una diversidad de variables como la temperatura. Al igual que con la entalpía y energía libre, los resultados de entropía se muestran en las tablas 18-22. Se observa que el  $\Delta S$  es negativa en la fracción de conversión inicial hasta 0.20 de conversión, con valores de entre (-78.61) – (-75.15) J/mol. K para  $\alpha= 0.10$ ; (-120.58) – (-103.68) J/mol.K en 0.15 de conversión y para  $\alpha= 0.20$  (-137.05) – (-104.42) J/mol.K, según los métodos de Friedman, FWO, KAS y Starink. A partir de 0.25 se presenta un incremento significativo hasta 0.35 donde el valor aumenta. Para 0.40 nuevamente, el cambio de entalpía disminuye hasta un valor mínimo positivo en 0.50 de 180.10 J/mol.K y se llega en 0.60 a un valor negativo de -101.98 J/mol.K, según Friedman. De la misma forma, al avanzar en la reacción, en 0.80 de conversión se muestra otro valor negativo de -142.04 J/mol.K. Por último, para el grado de conversión de 0.90 el valor de  $\Delta S$  es el mayor de todos los valores obtenidos. Con excepción del método Kissinger, se observan valores muy elevados mayores a 500 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> en los otros 5 modelos, lo cual significa que existe mayor

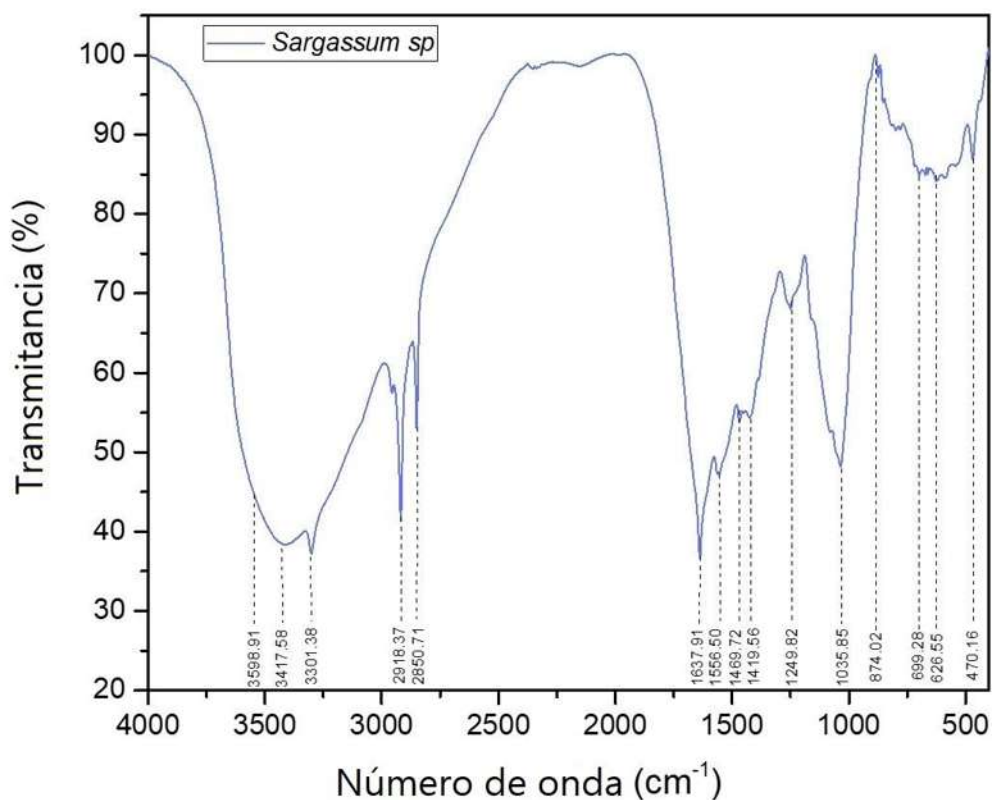
reactividad en esta parte del proceso térmico y en consecuencia la formación de algún complejo activado requerirá un menor tiempo [91]. Esto indica que a medida que el sargazo se degrada térmicamente, se volatilizan más reactivos. En general, la entropía aumenta en todo el rango de conversión ( $\alpha = 0.10 - 0.90$ ), lo que muestra que la espontaneidad de la reacción aumenta con el aumento de la temperatura [54].

