

ESTUDIO DEL PROCESO DE COPIRÓLISIS DE ASERRÍN DE CINA-CINA Y ALMIDÓN DE MANDIOCA PARA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES

L. Gurevich Messina^{1,3}, P.R. Bonelli^{1,3}, A.L. Cukierman^{1,2,3*}

¹Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Depto. de Industrias, Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE), Int. Güiraldes 2620, Ciudad Universitaria.

(C1428BGA) Buenos Aires, Argentina.

² Universidad de Buenos Aires, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Depto. de Tecnología Farmacéutica, Cátedra de Tecnología Farmacéutica II. Junín 956.

(C1113AAD) Buenos Aires, Argentina.

³Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Godoy Cruz 2290. (C1425FQB) Buenos Aires, Argentina.

* Tel. (011)45763383. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar; anacuki@ffyb.uba.ar

Recibido 11/08/16, aceptado 07/10/16

RESUMEN: Se estudia la copirólisis de mezclas de aserrín de cina-cina y almidón de mandioca como alternativa para generar energía renovable y, comparativamente, la pirólisis de los componentes individuales. La cinética de estos procesos se caracteriza mediante análisis termogravimétrico y el modelado de los datos experimentales. Se encuentra que el incremento del contenido de almidón en las mezclas conduce a un aumento del valor de la máxima velocidad de degradación y de la energía de activación del proceso. Asimismo, a partir de ensayos en un equipo escala banco, se analizan los rendimientos y las características de los tres tipos de productos de pirólisis obtenidos a 500°C. La pirólisis de las muestras con mayor contenido de almidón genera una mayor cantidad de productos líquidos (bio-oil) con un menor contenido de agua, consecuentemente se obtuvo menor proporción de productos sólidos, aunque el poder calorífico de estos se incrementaba en concordancia con el contenido de almidón en la mezcla.

Palabras clave: pirólisis, bio-oils, aserrín de cina-cina, almidón de mandioca

INTRODUCCION

La cina-cina (*Parkinsonia aculeata*) es una especie que se encuentra muy extendida en el noreste de Argentina. Este árbol es una especie considerada invasiva. Es muy persistente y tiene la habilidad de crecer en diferentes tipos de suelos. Resiste períodos de mucho calor y sobrevive en áreas de extensas sequías, debido a que sus semillas permanecen viables por muchos años (Bendajoud et al., 2013; Nunell et al., 2015). Esta especie tiene un gran potencial para invadir zonas tropicales semiáridas a subhúmedas. Los frutos flotan, y llegan a grandes distancias cuando se producen inundaciones. Forma densísimos matorrales, inaccesibles para el ganado y la fauna salvaje. Debido a estas características, la cina-cina tiene un impacto negativo sobre el medio ambiente y la población, pues compite con otras plantaciones o cultivos, incrementa los riesgos de incendio y dificulta el acceso a los cursos de agua. Una alternativa para controlar su expansión y reducir los costos de adecuación de tierras sería su empleo como fuente de energía renovable mediante procesos de conversión termoquímica (De Lange et al., 2012).

Entre los procesos termoquímicos, se encuentra la pirólisis que consiste en la descomposición de la biomasa en ausencia de oxígeno (Tripathi et al., 2016). Los productos resultantes de la pirólisis comprenden líquidos de alto potencial energético (bio-oils), gases combustibles, incluyendo hidrocarburos e H₂, y/o sólidos enriquecidos en carbono (bio-chars). Entre éstos, aquellos que tienen mayor interés como biocombustible son los bio-oils, ya que presentan las ventajas características de los combustibles líquidos convencionales, tales como un bajo costo de transporte, una alta densidad

energética y la posibilidad de ser utilizados en sistemas de ciclo combinado de generación electricidad (Fan et al., 2011). A pesar de estas ventajas, los bio-oils presentan diferencias con los combustibles líquidos fósiles que dificultan su uso. Entre las desventajas, se destaca su alto contenido de agua que resulta en la disminución de su densidad energética y en una reducción de los valores de temperatura adiabática de llama y de velocidad de combustión (Lehto et al, 2014). Algunos antecedentes indican que la pirólisis de biomasa lignocelulósica con distintos biopolímeros (copirólisis) conduciría a una reducción del contenido de agua de los bio-oils y, además, permitiría incrementar el rendimiento de éstos (Cornelissen et al., 2009; Gurevich Messina et al., 2015).

