

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

Estudio cinético de la pirolisis rápida del aspartame (N-(L- α -Aspartil)-L-fenilalanina, 1-metil éster).

Renato Martín Guerra Dávila

Ingeniería Química

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito
para la obtención del título de

Ing. Química

Quito, 04 de mayo de 2020

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingenierías

HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE CARRERA

Estudio cinético de la pirolisis rápida del aspartame (N-(L- α -Aspartil)-L-fenilalanina, 1-metil éster).

Renato Martín Guerra Dávila

Nombre del profesor, Título académico

Daniela Almeida Streitweiser, PhD.

Nombre del profesor, Título académico

José Ramón Mora, PhD.

Quito, 04 de mayo de 2020

DERECHOS DE AUTOR

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en el Art. 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

Nombres y apellidos: Renato Martín Guerra Dávila

Código: 00130788

Cédula de identidad: 1716869225

Lugar y fecha: Quito, 04 de mayo de 2020

ACLARACIÓN PARA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETHeses>.

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETHeses>.

RESUMEN

Se estudió la pirólisis rápida del aspartame en un reactor cerámico tubular de caída libre en el intervalo de 600 °C a 650 °C con saltos de 10 °C. Se analizaron las principales bandas presentes en una muestra antes y después de pirolizar mediante espectrometría infrarroja FTIR, encontrando una disminución significativa en las bandas asociadas a los grupos ésteres, amida y acilo. Se determinó que el dióxido de carbono y el metanol debieron ser productos asociados a esta disminución en las bandas mencionadas. Mediante análisis de los gases de pirólisis en un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de conductividad térmica (GC-TCD), se comprobó la existencia de estos dos compuestos de interés.

Además, mediante cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (GC-MS), se identificaron 15 productos líquidos de interés entre los cuales se puede recalcar la presencia del α -metil-bencil (producto mayoritario), la 3-bencil-6-metil-2,5-dicetopiperazinidiona (DKP por sus siglas en inglés), el difeniletileno y la 1-fenetilpirrolidin-2,4-diona. Se propuso un mecanismo de reacción para la formación de la dicetopiperazina consistente de dos pasos consecutivos: el primero donde se da una liberación de metanol debido a la ciclodimerización que el aspartame atraviesa y el segundo donde se libera CO₂ producto de una descarboxilación. Finalmente los parámetros cinéticos de energía de activación (73,35 kJ/mol) y el factor pre-exponencial (59874,14 s⁻¹) fueron encontrados mediante la linealización de la ecuación de Arrhenius para una reacción de primer orden.

Palabras clave: aspartame, pirólisis, dicetopiperazinas, mecanismo de reacción, energía de activación

ABSTRACT

Thermal decomposition by fast pyrolysis of aspartame was studied in a ceramic tubular reactor within the temperature range from 600 °C to 650 °C with steps of 10 °C. By infrared spectroscopy (FTIR) analysis of aspartame before and after pyrolysis, the main bands of the molecule were identified. A significant decrement in the bands corresponding to the ester, amide and acyl groups was identified. By analyzing the gaseous products using gas chromatography coupled with thermal conductivity detector (GC-TCD), it was determined that carbon dioxide and methanol were products associated to the reduction in the mentioned bands.

Besides, by using gas chromatography coupled with mass spectroscopy (GC-MS), 15 liquid products were identified. The presence of α -methyl-benzyl, 3-benzyl-6-methyl-2,5-diketopiperazine (DKP), 1,2-diphenylethylene and 1-fenethyl-2,4-dione is worth mentioning. A two-step reaction mechanism was proposed for the formation of the DKP: a first step with the methanol liberation as a consequence of aspartame cyclodimerization and a second with CO₂ liberation as a product from a decarboxylation. Finally, kinetic parameters such as activation energy (73,35 kJ/mol) and pre-exponential factor (59874,14 s⁻¹) were obtained by the linearization of the Arrhenius equation for a first order reaction.

Key words: aspartame, pyrolysis, diketopiperazines, reaction mechanism, activation energy

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCION.....	6
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	10
2.1 Caracterización de la Materia Prima.....	10
2.2. Características del Reactor y Condiciones de Operación.....	10
2.3. Métodos Analíticos	12
2.4. Estudio Cinético	14
3. RESULTADOS	16
3.1. Caracterización de la Materia Prima.....	16
3.2. Espectro Termogravimétrico TGA.....	17
3.3. Distribución de Productos.....	18
3.4. Productos Sólidos.....	20
3.5. Productos Líquidos.....	22
3.6. Productos Gaseosos.....	25
3.7. Mecanismos de Reacción Propuestos	28
3.8. Cinética de Reacción	29
4. CONCLUSIONES	32
5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones de inyección al cromatógrafo de gases para columna TG Bond Q Thermo Scientific y columna TG-5MS	14
Tabla 2. Caracterización del aspartame	16
Tabla 3. Compuestos líquidos identificados mediante técnica GC/MS.....	24
Tabla 4. Constantes cinéticas de reacción.....	31
Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos reacción de primer orden.....	32

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema reactor de pirólisis y sistema de separación de productos	11
Figura 2. Determinación zona isotérmica del reactor	12
Figura 3. Curva TGA obtenida muestra 50 mg.....	17
Figura 4. Distribución de productos a diferentes temperaturas para 100 mg inyectados	19
Figura 5. Espectro FTIR a diferentes temperaturas del aspartame antes y después de la pirólisis.....	21
Figura 6. Cromatograma productos líquidos (100 mg, 600 °C).....	23
Figura 7. Identificación metanol en muestras gaseosas (Detector FID)	26
Figura 8. Identificación dióxido de carbono en muestras gaseosas (Detector TCD).....	27
Figura 9. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de la 3-bencil-6-metil-2,5- dicetopiperazinidiona.....	28
Figura 10. Restructuración molecular propuesta para la formación del α -metil-bibencil	29
Figura 11. Conversión (X_A) para tres masas iniciales inyectadas	30
Figura 12. Gráfica de Arrhenius reacción de primer orden	31

1. INTRODUCCION

La matriz energética global actual, basada mayoritariamente en los combustibles fósiles, ha sido probada como anacrónica y con una urgencia de ser reemplazada. Varias son las connotaciones negativas e irreversibles que podemos enumerar como producto de la explotación fósil indiscriminada: un aumento insostenible en la concentración de dióxido de carbono atmosférico con un aumento del 30% desde la revolución industrial, un aumento en la temperatura media de la Tierra (19 de las 20 temperaturas anuales promedio más calurosas del planeta se han registrado desde el 2001) (NASA , 2020) y un incremento en el nivel del mar a causa del derretimiento de los casquetes polares (tasa anual de aumento de 3,2 mm). Además, se pueden identificar a la acidificación del agua marina producto de la absorción de CO₂ atmosférico por estos ecosistemas (decremento del 26% en acidez en términos de pH) (United Nations Development Programme, 2017) e incluso la introducción de nuevos conflictos bélicos por la monopolización de los recursos fósiles como consecuencias irreversibles de la dependencia de la matriz energética en recursos fósiles (United Nations, 2018).