A medida que el grado de conversión se acerca a 0.90, la temperatura más alta (1100 K) provoca la formación de carbón, en parte, derivado de la lignina, por lo que se observa un valor cada vez mayor de  $\Delta S$ . Como puede observarse, cuando el grado de avance se encuentra en 0.90, los valores de  $\Delta S$  de los modelos de Starink, Popescu, Friedman, KAS y FWO son mayores al valor de 42.44 J/mol.K del modelo de Kissinger. Esto se debe a que al 70 % de la conversión, solo se forma carbón parcial y los volátiles aún están presentes dentro de la muestra. La reactividad de la muestra sigue siendo alta, pero el método Kissinger evalúa la muestra en conversión completa. El valor positivo indica que el complejo activado está más desordenado que la sustancia inicial [82, 92]. Como se puede observar, existe semejanza en resultados respecto a los promedios obtenidos de 109.16, 89.14, 89.47, 89.97 y 94.55 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> en función de los modelos de Friedman, OFW, KAS, Starink y Popescu respectivamente. Estos resultados de entropía son semejantes en comparación con biomasa terrestre, por ejemplo, en guisantes [84], donde el valor promedio de entropía es aproximado a 106 Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, igualmente en comparación con maíz donde  $\Delta S = 119.17$  Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> y carbón bituminoso con un valor  $\Delta S = 139.31$  Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> [93].

#### 7.5. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

La muestra está compuesta por moléculas, orbitales moleculares, átomos, orbitales atómicos, enlaces químicos, grupos funcionales (arreglo determinado de átomos), protones, neutrones y corteza electrónica en donde la energía puede ser disipada. Cuando la radiación de tipo infrarrojo (IR) es emitida al material en el rango de números de onda de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, se produce la agitación térmica debido a que la luz absorbida interactúa con la molécula provocando un aumento de su energía, lo cual ocasiona la vibración molecular. Cada molécula absorbe energía en un número de onda específico y gracias a ello es posible identificar los grupos funcionales presentes en la muestra [94].

La gráfica de la figura 16 muestra el espectrograma obtenido por la transformada de Fourier del sargazo después de haber analizado todas las señales y haber sido unidas en la computadora en un solo espectro.



**Figura 19.** Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) de *Sargassum spp.*

Las respuestas a las excitaciones en los diferentes rangos del espectro se asocian con los distintos grupos funcionales presentes en la estructura de los tres componentes básicos de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) [94].

El espectro de la figura 16 muestra una fuerte y amplia banda de estiramiento localizada en 3417.58 cm<sup>-1</sup> correspondiente al grupo hidroxilo (-OH). En un trabajo publicado en el 2019 sobre la degradación pirolítica del *Sargassum spp.*, y aplicación de espectroscopia FTIR a

este mismo material se encontraron picos en el rango de número de onda de 3400 – 3300  $\text{cm}^{-1}$  vibraciones asociadas al grupo -OH en componentes como el OH fenólico de la lignina, OH en ácidos carboxílicos y en grupos hidroxilo alifático en la celulosa y hemicelulosas [31]. La muestra del presente trabajo tiene un número de onda superior en comparación a la muestra estudiada en 2019, sin embargo, nuestra muestra entra en el rango normal de 3000 – 3700  $\text{cm}^{-1}$  para un alcohol asociado dado un espectro por transmitancia [95].

Un pico en 3301.38  $\text{cm}^{-1}$  es originado por vibraciones de estiramiento de CH ( $\text{CH}_3$ ). En 2918.37  $\text{cm}^{-1}$  se observa un pico de alta intensidad y otro en 2850.71  $\text{cm}^{-1}$  debido a las vibraciones por estiramiento simétrico y asimétrico, respectivamente de los grupos funcionales C – H y  $\text{CH}_2$ . Estos datos se asemejan a los obtenidos en la investigación reciente de la cáscara de plátano como absorbente de plomo con picos de 2918.82  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al estiramiento simétrico y 2849.06  $\text{cm}^{-1}$  para el estiramiento asimétrico de C – H y  $\text{CH}_2$  [96]. La banda de 1637.91  $\text{cm}^{-1}$  representa a los grupos carbonilo (C=O) por vibraciones asimétricas, de la misma forma, una banda en 1600  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones asimétricas del grupo carboxilato CO – O con respecto a la investigación del *Sargassum spp.* de 2019 [31].

Para el pico de 1556.50  $\text{cm}^{-1}$  se demuestra la presencia del grupo aromático C=C, este valor se asemeja al del trabajo de 2019 sobre el *Sargassum spp.*, la banda de transmitancia localizada en 1500  $\text{cm}^{-1}$  referida a la vibración de estiramiento del enlace C=C muy probablemente asociada a los dobles enlaces en la fracción de la lignina [31]. La investigación referida a residuos lignocelulósicos del henequén muestra el mismo grupo funcional muestran picos en 1630  $\text{cm}^{-1}$  y 1450  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de vibraciones aromáticas C=C en cadenas alifáticas y estructuras aromáticas [97].

La longitud de onda de 1469.72  $\text{cm}^{-1}$  muestra un grupo C – H por vibración de deformación, el valor se asemeja al del rango de 1470 – 1455  $\text{cm}^{-1}$  obtenido del espectrograma de la biomasa de eucalipto para C-H deformación asimétrica en -OCH<sub>3</sub> [94].