En este contexto, el presente trabajo estudia la copirólisis de mezclas de aserrín de cina-cina y almidón de mandioca en distintas proporciones. Se eligió este tubérculo debido a su alto contenido de almidón y por ser ampliamente cultivado en Sudamérica (Teixeira et al., 2012). Además, con fines comparativos, se investiga la pirólisis individual de ambos componentes. Se examina la influencia de las proporciones de las mezclas sobre los parámetros cinéticos que caracterizan al proceso, como así también sobre el rendimiento y las principales propiedades de los productos de pirólisis, con énfasis en los bio-oils.

MATERIALES Y METODOS

Se empleó madera descortezada de cina-cina (*Parkinsonia aculeata*), proveniente de un área rural de la provincia de Buenos Aires. La misma se lavó, secó, molió y tamizó, reservándose las fracciones de diámetro de partícula comprendido entre 250 μm y 500 μm para llevar a cabo los análisis próximo y elemental. Asimismo, se utilizó almidón de mandioca (*Manihot esculenta*) provisto por la empresa Bernesa S.A.C.I. Para emplear partículas del mismo diámetro que el aserrín, el almidón se procesó mediante granulación húmeda para aumentar el tamaño de la partícula. Además, se llevó a cabo la mezcla física del aserrín con el almidón granulado en distintas proporciones. Se eligieron las siguientes composiciones de mezcla en peso: 75% aserrín – 25% almidón (M1); 50% aserrín – 50% almidón (M2); 25% aserrín – 75% almidón (M3).

Se realizó la caracterización química del aserrín y del almidón de mandioca mediante análisis próximo, siguiendo normas ASTM convencionales, a fin de determinar el contenido de volátiles, cenizas y carbono fijo. El contenido de los distintos elementos (C, H, N y O) de los materiales se determinó empleando un analizador elemental automático Carlo Erba Fisons EA1108 CHNS-O.

Las mediciones de la cinética de pirólisis del aserrín, del almidón de mandioca y de la copirólisis de las mezclas se realizaron mediante análisis termogravimétrico no-isotérmico, desde temperatura ambiente hasta 500 °C. Se empleó un analizador térmico simultáneo TG-DSC/DTA TA Instruments SDT Q600. Las experiencias se llevaron a cabo utilizando masas de muestra de 10 mg, diámetro de partícula = 44 - 74 μm , caudal de nitrógeno de 100 ml/min y una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Para la obtención y la determinación del rendimiento de los productos de pirólisis, se realizaron ensayos de pirólisis/copirólisis, en condiciones de operación pre-establecidas (T = 500 °C, caudal de nitrógeno = 300 ml/min, diámetro de partícula = 250 - 500 μm). El equipo empleado consistió en un reactor de lecho fijo calefaccionado por un horno eléctrico con control y programación de temperatura, sistemas de alimentación y control de flujo gaseoso. A la salida del reactor, se utilizó un tren de condensación usando alcohol isopropílico a -10°C como solvente. Los rendimientos de los bio-oils y del bio-char se evaluaron como las relaciones entre las masas totales determinadas experimentalmente y las masas iniciales de muestra libre de humedad, mientras que los correspondientes a los productos gaseosos se estimaron por diferencia.

Se determinó el poder calorífico superior (HHV) de los bio-oils y bio-chars empleando una bomba calorimétrica Parr 1341. La composición elemental de los mismos se determinó con el mismo instrumento empleado para caracterizar el aserrín y el almidón. Se midió el pH de los bio-oils utilizando un pH-metro portable Orion 290A y su contenido de agua se determinó mediante titulación

Karl-Fischer. El contenido de cenizas de los bio-chars se determinó utilizando las normas ASTM mencionadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los análisis próximo y elemental para el aserrín de cina-cina (AC) y para el almidón de mandioca (AM) se presentan en la Tabla 1.

Muestra	AC	AM
<i>Análisis próximo [%p/p, base seca]</i>		
Volátiles	77.4	92.5
Cenizas	1.4	0.2
Carbono fijo ^(a)	21.2	7.3
<i>Análisis elemental [%p/p, base seca y libre de cenizas]</i>		
C	48.0	44.4
H	5.7	6.3
N	0.2	0.1
O ^(a)	46.1	49.2

(a) Estimado por diferencia.

Tabla 1: Caracterización química del aserrín de cina-cina (AC) y del almidón de mandioca (AM).