Es por esto que una de las tendencias energéticas más influyentes e importantes a nivel global que ha surgido en los últimos años corresponde a la pirólisis como proceso termoquímico prometedor para la obtención de combustibles gaseosos y líquidos. La pirólisis propone una descomposición térmica en ausencia de oxígeno y a elevadas temperaturas (>300 °C) para transformar biomasa orgánica en coque o char (residuos sólidos), bio-oil (residuos líquidos) y gas (Bridgewater, 2012). Esta energía limpia tiene implicaciones ambientales insondables gracias al bajo contenido de nitrógeno, azufre y cenizas en la materia prima utilizada lo cual se traduce en emisiones casi inexistentes de óxidos de nitrógeno (NO_x)

y dióxido de azufre (SO₂). Sin embargo, la pirólisis está lejos de ser comprendida a cabalidad y requiere un perfeccionamiento continuo.

El principal problema presentado por la pirólisis como fuente de energía alternativa radica en su materia prima: la biomasa residual. Esta materia prima sustituta de los combustibles fósiles es altamente compleja y está compuesta por una heterogénea matriz de constituyentes que dificultan la reproducibilidad y la optimización de condiciones. La biomasa pionera que ha sido foco de estudio en los recientes años ha sido la biomasa lignocelulósica con rendimientos prometedores y tasas de calentamiento comparables a las de los combustibles fósiles ($\cong 30$ MJ/kg) (Van de Velden et al., 2010). Sin embargo, en los últimos años, la biomasa microalgal ha tomado un protagonismo sin precedentes gracias a su elevada estabilidad, su bajo contenido de oxígeno y su inclusive más elevada tasa de calentamiento (Casazza et al., 2020); posicionándose como un sustituto altamente competitivo en términos económicos, energéticos y ecológicos. En contraste con la biomasa lignocelulósica cuyos componentes mayoritarios corresponden a la lignina, celulosa y hemicelulosa; la biomasa microalgal está constituida casi en su totalidad por proteínas, hidratos de carbono y lípidos (Du et al., 2013).

Varios estudios se han enfocado en la pirólisis individualizada de cada uno de estos componentes de la biomasa microalgal (proteínas, lípidos y carbohidratos) para poder obtener una relación más exacta entre rendimiento y constitución inicial de la biomasa (Hansson et al., 2004)(Du et al., 2013). Dentro del estudio particularizado de pirólisis de proteínas, moléculas modelo como yemas de huevo, granos de soya, guisantes (amarillos y verdes) y proteínas de suero fueron descompuestas térmicamente y sus productos fueron analizados cualitativa y cuantitativamente. La primera conclusión clave encontrada por algunos de estos estudios correspondió a la diferenciación entre proteínas con cadenas laterales no reactivas y proteínas con cadenas laterales reactivas. Mientras que las primeras atravesaban un proceso

de ciclodimerización y daban como producto mayoritario dipéptidos cíclicos con un elevado peso molecular denominados dicetopiperazinas (DKP_s por sus siglas en inglés); las segundas atravesaban una reacción de enlace cruzado (cross-link reactions) y formaban char (Fabbri et al., 2012). El segundo hallazgo, uno con connotaciones importantes en el ámbito ambiental y ecológico de estos estudios, concluyó que si la pirólisis es llevada a temperaturas o tiempos de residencia suficientemente elevados (800 °C y 1,70 s, respectivamente); la descomposición ulterior de las dicetopiperazinas formadas se daba con la aparición de HCN, NH₃ y HNCO como productos de esta descomposición. Todos ellos gases de efecto invernadero con serias consecuencias ambientales (Hansson et al., 2004). El tercer descubrimiento obtenido de estos estudios, fue de fundamental importancia para obtener la relación tan buscada entre rendimiento y composición inicial de la materia prima. Compuestos hidrocarburos aromáticos de especial interés para la producción de biocombustibles como los fenoles y cresoles fueron obtenidos como productos pirolíticos mayoritarios. Sin embargo, también se encontraron compuestos nitrogenados y oxigenados, causantes de un decremento en el rendimiento del biocombustible obtenido. No obstante, la conclusión más robusta e imperante obtenida por estos estudios individualizados de proteínas fue la necesidad de simplificar la molécula modelo de estudio para poder entender este proceso a nivel molecular y atómico. Es por esto que los amino ácidos pasaron a ser las moléculas modelo de interés (Chiavari, 1992).

En lo que concierne al estudio de la descomposición térmica de amino ácidos, la bibliografía se vuelve un poco más amplia dado el gigantesco número de amino ácidos presentes en los materiales biológicos (Fabbri et al., 2012; Gallois et al., 2007; Sharma et al., 2004). Sin embargo, algunas conclusiones pudieron generalizarse y aplicarse a la gran mayoría. Se identificaron dos mecanismos de reacción principales por los cuales los amino ácidos se descomponen: las descarboxilaciones y las desaminaciones (Fabbri et al., 2012). Además, se puede recalcar en la reaparición de las dicetopiperazinas como producto de la

descomposición térmica de la mayoría de amino ácidos. Esta reaparición llama la atención pues, a simple inspección no existe un mecanismo de formación evidente o intuitivo. Sin embargo, la mayoría de estudios concluyeron que la formación previa de un dipéptido es un paso obligatorio y determinante para la formación de las DKP_s (Hendricker, 1996) (Chiavari, 1992)(Sharma et al., 2012). En otras palabras, a pesar de que al tratarse de una descomposición térmica el asumir una reacción de primer orden sería lo más lógico; la evidencia experimental apunta hacia una reacción de segundo orden entre dos moléculas de amino ácido reaccionando entre ellas para que se lleve a cabo la ciclodimerización en la cual se forman las dicetopiperazinas.