El pico de 1419.56  $\text{cm}^{-1}$  como el de 1249.82  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidos a la vibración de los grupos C – OH por vibración de deformación y de estiramiento respectivamente, comparado a la



banda de  $1400\text{ cm}^{-1}$  y la banda del rango  $1250 - 1200\text{ cm}^{-1}$  de la investigación del sargazo del 2019 para los mismos grupos funcionales, así como el mismo tipo de vibración [31], observando una diferencia mínima entre valores con respecto al sargazo de la actual investigación en este trabajo.

La banda de  $1035.85\text{ cm}^{-1}$  podría indicar la deformación del enlace C – H, comparado al número de onda de  $1020\text{ cm}^{-1}$  de la muestra estudiada del sargazo en 2019, se presenta una diferencia no muy alta, estando de igual forma relacionada a la deformación del enlace C – H, el cual está relacionado directamente con cadenas alifáticas.  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$  que forman la estructura básica de estos materiales lignocelulósicos y los polisacáridos [31].

Un pequeño pico aparece en  $874.02\text{ cm}^{-1}$  considerando una vibración por deformación fuera del plano de C – H. Ahora bien, los picos en  $699.28$  y  $626.55\text{ cm}^{-1}$  visualizan la vibración por flexión del grupo OH fuera del plano en relación al rango de  $720 - 600\text{ cm}^{-1}$  dado de la banda de transmitancia de la biomasa de eucalipto para el mismo grupo funcional [94].

El último pico se presenta en el número de onda  $470.16\text{ cm}^{-1}$  que puede estar relacionado a componentes bromados y yodados según la comparación con el rango de número de onda de  $545 - 463\text{ cm}^{-1}$  que obtuvo este resultado para el sargazo estudiado en 2019. Los principales grupos funcionales involucrados en las algas son carboxilo e hidroxilo (principalmente los de los polisacáridos), que son los principales componentes de las algas [31]. La alta absorbancia de la radiación infrarroja del grupo hidroxilo (OH) y (C – O) se presenta sobre todo para la celulosa. La hemicelulosa exhibe una mayor absorción para el grupo cetona (C=O) [94].

## 8. CONCLUSIONES

- I. La biomasa del sargazo tiene un enorme potencial de aprovechamiento para la producción de biocombustibles y energía eléctrica debido a su alto poder calorífico, su contenido mínimo de cenizas y poseer una elevada cantidad de oxígeno y carbono en su estructura que facilitan la producción de los productos durante la pirólisis.
- II. Derivado del análisis TGA-DTG, la degradación del sargazo muestra reacciones complejas debido a la descomposición de la hemicelulosa, celulosa lignina y lípidos,

respectivamente en este orden que muestran diversos cambios de temperatura, especialmente en la degradación de la hemicelulosa y celulosa que presentaron los picos más altos de pérdida de masa y mayor temperatura en las diferentes tasas de calentamiento.

- III. Los resultados obtenidos mediante la aplicación de modelos matemáticos de análisis cinéticos de modelos iso-conversionales: Friedman, FWO, KAS, Popescu y Starink siendo para la energía de activación en promedio de 213.92, 203.35, 203.55, 203.81 y 206.25 kJ/mol y los valores promedio del factor preexponencial:  $3.21E+25$ ,  $1.90E+26$ ,  $5.50E+26$ ,  $1.09E+18$  y  $2.82E+23 \text{ seg}^{-1}$  para cada modelo respectivamente, muestran la compleja dependencia de  $Ea$  con  $\alpha$ , siendo que, con el aumento de la conversión, la energía de activación también incrementa y uno no iso-conversional (Kissinger) obteniendo un valor general para la energía de activación de 178.63 KJ/mol y para el factor pre-exponencial de  $5.91E+15 \text{ seg}^{-1}$ .
- IV. Los valores de cambio de entalpía, muestran una relación con  $\alpha$  al igual que con la energía de activación, debido a que el máximo valor de éstos es originado en el valor más alto de la conversión. Como se mencionó anteriormente, la diferencia de valores entre la entalpía y la energía de activación permite saber si un material es aceptable para aplicar la pirólisis y el resultado sea rápido y satisfactorio, por lo que, el valor obtenido de la diferencia de estos parámetros y verificada por los resultados de cada método descrito, fue de 5.2 kJ/mol, considerado un parámetro ideal para la aplicación de pirólisis. El proceso de la pirólisis del sargazo es un proceso endotérmico debido a que las variaciones más altas de entalpía ocurren a mayores temperaturas. El valor de  $\Delta G$  obtenida de los modelos de Friedman, OFW, KAS, Starink, Popescu y Kissinger, se reporta con valores promedio de 150.50, 150.61, 150.64, 150.63, 150.62 y 150.79 kJ/mol respectivamente, lo que indica una producción de energía relativamente constante a lo largo de la reacción. Para el cambio de entropía a la conversión de 0.90, se tienen valores mayores a  $500 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  con los cinco métodos iso-conversionales a excepción del modelo de Kissinger, lo que indica la volatilización de más reactivos y se confirma que al ir aumentando la entropía con respecto a la conversión desde 0.10

hasta 0.90, la espontaneidad de la reacción aumenta con el aumento de la temperatura.