Los resultados del análisis próximo y de la composición elemental del aserrín sin tratar son similares a otros informados en la bibliografía para maderas duras (Peduzzi et al., 2016). El contenido de volátiles del almidón es mayor que el del aserrín, probablemente debido a la presencia de lignina en este último.

La Figura 1 muestra las curvas termogravimétricas determinadas para la pirólisis del aserrín, del almidón y para la copirólisis de las mezclas. En esta figura se representa la fracción másica instantánea $w=m/m_0$, siendo m , la masa instantánea y m_0 , la masa inicial, en función de la temperatura. Los perfiles de velocidad de degradación de las distintas muestras en función de la temperatura se obtienen a partir de la diferenciación de las curvas de fracción másica en función del tiempo. Estos perfiles se ilustran en la Figura 2.

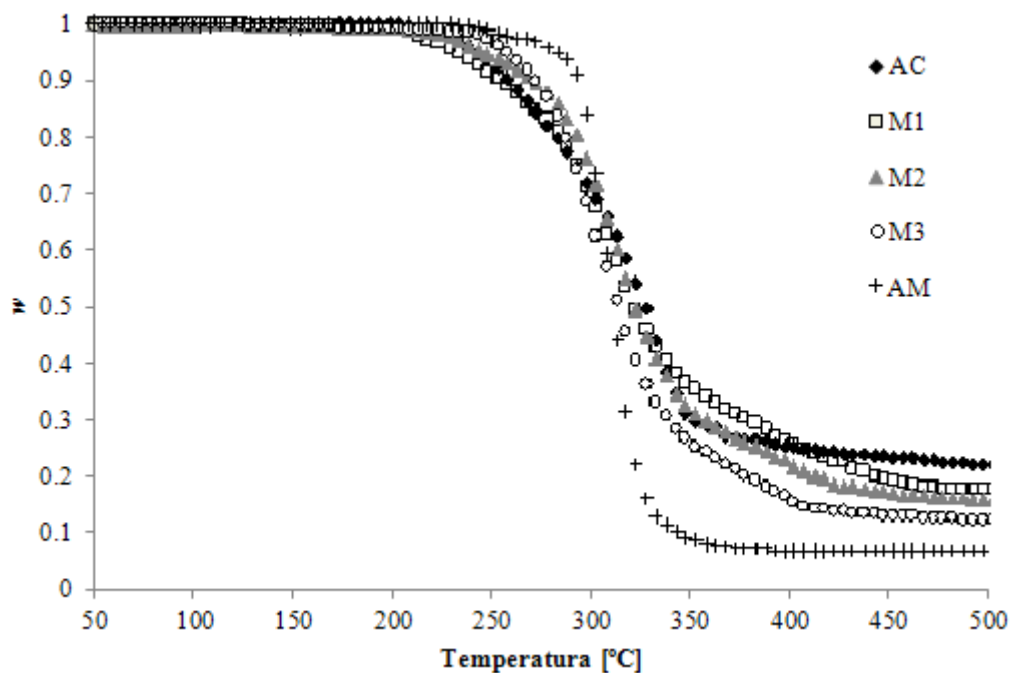


Figura 1: Curvas termogravimétricas para la pirólisis del aserrín de cina-cina (AC) y del almidón de mandioca (AM), y para la copirólisis de sus mezclas (M1, M2 y M3).