Una vez presentado este contexto, el enfoque del presente proyecto de titulación fue el estudio de la descomposición térmica del aspartame, dipéptido conformado por el ácido aspártico y la fenilalanina. Al ser esta molécula modelo un dipéptido, es ideal para la corroboración del mecanismo de reacción propuesto para la formación de las dicetopiperazinas. Además, el presente estudio ahonda en el entendimiento a nivel molecular y atómico de esta reacción, pues se pretendió realizar una determinación tanto cuantitativa como cualitativa de los productos en la fase líquida y gaseosa así como un estudio cinético incluyendo orden de reacción, energía de activación y factor pre exponencial.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Caracterización de la Materia Prima

Se caracterizó el aspartame grado alimenticio adquirido de “La Casa del Químico” con una pureza reportada del 98%. Se realizaron análisis de cenizas, humedad y de nitrógeno porcentual para corroborar la pureza reportada por el proveedor. Todos los métodos analíticos realizados fueron aquellos propuestos por la Asociación Oficial de Químicos Analíticos (AOAC por sus siglas en inglés). Para el análisis de humedad y cenizas las metodologías estandarizadas 925.10 y 942.05 fueron las utilizadas respectivamente. Para el caso del análisis de nitrógeno porcentual, se utilizó el método estandarizado de Kjeldalh 991.22 (AOAC, 2019). Todos los procedimientos fueron realizados por triplicado y se reportó el promedio obtenido con su respectiva desviación estándar.

2.2. Características del Reactor y Condiciones de Operación

La descomposición del aspartame se estudió en un reactor cerámico tubular de caída libre de 2,5 cm de diámetro y una zona isotérmica de 19 cm. El reactor se encontró envuelto en un horno de calentamiento modelo Carbolite Gero VST 12/300. Las muestras sólidas fueron inyectadas en la parte superior del sistema de alimentación, el cual contó con helio como gas inerte de arrastre con un flujo de 2 L/min. Los productos fueron separados entre sólidos, líquidos y gaseosos gracias al sistema de separación acoplado al reactor. La trampa de sólidos consiste en un “ciclón” donde se separan las partículas sólidas del gas de arrastre debido a un asentamiento de estas partículas en el fondo del mismo. Los productos líquidos, por su parte, fueron retenidos en una trampa de condensables acoplada a un sistema de enfriamiento (mezcla de etilenglicol y agua) a -10°C . Los productos gaseosos fueron almacenados en bolsas plásticas herméticas Tedlar ® para su posterior inyección y análisis en el cromatógrafo de gases acoplado con diferentes detectores. Tres detectores fueron utilizados: el

espectrómetro de masas (MS), el detector de ionización de flama (FID) y el detector de termoconductividad (TCD). La aplicación de cada uno de los detectores descritos varió de acorde a la naturaleza de los productos encontrados. Las especificaciones y condiciones de cada detector se presentan en la Sección 2.3. y los resultados se reportan en la Sección 3. Un esquema del reactor de pirólisis y el sistema de separación acoplado se puede observar en la Figura 1.

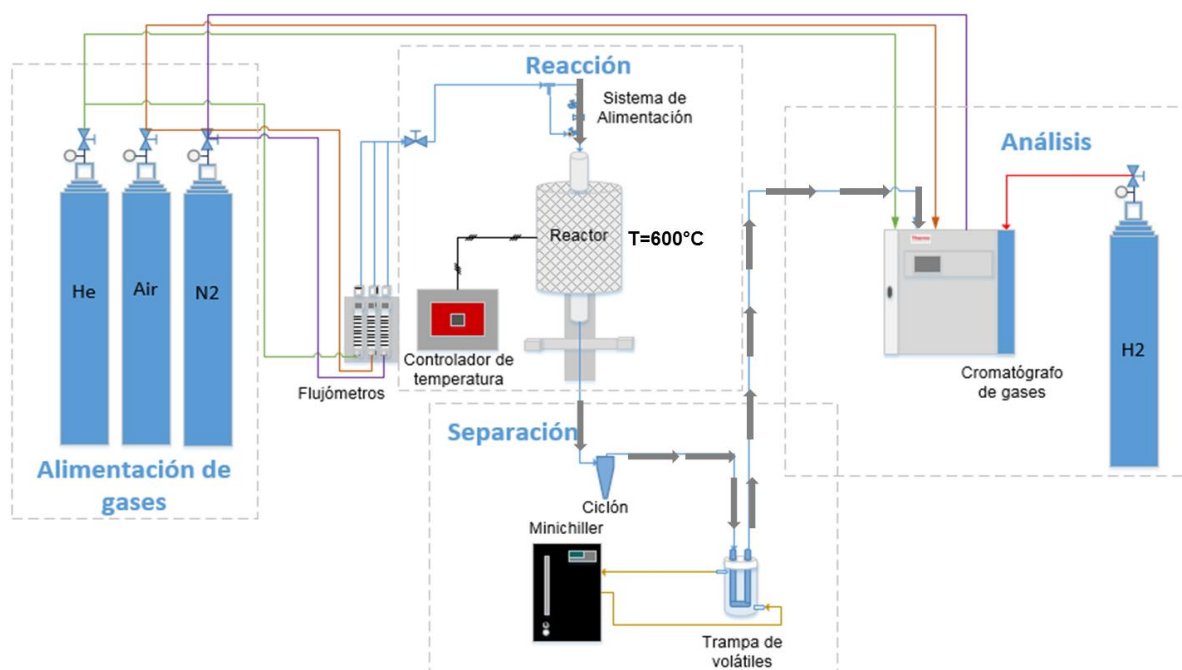


Figura 1. Esquema reactor de pirólisis y sistema de separación de productos

La determinación de la zona isotérmica del reactor (zona en donde efectivamente se pirolizan las moléculas) se realizó mediante la medición del perfil de temperatura dentro del reactor en intervalos de 5 cm. Se realizaron 3 series de mediciones por separado para 3 diferentes temperaturas establecidas en el horno de calentamiento Carbolite Gero VST 12/300 (500 °C, 550 °C y 600°C). Las mediciones se realizaron en la totalidad del reactor y con la ayuda de una termocupla tipo K. Los resultados obtenidos pueden observarse en la Figura 2, donde se observa la misma tendencia para las 3 temperaturas establecidas: una temperatura máxima relativamente constante a lo largo de 19 cm ($417,2 \pm 0,1$ °C; $437,3 \pm 0,1$

$^{\circ}\text{C}$ y $479,0 \pm 0,1$ $^{\circ}\text{C}$ respectivamente), seguido de un decremento pronunciado de la temperatura.