- V. Los grupos funcionales obtenidos por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier revelan la composición básica del sargazo comenzando por el contenido de alcoholes representados por el grupo hidroxilo que provienen de los compuestos de lignina, celulosa y hemicelulosa al igual que los grupos carbonilo ( $C = C$  y  $C - O$ ).
- VI. Considerando que las condiciones experimentales desempeñan un papel importante para moderar o controlar el proceso de reacción y el mecanismo que garantice el máximo rendimiento y a su vez determinar la cantidad que se requiere producir, a partir del perfil térmico del sargazo y los resultados obtenidos de la degradación del mismo se pueden establecer e implementar las bases de diseño para un proceso de degradación térmica de esta biomasa marina a mayor escala. Con ello, será posible aprovechar de la mejor manera el sargazo y reducir el impacto ambiental, económico y social que produce.

## 9. REFERENCIAS

---

- <sup>1</sup> Kim, S. S., Ly, H. V., Kim, J., Choi, J. H., and Woo, H. C. (2013). Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of *Alga Sagarssum* sp. biomass. *Bioresource technology*, 139, 242-248.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.192>
- <sup>2</sup> Hu, Z., Zheng, Y., Yan, F., Xiao, B., and Liu, S. (2013). Bio-oil production through pyrolysis of blue-green algae blooms (BGAB): product distribution and bio-oil characterization. *Energy*, 52, 119-125.  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.01.059>
- <sup>3</sup> Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., and Dewil, R. (2010). Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable energy*, 35(1), 232-242.
- <sup>4</sup> Uzoma, K. C., Inoue, M., Andry, H., Fujimaki, H., Zahoor, A., and Nishihara, E. (2011). Effect of cow manure biochar on maize productivity under sandy soil condition. *Soil use and management*, 27(2), 205-212.  
<https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.2011.00340.x>
- <sup>5</sup> Radhakumari, M., Prakash, D. J., and Satyavathi, B. (2016). Pyrolysis characteristics and kinetics of algal biomass using tga analysis based on ICTAC recommendations. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 6(2), 189-195.  
<https://doi.org/10.1007/s13399-015-0173-7>
- <sup>6</sup> Bustamante García, V., Carrillo Parra, A., Prieto Ruíz, J. Á., Corral-Rivas, J. J., and Hernández Díaz, J. C. (2016). Química de la biomasa vegetal y su efecto en el rendimiento durante la torrefacción: revisión. *Revista mexicana de ciencias forestales*, 7(38), 5-23.
- <sup>7</sup> Anónimo (2020). México ante el sargazo. *Ciencia. Revista de Academia Mexicana de Ciencias*. 71(4). 6-71.
- <sup>8</sup> Dreckmann, K., Sentíes, A. and Núñez, M. (2013). *Biología de algas*. Universidad Autónoma Metropolitana. 13-21
- <sup>9</sup> Hernández, F. (2014). Obtencion de biogas a partir de algas del tipo *Sargassum* de la playa Miramar de cd. Madero Tamaulipas. [Tesis de maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C - UUTT].
- <sup>10</sup> Carrasco, J. S. Z. Titulo: Evaluacion del alga comestible, *Chondracanthus chamissoi* (C. Agardh) Kutzing (Rhodophyta) como fuente de proteinas, fibra soluble, y vitamina C para consumo humano.