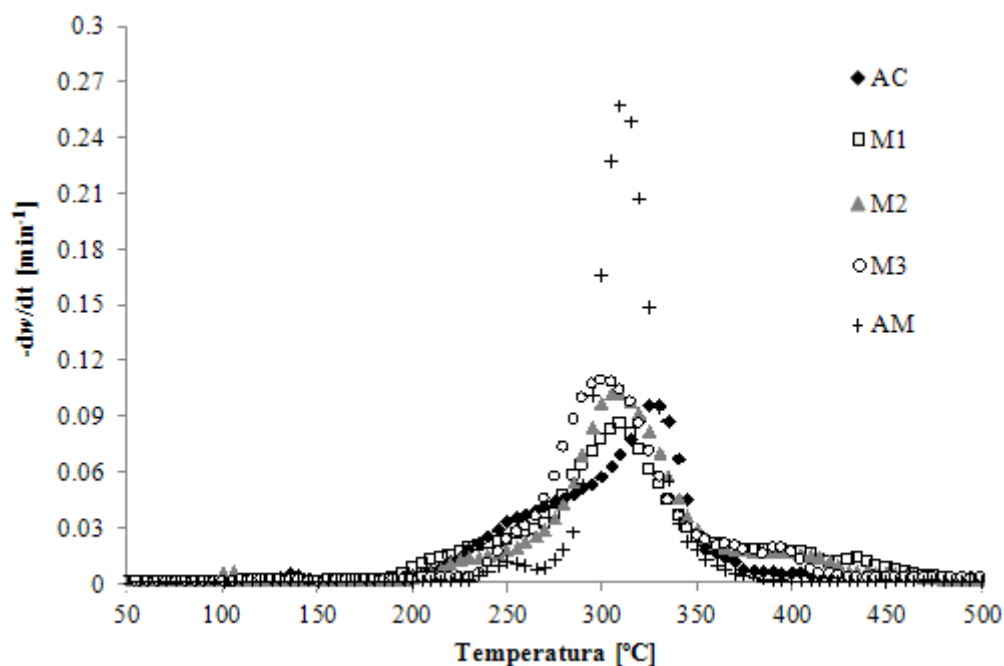


Figura 2: Efecto de la temperatura sobre las velocidades de degradación térmica del aserrín de cina-cina (AC,) del almidón de mandioca (AM) y de las mezclas (M1, M2 y M3).

Como puede apreciarse en las figuras, la degradación térmica del almidón de mandioca ocurrió en un rango de temperaturas mucho más acotado que la que caracterizó a la pirólisis del aserrín. En el caso de las mezclas, el rango de descomposición de éstas resultó más estrecho cuanto mayor fue la proporción de almidón en la mezcla. Respecto a la velocidad máxima de degradación, se obtuvieron valores más altos para las mezclas con mayores contenidos de almidón. No obstante, la composición de la mezcla no alteró sensiblemente la temperatura ($\sim 315^{\circ}\text{C}$) a la que ocurría esta máxima velocidad de degradación. Por otro lado, la fracción de sólido residual a 500°C fue menor para las mezclas con mayor contenido de almidón, presumiblemente debido al menor contenido de lignina presente, ya que este biopolímero se asocia a la formación de bio-char (Collard y Blin, 2014).

Con el objeto de estimar los parámetros cinéticos que caracterizan la pirólisis del aserrín, del almidón y de las mezclas, se llevó a cabo el modelado de las curvas termogravimétricas. Se aplicó un modelo simple que considera el proceso de pirólisis/copirólisis como una única reacción de descomposición global de primer orden, y la ecuación de Arrhenius para la dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura:

$$- dw/dt = k (w - w_{\infty}) \quad (1)$$

siendo:

$$k = k_0 \exp (-E_A / RT) \quad (2)$$

Los parámetros característicos del modelo aplicado se estimaron mediante análisis de regresión no lineal, minimizándose la siguiente función objetivo (F.O.):

$$F.O. = \sum_{i=1}^N (w_{\text{exp},i} - w_{\text{cal},i})^2 \quad (3)$$

donde N es el número de datos experimentales considerados para el ajuste; y w_{exp} y w_{cal} indican las fracciones másicas instantáneas experimental y calculada, respectivamente.

A fin de evaluar la bondad del ajuste se estimó la desviación standard (s), calculando el cuadrado medio del error, de acuerdo a:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (w_{\text{exp},i} - w_{\text{cal},i})^2}{N - P}} \quad (4)$$

donde P es el número de parámetros estimados.

Este modelo de dos parámetros característicos, k_0 y E_A , puede considerarse, en general, como una aproximación adecuada. Los parámetros característicos del modelo, estimados mediante análisis de regresión no lineal para los distintos procesos, se detallan comparativamente en la Tabla 2.

Muestra	AC	M1	M2	M3	AM
$k_0 \times 10^{-4} [\text{min}^{-1}]$	0.5	26	96	166	298
$E_A [\text{kJ mol}^{-1}]$	56	69	75	77	80
$s [\%]$	3.0	3.0	2.5	2.8	6.6

Tabla 2: Parámetros característicos estimados para la pirólisis del aserrín de cina-cina (AC), de almidón de mandioca (AM) y para la copirólisis de sus mezclas (M1, M2, M3).

El modelo indica un aumento de la energía de activación del proceso a medida que aumenta el contenido de almidón en la mezcla. Para la pirólisis del aserrín y de las mezclas, el modelo permitió representar en forma satisfactoria los resultados experimentales hasta 500 °C. En cambio, el modelo evidencia valores relativamente altos de s para la pirólisis del AM. Esto podría deberse a que los modelos cinéticos de orden n no pueden ajustar adecuadamente el descenso brusco en la fracción másica para la pirólisis del almidón (García Barneto et al, 2010).