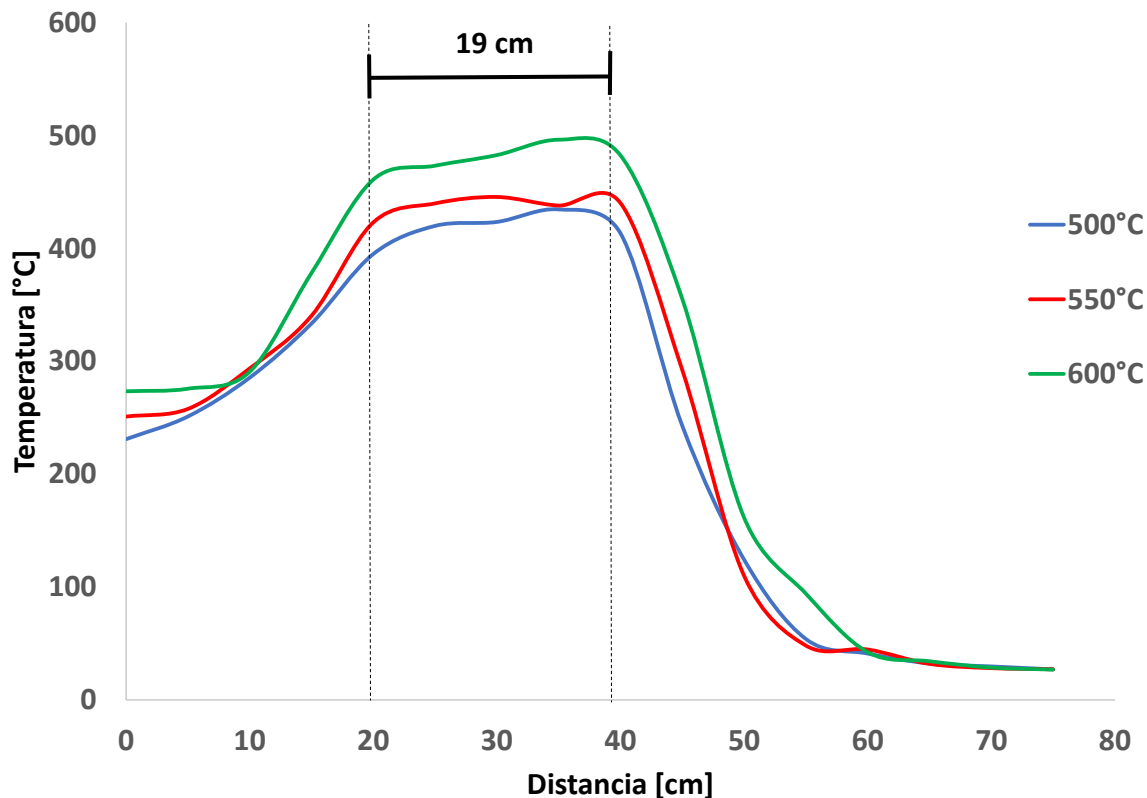


Figura 2. Determinación zona isotérmica del reactor

2.3. Métodos Analíticos

Se realizó la comparación entre el aspartame sin pirolizar y el aspartame pirolizado mediante espectrometría infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Estos espectros fueron obtenidos utilizando un espectrómetro FTIR Cary 630 provisto por Agilent Technologies y operó en números de onda desde 4000 a 560 cm^{-1} con 128 escaneos. La correspondencia entre un pico presente en una muestra y la actividad de un grupo funcional específico asociado a un número de onda se realizó mediante la tabla provista por Robinson & Skelley Frame (Robinson & Skelley Frame, 2014). Por su parte, se obtuvo un espectro termogravimétrico (TGA) mediante el equipo Simultaneous Thermal Analyzer STA 8000 al

analizar 50 mg de aspartame previamente secado. La muestra fue inyectada con un flujo de helio de 20 mL/min como gas de arrastre. El rango de temperatura fue de 25 °C a 700 °C con una rampa de 10 °C por minuto. El equipo trabajó a presión atmosférica.

La identificación de compuestos líquidos se realizó mediante la inyección de la muestra líquida obtenida de la pirolisis en el cromatógrafo de gases acoplado con un espectrómetro de masas (GC-MS). Por su parte, la identificación de compuestos gaseosos, se realizó mediante la inyección de estándares de compuestos específicos de interés. Se identificaron dos compuestos de interés: el dióxido de carbono y el metanol, ambos presentes como productos gaseosos del mecanismo de formación propuesto para las DKPs. El estándar de metanol fue provisto por Scharlau con una pureza del 99,8% mientras que el dióxido de carbono fue provisto por Airgas y consistió en una mezcla gaseosa de metano (70,12%) y dióxido de carbono (29,88%).

Además, dos columnas fueron utilizadas dependiendo del detector acoplado al sistema. Los detectores FID y TCD estuvieron unidos a la columna TG Bond Q Thermo Scientific con dimensiones 15m x 0,53 mm x 20 µm con una fase estacionario 100% divinil apolar. Por otro lado, la columna acoplada al detector del espectrómetro de masas correspondió a la TG-5MS con dimensiones 30 m x 0,24 mm x 25 µm con una fase estacionaria 100% divinil no polar. Las condiciones de inyección asociadas a ambas columnas fueron las especificadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de inyección al cromatógrafo de gases para columna TG Bond Q Thermo Scientific y columna TG-5MS

Parámetro	Columna TG Bond Q Thermo Scientific	Columna TG-5MS Thermo Scientific
Temperatura Inyección	250 [°C]	320 [°C]
Flujo “Split”	21 [mL/min]	100 [mL/min]
Flujo de la Columna	2,1 [mL/min]	2,1 [mL/min]
Temperatura Inicial del Horno	30 [°C]	50 [°C]
Temperatura Final del Horno	200 [°C]	280 [°C]
Rampa Dentro del Horno	4 [°C/min]	4 [°C/min]
Tiempo Horno Retenido en Temperatura Final	8 [min]	10 [min]

2.4. Estudio Cinético

Se realizaron dos tipos de experimentos que fueron de fundamental importancia para lograr obtener la cinética de la reacción. Un primer estudio donde se varió la masa inicial de aspartame inyectada (80 mg, 100 mg y 120 mg) manteniendo la temperatura constante para lograr determinar la existencia de limitaciones por transferencia de masa. Estas limitaciones pudieron evidenciarse mediante la conversión alcanzada en cada experimento. La conversión se obtuvo mediante el uso de la Ecuación 1:

$$X_A = \frac{m_0 - m_c}{m_0} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde m_0 representa la masa inicial de aspartame y m_c la masa inyectada que no reaccionó. Se asumió que el char obtenido correspondería a la masa m_c (Levenspiel, 2004).

El segundo estudio se enfocó en la dependencia de la constante cinética de reacción a la temperatura de pirólisis. Una vez que se definió la masa inicial de mayor conversión, se realizaron experimentos a cada temperatura por triplicado y se asumió una reacción de primer orden. La obtención de la constante cinética (k) se logró mediante la ecuación de diseño generalizada para un reactor de flujo pistón (PFR) y una reacción irreversible de primer orden (Levenspiel, 2004). Se asumió que el factor de expansión (ϵ_A) es cero para este tipo de reacción debido a la presencia del helio como gas de arrastre. A continuación se presenta la ecuación generalizada con las suposiciones detalladas:

$$k\tau = -\ln(1 - X_A) \quad \text{Ecuación 2}$$

Finalmente, la gráfica de la ecuación de Arrhenius linealizada permitió determinar la energía de activación y el factor pre-exponencial de la descomposición térmica del aspartame como se muestra en la ecuación 3:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} * \frac{1}{T} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde k representa la constante cinética de velocidad de reacción, A representa el factor pre-exponencial, E_A la energía de activación, T la temperatura de reacción y R la constante de los gases ideales en [kJ/mol * K].