- 
- <sup>11</sup> Gutiérrez Cuesta, R., González García, K. L., Valdés Iglesias, O. D. R., Hernández Rivera, Y., and Acosta Suárez, Y. (2016). Algas marinas como fuente de compuestos bioactivos en beneficio de la salud humana: un artículo de revisión. *Biocencia*, 18(2), 20-27.
- <sup>12</sup> Muñoz, A. A., de Biodiversidad, I., & Ambiente, A. C. (2019). El sargazo en el caribe mexicano: de la negación y el voluntarismo a la realidad.
- <sup>13</sup> Lozano, S. (2018). Sargazo: ¿estamos o no ante un cambio del ecosistema? Todos @ cicese.
- <sup>14</sup> Herrera Monroy, S. (2015). *Sargazo (Sargassum spp.) como sustrato agrícola*. [Tesis de maestría, Colegio de Potsgraduados].
- <sup>15</sup> Pérez Reyes, C. (1997). Composición química de *Sargassum spp.* colectado en la Bahía de La Paz BCS y la factibilidad de su aprovechamiento en forma directa o como fuente de alginato (Doctoral dissertation, Instituto Politécnico Nacional. Centro Interdisciplinario de Ciencias Marinas).
- <sup>16</sup> Hu, Z., Zheng, Y., Yan, F., Xiao, B., and Liu, S. (2013). Bio-oil production through pyrolysis of blue-green algae blooms (BGAB): product distribution and bio-oil characterization. *Energy*, 52, 119-125.  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.01.059>
- <sup>17</sup> Li, D., Chen, L., Yi, X., Zhang, X., and Ye, N. (2010). Pyrolytic characteristics and kinetics of two brown algae and sodium alginate. *Bioresource technology*, 101(18), 7131-7136.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.145>
- <sup>18</sup> Simão, B. L., Júnior, J. A. S., Chagas, B. M., Cardoso, C. R., and Ataíde, C. H. (2018). Pyrolysis of *Spirulina maxima*: Kinetic modeling and selectivity for aromatic hydrocarbons. *Algal research*, 32, 221-232.  
<https://doi.org/10.1016/j.algal.2018.04.007>
- <sup>19</sup> Ali, I., Naqvi, S. R., and Bahadar, A. (2018). Kinetic analysis of *Botryococcus braunii* pyrolysis using model-free and model fitting methods. *Fuel*, 214, 369-380.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.046>
- <sup>20</sup> Suárez Sánchez, S. (2016). Estudio de la cinética de pirólisis de biomasa lignocelulósica (Poda de Vid). [Tesis de ingeniería, Universidad de León].
- <sup>21</sup> Rosas, D. (2019). Utilización del *sargassum spp.* para síntesis verde de nanopartículas de platino y producción de carbón para aplicaciones de generación de energía. [Tesis de maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), A.C.]. Repositorio Institucional del CICY.

- 
- <sup>22</sup> Shuping, Z., Yulong, W., Mingde, Y., Chun, L., and Junmao, T. (2010). Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer. *Bioresource technology*, 101(1), 359-365.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.020>
- <sup>23</sup> Bach, Q. V., and Chen, W. H. (2017). Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): a state-of-the-art review. *Bioresource technology*, 246, 88-100.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.087>
- <sup>24</sup> Torres, E. (2019). Valoración termoquímica de biomásas lignocelulósicas: Dependencia de la energía de activación con la conversión. *Gerencia de Transformación de Biomasa*, Instituto Mexicano del Petróleo, (p.23).
- <sup>25</sup> Li, D., Chen, L., Zhang, X., Ye, N., and Xing, F. (2011). Pyrolytic characteristics and kinetic studies of three kinds of red algae. *Biomass and Bioenergy*, 35(5), 1765-1772.  
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.011>
- <sup>26</sup> Singh, R. K., Pandey, D., Patil, T., and Sawarkar, A. N. (2020). Pyrolysis of banana leaves biomass: Physico-chemical characterization, thermal decomposition behavior, kinetic and thermodynamic analyses. *Bioresource technology*, 310, 123464.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123464>
- <sup>27</sup> Muñoz, M. A., Castiblanco, E. A., and Correa, F. B. C. (2015). Determinación de parámetros cinéticos para la pirólisis rápida de aserrín de pino pátula. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, (38), 9-11.
- <sup>28</sup> Pretell, V., Ubillas, C., Ruiz, C., Rodriguez, J., and Ramos, W. (2020). Evaluación de los Parámetros Cinéticos por Análisis Termogravimétrico del Esquisto en la Formación Muerto, Talara-Perú. *LACCEI Inc.*
- <sup>29</sup> Fiacó García, J. F. (2014). Evaluación de modelos de degradación de polímeros basados en la lignina.
- <sup>30</sup> Jiang, L., Yuan, X., Li, H., Xiao, Z., Liang, J., Wang, H., ... and Zeng, G. (2015). Pyrolysis and combustion kinetics of sludge–camphor pellet thermal decomposition using thermogravimetric analysis. *Energy Conversion and Management*, 106, 282-289.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.09.046>
- <sup>31</sup> González, J. (2019). Degradación pirolítica del sargazo: un estudio termocinético. [Tesis de maestría, Centro Interdisciplinario de Investigaciones y Estudios sobre Medio Ambiente y Desarrollo], (p. 81). México.

---

<sup>32</sup> Sun, W. G., Zhao, H., Yan, H. X., Sun, B. B., Dong, S. S., Zhang, C. W., and Qin, S. (2012). The pyrolysis characteristics and kinetics of Jerusalem artichoke stalk using thermogravimetric analysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 34(7), 626-635.  
<https://doi.org/10.1080/15567036.2011.615006>

<sup>33</sup> Gómez, A., Klose, W., and Rincón, S. (2008). Pirólisis de Biomasa: Cuesco de palma de aceite. Departamento de Ingeniería Mecánica y mecatrónica, Universidad nacional de Colombia. Kassel.