Para investigar posibles interacciones entre el aserrín de cina-cina y el almidón de mandioca, los valores experimentales de las velocidades de reacción de las distintas mezclas aserrín - almidón se

compararon con los calculados como la suma de las velocidades de reacción para cada componente multiplicada por su proporción en la mezcla, según la siguiente ecuación:

$$\left(-\frac{dw}{dt}\right)_{\text{calc}} = \left(-\frac{dw}{dt}\right)_{\text{AC}} x_{\text{AC}} + \left(-\frac{dw}{dt}\right)_{\text{AM}} x_{\text{AM}} \quad (5)$$

siendo $(-dw/dt)_i$ la velocidad de reacción, y x_i , la fracción másica del componente i en la mezcla, al inicio del ensayo. En la Tabla 3 se muestran los valores experimentales y calculados de las máximas velocidades de degradación para las tres mezclas.

Muestra	M1	M2	M3
$-(dw/dt)$ máximo experimental [min^{-1}]	0.089	0.109	0.118
$-(dw/dt)$ máximo calculado [min^{-1}]	0.120	0.173	0.224

Tabla 3: Valores de las velocidades máximas de degradación experimentales y calculadas para la copirólisis de las mezclas (M1, M2, M3).

En todos los casos el valor máximo de velocidad de reacción predicho fue mayor que el valor experimental, sugiriendo efectos antagónicos entre la pirólisis de los componentes de las mezclas. Las interacciones serían más fuertes para la pirólisis de la mezcla M3 dado que las diferencias entre el valor predicho y el experimental fueron las más pronunciadas, siendo el primero casi el doble del segundo.

En la Figura 3, se ilustran comparativamente los rendimientos obtenidos para los tres tipos de productos de pirólisis. Puede apreciarse que a medida que aumenta el contenido de almidón en las mezclas, la pirólisis de éstas promueve una menor generación de bio-char. Estos resultados están en concordancia con el menor valor de w_∞ observado en los termogramas de la Figura 1. Se advierte también que a medida que el contenido de almidón en la mezcla es mayor, la pirólisis de ésta da lugar a un mayor rendimiento de bio-oil. Además, en el caso de la pirólisis de la mezcla M3, se infieren efectos sinérgicos ya que el rendimiento del bio-oil es mayor al promedio ponderado de los rendimientos de bio-oil para las pirólisis de AC y de AM.

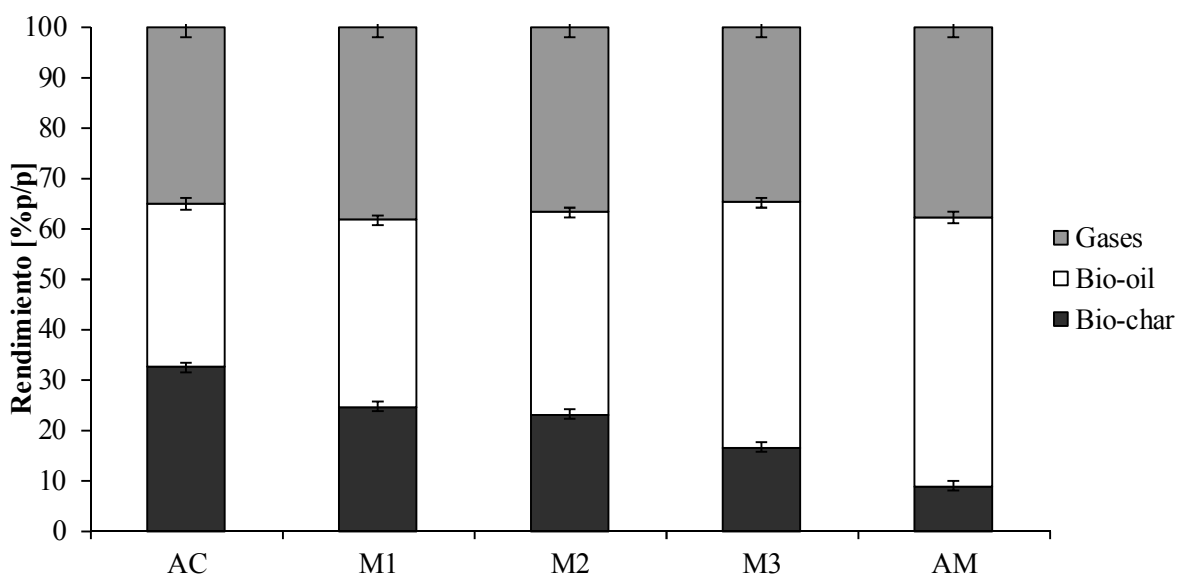


Figura 3: Rendimientos de los tres tipos de productos para la pirólisis, a 500°C, de aserrín de cina-cina (AC), de almidón de mandioca (AM) y de las mezclas (M1, M2, M3).