3. RESULTADOS

El presente capítulo ahonda en los resultados experimentales obtenidos. Se introducirán la caracterización de la materia prima y el espectro TGA obtenido. De igual forma se presentan los cambios funcionales en los residuos sólidos del aspartame, los productos líquidos y gaseosos obtenidos así como el mecanismo de formación de la dicetopiperazina y los parámetros cinéticos de reacción.

3.1. Caracterización de la Materia Prima

En la Tabla 2 se presentan los resultados correspondientes a la caracterización del aspartame en términos de contenido de nitrógeno, cenizas y humedad.

Tabla 2. Caracterización del aspartame

Parámetro	Valor Porcentual [%]
Nitrógeno	9,33 ± 0,05
Cenizas	0,09 ± 0,01
Humedad	2,95 ± 0,06

Con respecto a los resultados mostrados en la Tabla 3, se pudo ultimar que el porcentaje de cenizas obtenido de 0,09 es verdaderamente bajo y tiene sentido de acuerdo con lo esperado, pues al ser una materia prima orgánica el porcentaje de cenizas esperado era cercano a cero (AOAC, 2019). En segundo lugar, el valor de contenido de nitrógeno de 9,33% obtenido es fundamental para deducir la pureza verdadera de la materia prima y compararla con lo reportado. Para aspartame 100% puro (peso molecular 294,3 g/mol) el valor porcentual de nitrógeno en la molécula corresponde a 9,52%, lo cual confirma que el aspartame utilizado presenta una pureza del 98,00%.

3.2. Espectro Termogravimétrico TGA

La Figura 2 presenta las curvas de temperatura vs peso de la muestra y de temperatura vs flujo de calor transpuestas en un mismo gráfico. La línea negra representa la pérdida de masa y la roja el cambio del flujo de calor.

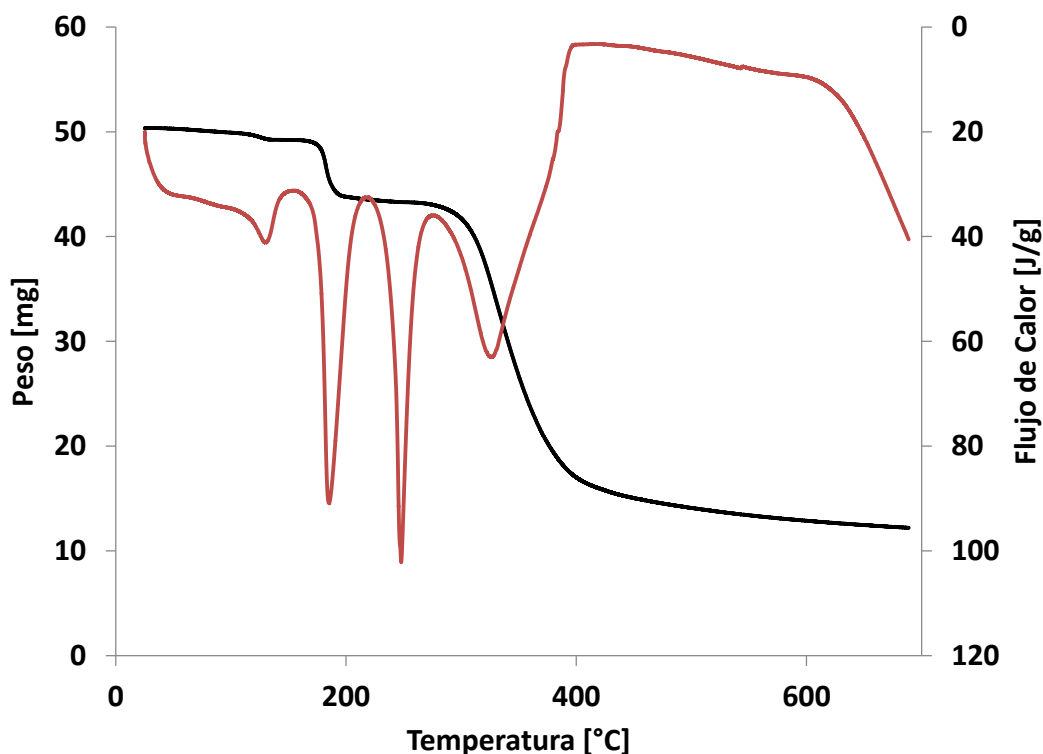


Figura 3. Curva TGA obtenida muestra 50 mg

El resultado mostrado en este gráfico sugiere que existen dos descomposiciones importantes en el aspartame a 200 °C y 300 °C, respectivamente. Con respecto al análisis de la gráfica de flujo de calor, se puede resaltar la existencia de un re-arreglo intramolecular en el aspartame a una temperatura aproximada de 250 °C. Sin embargo, no se puede visualizar una disminución en el peso de la muestra a esta temperatura por lo que se puede deducir que este re arreglo no está asociado a una descomposición. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado en la literatura, pues dos pérdidas de masa importantes a 200 °C y 300 °C, respectivamente, fue reportado en un estudio realizado por

un estudio conjunto entre la Universidad de Paraíba y la Universidad Federal de Río Grande en Brasil (Conceicao, Fernandes, Souza, Nascimento, & Aragao, 2005).

3.3. Distribución de Productos

Se obtuvo una distribución de productos sólidos (char), líquidos (oil) y gaseosos para una masa inicial inyectada constante de 100 mg. Para la obtención de esta distribución se realizó un balance de masas alrededor de todo el sistema. La masa de sólidos sin reaccionar fue cuantificada en base a la diferencia en peso del ciclón antes y después de cada corrida. Los productos líquidos o bio-oil fue extraído de la trampa de condensables, filtrados y almacenados en un vial previamente pesado. Se utilizó dietil éter como solvente debido a su elevada volatilidad que permitió cuantificar el porcentaje de bio-oil obtenido mediante una diferencia en masa. La cuantificación del oil se alcanzó mediante una diferencia entre el peso del vial antes y después de la extracción. Finalmente, los productos gaseosos obtenidos se cuantificaron mediante la diferencia entre la masa inicial inyectada, masa de sólidos y productos líquidos. La Figura 4 resume la distribución de productos obtenida para las seis temperaturas estudiadas. Los balances de masas fueron realizados por triplicado, por lo que los valores reportados corresponden al promedio de sólidos, líquidos y gases para cada temperatura y tienen una desviación estándar asociada.