<sup>34</sup> García Chiriboga, A. N., and Villarreal Torres, J. A. (2021). *Análisis de productos volátiles mediante FTIR obtenidos de la pirólisis lenta de los cuescos de café y cacao* (Bachelor's thesis, Quito: UCE).

<sup>35</sup> Jiménez, L. (2020), Aprovechamiento del alga marina *Sargassum* spp. mediante digestión anaerobia y tratamiento en medio ácido. [Tesis de maestría, Centro de investigación y de Estudios del Instituto Politécnico Nacional]. (p. 58), México.

<sup>36</sup> Ross, A. B., Jones, J. M., Kubacki, M. L., and Bridgeman, T. (2008). Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. *Bioresource technology*, 99(14), 6494-6504.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.036>

<sup>37</sup> Kim, S. S., Ly, H. V., Kim, J., Choi, J. H., and Woo, H. C. (2013). Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of *Alga Sagarssum* sp. biomass. *Bioresource technology*, 139, 242-248.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.192>

<sup>38</sup> Ceylan, S., Topcu, Y., and Ceylan, Z. (2014). Thermal behaviour and kinetics of alga *Polysiphonia elongata* biomass during pyrolysis. *Bioresource Technology*, 171, 193-198.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.064>

<sup>39</sup> Bermejo, S. P. (2019). Comportamiento térmico de biomasa procedente de cultivos energéticos convencionales y nuevos cultivos (Doctoral dissertation, Universidad de León).

<sup>40</sup> Camacho Martínez, D. E. (2020). *Estudio de las Propiedades de Especies Invasoras Vegetales para su Aprovechamiento en el Desarrollo de Materiales Sustentables* (Master's thesis).

<sup>41</sup> Pareja Rodríguez, R. T. (2020). *Obtención de óxido de grafeno a partir de diferentes especies de Sargassum: estudio de su potencial aplicación en la remoción de iones Pb<sup>2+</sup> en aguas residuales* (Master's thesis, Tesis (MC)--Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Mérida. Departamento de Física Aplicada).

- 
- <sup>42</sup> Yin, C. Y. (2011). Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel*, 90(3), 1128-1132.
- <sup>43</sup> Friedman, H. L. (1964). Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. In *Journal of polymer science part C: polymer symposia* (Vol. 6, No. 1, pp. 183-195). New York: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company.
- <sup>44</sup> Ozawa, T. (1965). A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the chemical society of Japan*, 38(11), 1881-1886.
- <sup>45</sup> Yu, D., Hu, S., Liu, W., Wang, X., Jiang, H., and Dong, N. (2020). Pyrolysis of oleaginous yeast biomass from wastewater treatment: Kinetics analysis and biocrude characterization. *Renewable Energy*, 150, 831-839.
- <sup>46</sup> Kissinger, H. E. (1957). Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical chemistry*, 29(11), 1702-1706.
- <sup>47</sup> Ye, L., Wang, R., Ji, G., Wu, H., Qu, H., Wang, L., and Liu, J. (2021). From green tide to biochar: Thermal decomposition kinetics and TG-FTIR study of microalgae from Chaohu Lake. *International Journal of Energy Research*, 45(5), 8083-8090.
- <sup>48</sup> Starlink, M. J. (2003). The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion method. *Thermochim. Acta*, 404, 163-176.
- <sup>49</sup> Kumar, M., Mishra, P. K., and Upadhyay, S. N. (2020). Thermal degradation of rice husk: Effect of pre-treatment on kinetic and thermodynamic parameters. *Fuel*, 268, 117164.
- <sup>50</sup> Popescu, C. (1996). Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions a variant on the Ozawa-Flynn-Wall method. *Thermochimica Acta*, 285(2), 309-323.
- <sup>51</sup> Yu, D., Hu, S., Wang, L., Chen, Q., and Dong, N. (2020). Comparative study on pyrolysis characteristics and kinetics of oleaginous yeast and algae. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(19), 10979-10990.
- <sup>52</sup> Khawam, A., & Flanagan, D. R. (2005). Complementary use of model-free and modelistic methods in the analysis of solid-state kinetics. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(20), 10073-10080.
- <sup>53</sup> Kissinger, H. E. (1956). Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 57(4), 217-221.