La Tabla 4 muestra los resultados de los análisis elementales, pH y PCS para los bio-oils producidos por copirólisis, a 500°C, de las mezclas estudiadas como así también los correspondientes a la pirólisis del aserrín de cina-cina y del almidón de mandioca, a la misma temperatura. Se puede apreciar que los contenidos de oxígeno elemental de los bio-oils producidos por la copirólisis de las mezclas son similares al producido por la pirólisis del aserrín individualmente. La presencia de almidón en las mezclas condujo a bio-oils con un contenido elemental de N reducido, respecto al que resultó de la pirólisis del aserrín, debido al bajo contenido de este elemento en el almidón (Tabla 1). Esto es beneficioso para el medio ambiente, ya que la generación de NO_x a partir de la combustión posterior de los bio-oils obtenidos mediante mezclas con alto contenido de almidón sería inferior (Cao et al., 2010). Respecto al PCS de los bio-oils, es de destacar que los líquidos generados a partir de la pirólisis de las mezclas presentaron valores de PCS superiores a los de la pirólisis de los componentes individuales.

Bio-oil	AC	M1	M2	M3	AM
<i>Análisis elemental [%p/p]^(a)</i>					
C	53.4	52.6	51.2	51.9	49.5
H	5.4	6.2	7.4	7.0	7.0
N	1.4	1.2	1.1	0.5	0.0
O ^(b)	39.8	40.0	40.1	40.4	43.5
PCS [MJ/kg] ^(a)	20.5	21.5	21.8	22.1	21.0
pH	3.2	3.1	2.9	2.6	2.7

(a) Fase orgánica; (b) Estimado por diferencia.

Tabla 4: Composición elemental, poder calorífico superior (PCS) y pH de los bio-oils generados en la pirólisis del aserrín de cina-cina (AC), del almidón (AM) y de la copirólisis de sus mezclas (M1, M2, M3) a 500°C.

El pH de los bio-oils disminuyó levemente con el contenido creciente de almidón en la mezcla. Como el almidón tiene menor grado de polimerización y cristalinidad que la celulosa, su degradación térmica resultaría en una mayor cantidad de compuestos livianos, tales como los ácidos acético y fórmico, que provocarían una disminución del pH del bio-oil (Patwardhan et al., 2009).

El contenido de agua de los distintos bio-oils generados en la pirólisis del aserrín de cina-cina, del almidón de mandioca y la copirólisis de las distintas mezclas, a 500°C, se presenta en la Figura 4. Se puede observar que el mayor contenido de almidón en las distintas mezclas sometidas a pirólisis resultó en un menor contenido de agua en los bio-oils. Experiencias similares de copirólisis involucrando otra biomasa lignocelulósica (cáscara de maní) y almidón de mandioca también dieron lugar a bio-oils con contenidos de agua más bajos que el resultante de la pirólisis de la biomasa individualmente (Gurevich Messina et al., 2015).