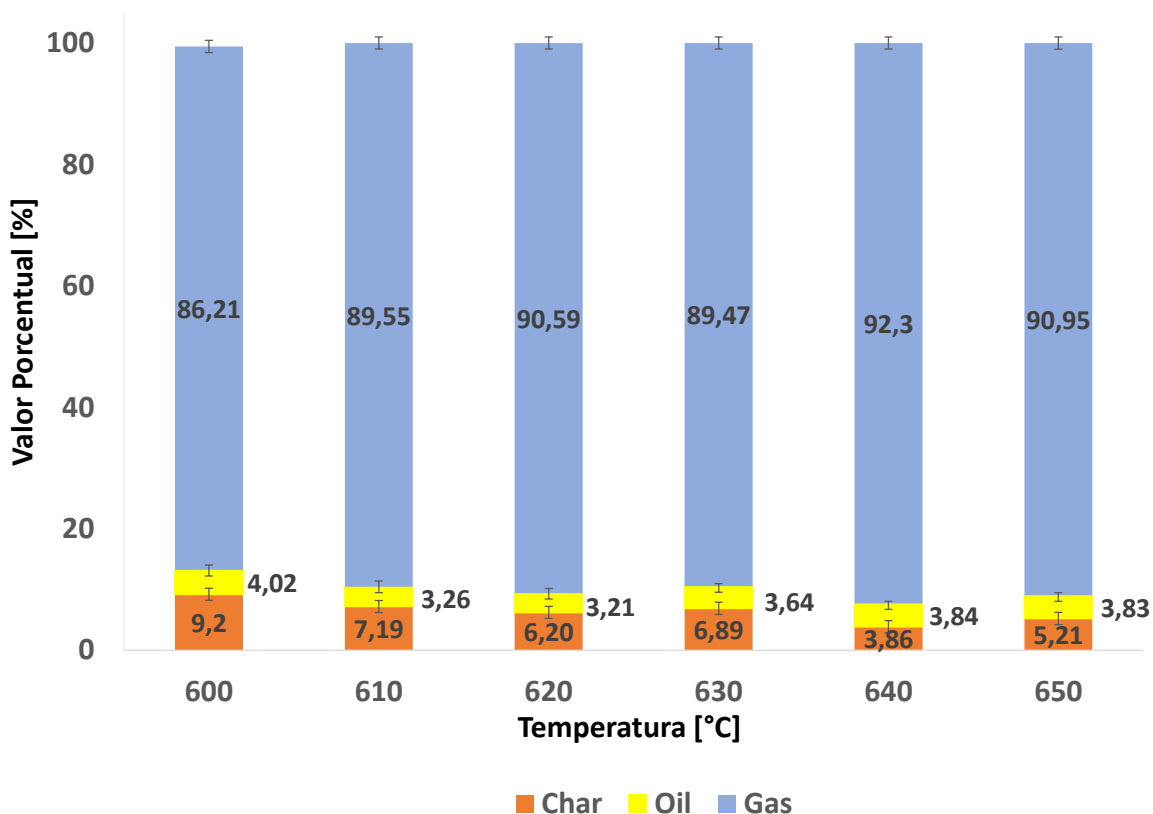


Figura 4. Distribución de productos a diferentes temperaturas para 100 mg inyectados

Se pudo evidenciar que para el caso de los sólidos, la tendencia indicó una relación inversa entre maximización de char y temperatura. A medida que la temperatura aumentó la masa residual de sólidos disminuyó. Tomando en cuenta que los sólidos representan el aspartame que no reaccionó, se puede concluir que a medida que la temperatura incrementa la conversión de la reacción aumenta. Se esperaba obtener esta relación pues se sabe que a medida que la temperatura aumenta, la energía cinética de las moléculas también y, por ende, la probabilidad de colisión entre moléculas reaccionantes (Fourment, Deneuille, Descamps, & Petit, 2014).

Por otro lado, la producción de bio-oil se vio maximizada a la temperatura más baja estudiada. Sin embargo, el decremento porcentual a medida que la temperatura aumentó no fue tan importante como en el caso de los sólidos, teniendo una diferencia porcentual de

apenas 0,81 puntos porcentuales entre el rendimiento más alto y el más bajo. El decremento fue tan poco marcado a las temperaturas más elevadas que inclusive se puede llegar a considerar que el rendimiento se estabilizó y el oil alcanzó un valor porcentual constante (diferencia del 0,1% entre los rendimientos a 640 °C y 650 °C).

Se pudo asegurar que los productos gaseosos priman notoriamente sobre los líquidos a las temperaturas estudiadas. En todas las temperaturas estudiadas los gases representaron al menos el 85% de los productos. Los gases no presentaron una relación clara en lo que respecta al rendimiento y su dependencia con la temperatura. Sin embargo, si se pudo evidenciar que el rendimiento más bajo de los gases se obtuvo a la temperatura más baja de operación (600 °C).

3.4. Productos Sólidos

La Figura 5 muestra la comparación entre los espectros FTIR entre aspartame antes de la pirólisis y aspartame pirolizado a cuatro temperaturas diferentes. Se identificaron cinco picos o bandas de interés (en azul en la Figura 5) para la comparación entre los espectros FTIR del aspartame sin pirolizar y el producto sólido de la pirólisis:

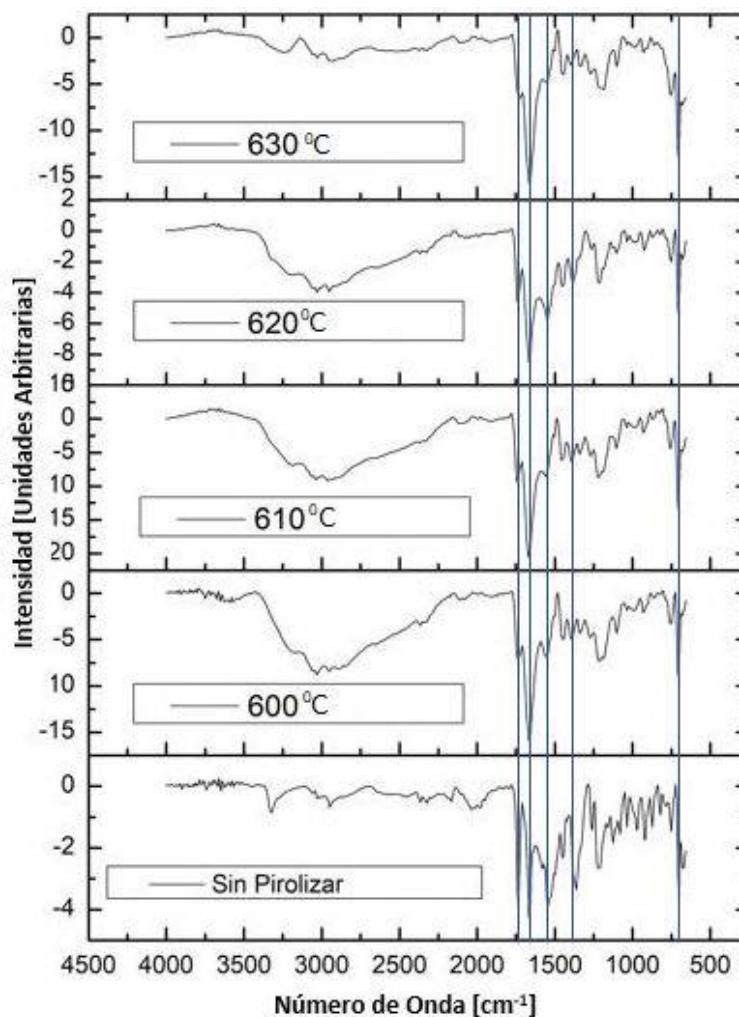


Figura 5. Espectro FTIR a diferentes temperaturas del aspartame antes y después de la pirolisis

La primera banda, de 1730 cm^{-1} , pudo asociarse al estiramiento del enlace C-O en el éster metílico del ácido aspártico o a un estiramiento del enlace C-O en el ácido carboxílico de la fenilalanina. Se puede observar, además, que este pico se reduce notablemente en las muestras pirolizadas por lo que se puede asumir una descomposición del ácido o del éster. Se sabe que la descomposición de un éster metílico conlleva la formación de metanol mientras que la de un ácido carboxílico la formación de CO_2 (Notario, Quijano, & Sánchez, 2005) (Shen, 2009). Ambos productos gaseosos corroboran el mecanismo de reacción propuesto en la Sección 3.7.

La segunda y tercera banda corresponden a 1650 cm^{-1} y 1530 cm^{-1} , respectivamente, y están ligadas a la amida presente en el aspartame. La literatura diferencia entre dos enlaces (amida I y amida II) que presentan un estiramiento a las frecuencias identificadas (Roguska et al., 2011). Se puede contrastar mediante la Figura 5 cómo la banda a 1650 cm^{-1} es la más importante del espectro FTIR y se mantiene en las muestras pirolizadas; mientras que aquella a 1530 cm^{-1} disminuye considerablemente al momento de pirolizarse. Nuevamente, esta disminución puede asociarse a una descomposición de la amida presente en el aspartame.

La cuarta banda de interés (1350 cm^{-1}) se asoció al grupo acilo presente en la fenilalanina y, al igual que para la primera y tercera banda estudiadas, se presentó una disminución importante en su pico. Esto, corrobora la ruptura del grupo funcional éster y su descomposición en CO_2 o CH_3OH presentada por la primera banda. El último pico de interés correspondió a un número de onda de 700 cm^{-1} . Se identificó a un doblez en uno de los enlaces aromáticos presentes en el benceno de la fenilalanina como el responsable de la presencia de este pico. Cabe mencionar que este pico se mantuvo en las muestras pirolizadas, por lo que se asume que este anillo aromático no presentó una descomposición al exponerse a las temperaturas estudiadas. Finalmente, vale la pena mencionar un evidente incremento en los picos correspondientes a bandas de enlaces O-H (aproximadamente banda a 3000 cm^{-1}) tras la pirólisis.

3.5. Productos Líquidos

Los productos líquidos fueron recolectados y analizados por GC-MS de acuerdo a las especificaciones presentadas previamente. La Figura 6 muestra todos los picos obtenidos para una muestra de productos líquidos extraídos tras una corrida de 100 mg de aspartame inyectados a una temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

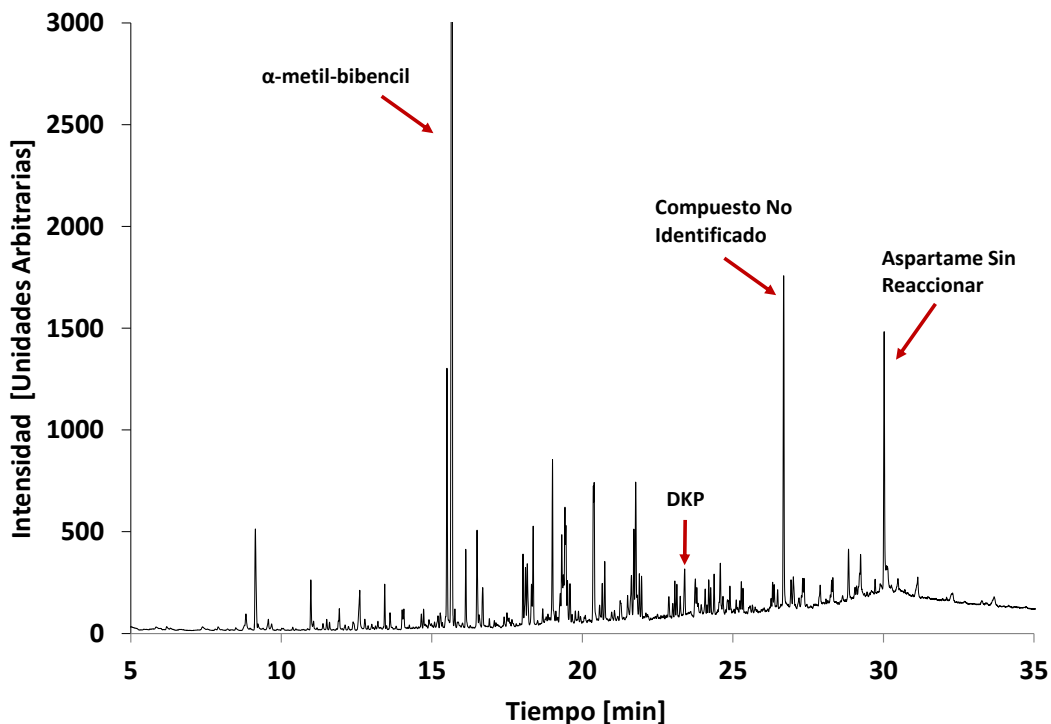


Figura 6. Cromatograma productos líquidos (100 mg, 600 °C)

Se han señalado los 3 picos mayoritarios así como la presencia del 3-bencil-6-metil-2,5-dicetopiperazinidiona (DKP) debido al interés ya mencionado en la Sección 1 por encontrar este compuesto. Se reportó la presencia del “compuesto no identificado” con un tiempo de retención de 26,68 minutos debido al área significativa de este pico. Ninguno de los compuestos probables arrojados por la librería del espectrómetro de masas para este pico son esperados de acuerdo con su composición química. Cabe recalcar, además, la identificación de aspartame sin reaccionar en el tiempo de retención 30,02 minutos. Este pico fue uno de los más importantes, en términos de área relativa, y podría representar una disolución del mismo en el resto de productos líquidos y una conversión incompleta debido al bajo tiempo de residencia. Con la excepción del α -metil-bibencil, todos los compuestos identificados aparentaron seguir una reacción de descomposición unimolecular. El mecanismo de formación del α -metil-bibencil aparentó ligarse a un proceso bimolecular. En la Tabla 3 se presentan los compuestos identificados en la muestra líquida.