- 
- <sup>54</sup> Singh, R. K., Pandey, D., Patil, T., and Sawarkar, A. N. (2020). Pyrolysis of banana leaves biomass: physico-chemical characterization, thermal decomposition behavior, kinetic and thermodynamic analyses. *Bioresource technology*, 310, 123464.
- <sup>55</sup> Shamsuddin, A. H., and Sopian, K. (1995). Combustion of oil palm solid wastes in fluidized bed combustor (No. CONF-950729-). American Society of Mechanical Engineers, New York, NY (United States).
- <sup>56</sup> Kan, T., Grierson, S., De Nys, R., and Strezov, V. (2014). Comparative assessment of the thermochemical conversion of freshwater and marine micro-and macroalgae. *Energy & fuels*, 28(1), 104-114.
- <sup>57</sup> Kok, M. V., and Özgür, E. (2013). Thermal analysis and kinetics of biomass samples. *Fuel Processing Technology*, 106, 739-743.
- <sup>58</sup> Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J. M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F., and Aymonier, C. (2011). Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass and bioenergy*, 35(1), 298-307.
- <sup>59</sup> Yu, D., Hu, S., Wang, L., Chen, Q., and Dong, N. (2020). Comparative study on pyrolysis characteristics and kinetics of oleaginous yeast and algae. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(19), 10979-10990.
- <sup>60</sup> Bae, Y. J., Ryu, C., Jeon, J. K., Park, J., Suh, D. J., Suh, Y. W., ... and Park, Y. K. (2011). The characteristics of bio-oil produced from the pyrolysis of three marine macroalgae. *Bioresource technology*, 102(3), 3512-3520.
- <sup>61</sup> Li, D., Chen, L., Zhang, X., Ye, N., and Xing, F. (2011). Pyrolytic characteristics and kinetic studies of three kinds of red algae. *Biomass and Bioenergy*, 35(5), 1765-1772.
- <sup>62</sup> Kim, S. S., Ly, H. V., Choi, G. H., Kim, J., and Woo, H. C. (2012). Pyrolysis characteristics and kinetics of the alga *Saccharina japonica*. *Bioresource technology*, 123, 445-451.
- <sup>63</sup> Sanchez-Silva, L., López-González, D., Villaseñor, J., Sánchez, P., and Valverde, J. L. (2012). Thermogravimetric–mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. *Bioresource Technology*, 109, 163-172.
- <sup>64</sup> Vo, T. K., Ly, H. V., Lee, O. K., Lee, E. Y., Kim, C. H., Seo, J. W., ... and Kim, S. S. (2017). Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgal *Aurantiochytrium* sp. KRS101. *Energy*, 118, 369-376.
- <sup>65</sup> Moreno Anguiano, O. (2015). Evaluación de la pirólisis de la madera de *Pinus leiophylla* y *Pinus pseudostrobus*. [Tesis de maestría]. División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Morelia, Mich.

- 
- <sup>66</sup> Muñoz, M. A., Castiblanco, E. A., and Correa, F. B. C. (2015). Determinación de parámetros cinéticos para la pirólisis rápida de aserrín de pino pátula. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, (38), 9-11.
- <sup>67</sup> Alexander and Jenkinson (1992). Composición química de los residuos. Universidad Autónoma de Chihuahua.
- <sup>68</sup> Heydari, M., Rahman, M., and Gupta, R. (2015). Kinetic study and thermal decomposition behavior of lignite coal. *International Journal of Chemical Engineering*, 2015., 1-9.
- <sup>69</sup> White, J. E., Catallo, W. J., and Legendre, B. L. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 91(1), 1-33.
- <sup>70</sup> Kim, S. S., Ly, H. V., Kim, J., Choi, J. H., and Woo, H. C. (2013). Thermogravimetric characteristics and pyrolysis kinetics of *Alga Sagarssum* sp. biomass. *Bioresource technology*, 139, 242-248.
- <sup>71</sup> Criado, J. M., and Ortega, A. (1986). Non-isothermal transformation kinetics: remarks on the Kissinger method. *Journal of non-crystalline solids*, 87(3), 302-311.
- <sup>72</sup> Chandrasekaran, A., Ramachandran, S., and Subbiah, S. (2017). Determination of kinetic parameters in the pyrolysis operation and thermal behavior of *Prosopis juliflora* using thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 233, 413-422.
- <sup>73</sup> Vyazovkin, S., and Wight, C. A. (1999). Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica acta*, 340, 53-68.
- <sup>74</sup> Crespo Fernández, N. (2012). Estudio de la degradación térmica de los pelets de madera. Departamento de Energía, Universidad de Oviedo.
- <sup>75</sup> Zhang, X., Han, Y., Li, Y., and Sun, Y. (2017). Effect of heating rate on pyrolysis behavior and kinetic characteristics of siderite. *Minerals*, 7(11), 211.
- <sup>76</sup> Yuan, X., He, T., Cao, H., and Yuan, Q. (2017). Cattle manure pyrolysis process: kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods. *Renewable Energy*, 107, 489-496.
- <sup>77</sup> Vlaev, L. T., Markovska, I. G., and Lyubchev, L. A. (2003). Non-isothermal kinetics of pyrolysis of rice husk. *Thermochimica acta*, 406(1-2), 1-7.
- <sup>78</sup> Santos, C. M., Dweck, J., Viotto, R. S., Rosa, A. H., and de Moraes, L. C. (2015). Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents. *Bioresource Technology*, 196, 469-479.

---

<sup>79</sup> Laouge, Z. B., and Merdun, H. (2020). Kinetic analysis of Pearl Millet (*Penisetum glaucum* (L.) R. Br.) under pyrolysis and combustion to investigate its bioenergy potential. *Fuel*, 267, 117172.