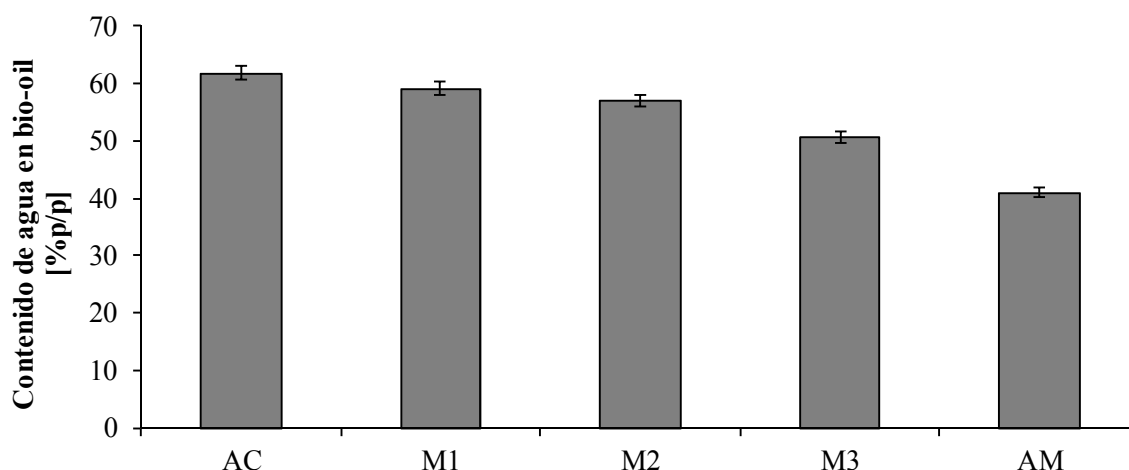


Figura 4: Contenido de agua en los bio-oils generados a partir de la pirólisis del aserrín de cina-cina (AC), del almidón de mandioca (AM) y de la copirólisis de las mezclas (M1, M2, M3), a 500°C.

El contenido de cenizas, la composición elemental, y el PCS de los bio-chars generados a partir de la pirólisis del aserrín de cina-cina y del almidón de mandioca y de la copirólisis de las mezclas se muestran en la Tabla 5.

Bio-char	AC	M1	M2	M3	AM
Cenizas [%p/p, base seca]	5.8	4.2	2.9	1.7	1.0
<i>Análisis elemental [%p/p, base seca y libre de cenizas]</i>					
C	79.6	79.9	81.4	86.3	94.4
H	2.0	2.6	3.0	2.4	2.1
N	0.5	0.2	0.3	0.6	0.8
O ^(a)	18.9	17.3	15.3	11.0	2.7
PCS [MJ/kg]	26.7	29.1	29.3	31.5	35.1

(a) Estimado por diferencia.

Tabla 5: Contenido de cenizas, análisis elemental y poder calorífico superior (PCS) de los bio-chars generados en la pirólisis del aserrín de cina-cina (AC), del almidón (AM) y de la copirólisis de las mezclas (M1, M2, M3), a 500°C.

Se puede apreciar que el mayor contenido de almidón en la mezcla aumentó el contenido de C elemental del bio-char resultante. Dado que la biomasa lignocelulósica es más resistente a la degradación térmica que el almidón (Figura 1), las mezclas con mayor contenido de biomasa no llegarían a degradarse completamente y, en consecuencia, los productos sólidos tienen un mayor contenido de O y H elemental. Por otra parte, como el almidón tiene un bajo contenido de cenizas (Tabla 1), el bio-char generado a partir de la pirólisis de mezclas con alto contenido de almidón, también presentó un menor contenido de cenizas, reduciendo la posibilidad de problemas de corrosión en caso de su posterior combustión (Vassilev et al., 2013).

CONCLUSIONES

Se estudió en forma comparativa la cinética del proceso de copirólisis de mezclas de aserrín de cina-cina y almidón de mandioca, y de pirólisis de los componentes individuales. Los resultados

demonstraron que la copirólisis de las mezclas con mayor contenido de almidón se caracterizó por valores más altos de máxima velocidad de degradación. Sin embargo, la temperatura a la que se alcanzó este valor máximo no se vio alterada por la composición de la mezcla. Respecto a la energía de activación del proceso, ésta aumentó para la degradación de muestras con alto contenido de almidón de mandioca.

La adición de almidón a las muestras modificó los rendimientos de los bio-oils, bio-chars y gases generados en la pirólisis/copirólisis en condiciones pre-establecidas de operación, incrementando el rendimiento de los bio-oils, a expensas de una disminución en los rendimientos de los bio-chars. La pirólisis de las mezclas dio lugar a bio-oils con poderes caloríficos mayores que los generados a partir de los componentes individuales. La pirólisis de muestras con mayor contenido de almidón produjo bio-oils con menores contenidos de agua y de nitrógeno elemental, favoreciendo su potencial empleo al mejorar la velocidad de combustión y reducir posibles emisiones de NO_x . Los bio-chars generados a partir de la copirólisis de las muestras con mayores contenidos de almidón y de la pirólisis del almidón presentaron menores contenidos de cenizas y mayores contenidos de carbono elemental, aumentando el poder calorífico de este biocombustible sólido y reduciendo, a su vez, la corrosión, en caso de quemarse en calderas.

NOMENCLATURA

E_A : energía de activación [kJ mol^{-1}]
 k : constante de velocidad específica [min^{-1}]
 k_0 : factor preexponencial [min^{-1}]
 m : masa instantánea [g]
 m_0 : masa inicial [g]
 N : número de datos experimentales
 P : número de parámetros estimados
 R : constante universal de los gases [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
 s : desviación estándar
 w : fracción másica instantánea
 w_0 : fracción másica inicial
 w_∞ : fracción másica residual
 x_i : fracción másica del componente i en la mezcla

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico de la Universidad de Buenos Aires, del CONICET y de la ANPCyT-FONCYT.

REFERENCIAS

- Benadjaoud, A., Benhassaine-kesri, G., Zachowski, A. (2013). Effects of dehydration and rehydration on the leaf lipids and lipid metabolism in *Parkinsonia aculeata* (Caesalpinaceae). *Botany*, 513, 505-513.
- Cao, J.-P., Zhao, X.-Y., Morishita, K., Wei, X.-Y., Takarada, T. (2010) Fractionation and identification of organic nitrogen species from bio-oil produced by fast pyrolysis of sewage sludge. *Bioresource Technology*, 101, 7648-7652
- Collard, F.-X., Blin, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 38, 594-608.
- Cornelissen, T., Jans, M., Stals, M., Kuppens, T., Thewys, T., Janssens, G.K., Pastijn, H., Yperman, J., Reggers, G., Schreurs, S., Carleer, R. (2009). Flash co-pyrolysis of biomass: The influence of biopolymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 87-97.
- De Lange, W.J., Stafford, W.H.L., Forsyth, G.G., Le Maitre, D.C. (2012). Incorporating stakeholder preferences in the selection of technologies for using invasive alien plants as a bio-energy

- feedstock: Applying the analytical hierarchy process. *Journal of Environmental Management*, 99, 76-83.
- Fan, J., Kalnes, T.N., Alward, M., Klinger, J., Sadehvandi, A., Shonnard, D.R. (2011). Life cycle assessment of electricity generation using fast pyrolysis bio-oil. *Renewable Energy*, 36, 632-641.
- García Barneto, A., Ariza Carmona, J., Martín Alfonso, J.E., Sánchez Serrano, R. (2010). Simulation of the thermogravimetry analysis of three non-wood pulps. *Bioresource Technology* 101, 3220-3229.
- Gurevich Messina, L.I., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L. (2015). Copyrolysis of peanut shells and cassava starch mixtures: Effect of the components proportion. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 508-517.
- Lehto, J., Oasmaa, A., Solantausta, Y., Kytö, M., Chiaramonti, D. (2014). Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Applied Energy*, 116, 178-190.
- Nunell, G.V., Fernández, M.E., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L. (2015). Nitrate uptake from water by means of tailored adsorbents. *Water, Air & Soil Pollution*, 226, 278, 1-13.
- Patwardhan, P., Satrio, J.A., Brown, R.C., Shanks, B.H. (2009). Product distribution from fast pyrolysis of glucose-based carbohydrates. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86, 323-330.
- Peduzzi, E., Boissonnet, G., Maréchal, F. (2016). Biomass modelling: Estimating thermodynamic properties from the elemental composition. *Fuel*, 181, 207-217.
- Teixeira, E.D.M., Curvelo, A.A.S., Corrêa, A.C., Marconcini, J.M., Glenn, G.M., Mattoso, L.H.C. (2012). Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). *Industrial Crops and Products*, 37, 61-68.
- Tripathi, M., Sahu, J.N., Ganesan, P. (2016). Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 55, 467-481.
- Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L.K., Vassileva, C.G. (2013). An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. *Fuel* 105, 40-76.

ABSTRACT

Copyrolysis of mixtures of cina-cina sawdust and cassava starch is studied as an alternative to generate renewable energy. Pyrolysis of the individual components is also comparatively investigated. Kinetics of these processes is characterized by thermogravimetric analysis and modeling of the experimental data. It is found that the increase in the starch content of the mixtures results in an enhancement of the maximum reaction rate and the activation energy. Likewise, from assays performed in a bench scale reactor at 500°C, yields and characteristics of the three kinds of pyrolysis products: gases, solids (bio-chars), and liquids (bio-oils) are analyzed. Pyrolysis of the samples with a higher starch content leads to greater generation of bio-oil with less water content. Instead, the pyrolysis of the mixtures with more starch content yields less solid product but shows a higher heating value.

Keywords: pyrolysis, bio-oils, cina-cina sawdust, cassava starch