<sup>80</sup> Turmanova, S. C., Genieva, S. D., Dimitrova, A. S., and Vlaev, L. T. (2008). Non-isothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropylene composites. *Express Polymer Letters*, 2(2), 133-146.

<sup>81</sup> Cao, H., Xin, Y., Wang, D., and Yuan, Q. (2014). Pyrolysis characteristics of cattle manures using a discrete distributed activation energy model. *Bioresource technology*, 172, 219-225.

<sup>82</sup> Chong, C. T., Mong, G. R., Ng, J. H., Chong, W. W. F., Ani, F. N., Lam, S. S., and Ong, H. C. (2019). Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis. *Energy Conversion and Management*, 180, 1260-1267.

<sup>83</sup> Alves, J. L. F., Da Silva, J. C. G., da Silva Filho, V. F., Alves, R. F., Ahmad, M. S., Ahmad, M. S., ... and De Sena, R. F. (2019). Bioenergy potential of red macroalgae *Gelidium floridanum* by pyrolysis: evaluation of kinetic triplet and thermodynamics parameters. *Bioresource technology*, 291, 121892.

<sup>84</sup> Müsellim, E., Tahir, M. H., Ahmad, M. S., and Ceylan, S. (2018). Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. *Applied Thermal Engineering*, 137, 54-61.

<sup>85</sup> Mehmood, M. A., Ye, G., Luo, H., Liu, C., Malik, S., Afzal, I., ... and Ahmad, M. S. (2017). Pyrolysis and kinetic analyses of Camel grass (*Cymbopogon schoenanthus*) for bioenergy. *Bioresource technology*, 228, 18-24.

<sup>86</sup> Sriram, A., and Swaminathan, G. (2018). Pyrolysis of *Musa balbisiana* flower petal using thermogravimetric studies. *Bioresource technology*, 265, 236-246.

<sup>87</sup> Qiao, Y., Wang, B., Ji, Y., Xu, F., Zong, P., Zhang, J., and Tian, Y. (2019). Thermal decomposition of castor oil, corn starch, soy protein, lignin, xylan, and cellulose during fast pyrolysis. *Bioresource technology*, 278, 287-295.

<sup>88</sup> Ahmad, M. S., Mehmood, M. A., Taqvi, S. T. H., Elkamel, A., Liu, C. G., Xu, J., ... and Gull, M. (2017). Pyrolysis, kinetics analysis, thermodynamics parameters and reaction mechanism of *Typha latifolia* to evaluate its bioenergy potential. *Bioresource technology*, 245, 491-501.

<sup>89</sup> Chong, C. T., Mong, G. R., Ng, J. H., Chong, W. W. F., Ani, F. N., Lam, S. S., and Ong, H. C. (2019). Pyrolysis characteristics and kinetic studies of horse manure using thermogravimetric analysis. *Energy Conversion and Management*, 180, 1260-1267.

---

<sup>90</sup> Kaur, R., Gera, P., Jha, M. K., and Bhaskar, T. (2018). Pyrolysis kinetics and thermodynamic parameters of castor (*Ricinus communis*) residue using thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 250, 422-428.

<sup>91</sup> Alves, J. L. F., Da Silva, J. C. G., da Silva Filho, V. F., Alves, R. F., Ahmad, M. S., Ahmad, M. S., ... and De Sena, R. F. (2019). Bioenergy potential of red macroalgae *Gelidium floridanum* by pyrolysis: evaluation of kinetic triplet and thermodynamics parameters. *Bioresource technology*, 291, 121892.

<sup>92</sup> Xu, Y., and Chen, B. (2013). Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 146, 485-493.

<sup>93</sup> He, Y., Chang, C., Li, P., Han, X., Li, H., Fang, S., ... and Ma, X. (2018). Thermal decomposition and kinetics of coal and fermented cornstalk using thermogravimetric analysis. *Bioresource technology*, 259, 294-303.

<sup>94</sup> Garzón Torres, G. E. (2018). Evaluación del proceso de pirolisis de material lignoceluloso proveniente del eucalipto en atmosfera de dióxido de carbono. [Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Libre].

<sup>95</sup> Anónimo. Identificación Espectroscópica de Compuestos Orgánicos. Química de Alimentos.

<sup>96</sup> Paytan Montañez, T. C. (2021). Adsorción de plomo (II) usando cáscara de plátano (*Musa paradisiaca*) en aguas contaminadas. [Tesis para obtener el grado de doctorado, Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Forestales y del Ambiente]. Universidad Nacional del Centro de Perú.

<sup>97</sup> Prieto, F. V. F. (2013). Pirolisis de los residuos lignocelulósicos del henequén para la obtención de bioaceite. [Tesis de maestría, Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY), A.C.]. Repositorio Institucional del CICY.