Tabla 3. Compuestos líquidos identificados mediante técnica GC/MS

Compuesto Identificado	Tiempo de Retención [min]
Succinimida	8,83
Bencilnitrilo	9,14
Bencenopropanonitrilo	10,98
Indole	11,93
Ácido Bencenopropanoico	12,61
Ácido Cinámico	13,44
Etil-4-oxo-2-fenilpentanoato	15,50
α -metil-bibencil	15,67
(1,2-dimetil-3-butenil)-benceno	16,12
N-(o-tolucil)-glicina	16,50
1,2-difeniletileno	18,37
1-fenetil-pirrolidin-2,4-diona	19,01
3-bencil-6-metil-2,5-dicetopiperazinidiona	23,40
Compuesto No Identificado	26,68
Aspartame Sin Reaccionar	30,02

Todos los picos identificados en la Tabla 3 corresponden a compuestos cuya formación podría ser explicada mediante un rearrreglo intramolecular, escisión o enlace nuevo formado a partir de la estructura molecular del aspartame inyectado. La factibilidad de que un re arreglo intramolecular, una escisión o una formación de enlace pueda o no llevarse a cabo se estudió siguiendo los principios básicos de química orgánica (estereoquímica, electrofilicidad, basicidad, entre otros). Si ningún mecanismo aparente resultaba de este estudio, se rechazaba el compuesto “más probable” identificado por la biblioteca del

espectrómetro de masas y se proseguía con el siguiente compuesto arrojado. En caso de que ninguno de todos los compuestos probables arrojados por el espectrómetro para un mismo pico tenía su formación con un mecanismo aparente, se rechazaba la identificación de este pico. Todos los compuestos identificados en la Tabla 4 fueron arrojados por el espectrómetro de masas (MS) con las condiciones de operación de la columna TG-5MS descritas en la Sección 2.3.

Es importante mencionar que de los 15 compuestos identificados, el 1,2-difeniletileno, el 1-fenilpirrolidin-2,4-diona, la díctopiperazina y el compuesto no identificado también fueron reportados como productos líquidos en un estudio de pirólisis análogo realizado por la Universidad di Reggio Calabria en Italia (Galleti & Chiavari, 1995).

3.6. Productos Gaseosos

Los productos gaseosos recolectados en bolsas Tedlar ® fueron analizados por GC-FID/TCD. La Figura 7 compara los cromatogramas de muestras gaseosas de pirólisis a diferentes temperaturas obtenidas en el detector FID. Dentro de la misma Figura 7 se puede encontrar el pico correspondiente al estándar de metanol descrito en la Sección 2.3.

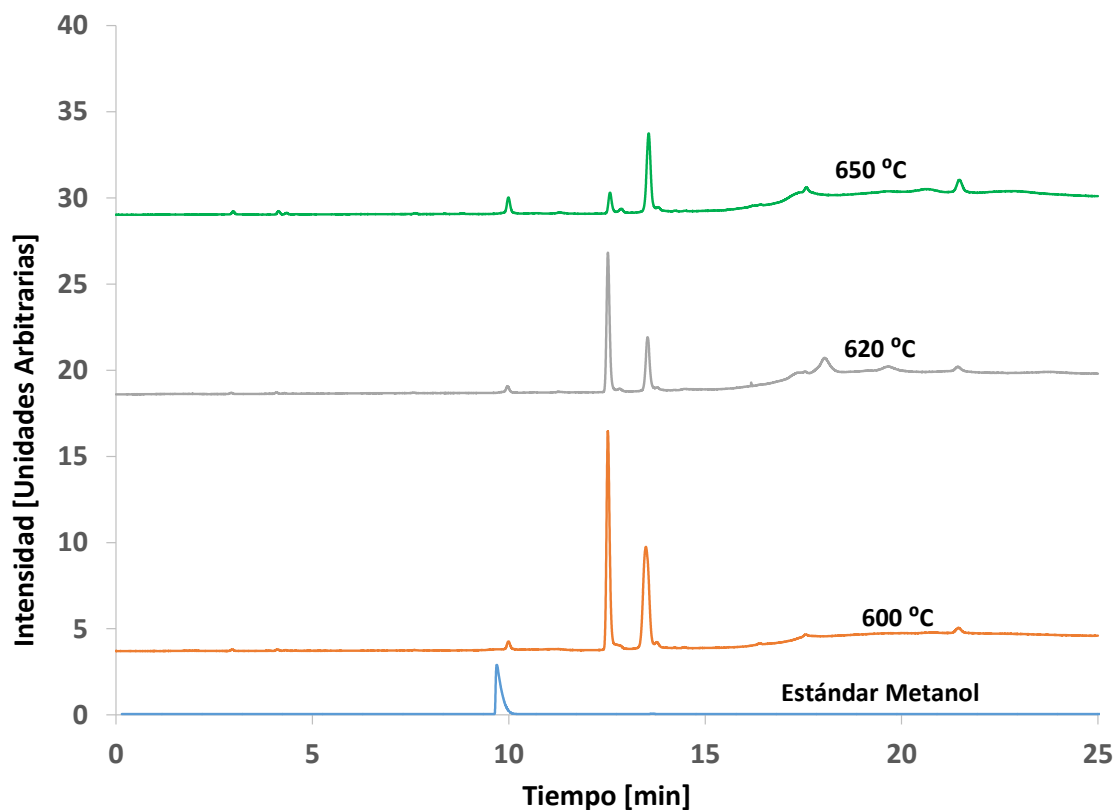


Figura 7. Identificación metanol en muestras gaseosas (Detector FID)

El tiempo de retención identificado para el metanol con las condiciones impuestas a la columna Thermo Bond Q Thermo Scientific descritas en la Sección 2.3 fue de 10,02 minutos. El área de este pico representó el 6,62% del área total de los picos en el cromatograma para el mejor de los casos (650 °C) mientras que llegó a alcanzar un valor de apenas 3,50% para el ensayo a 600 °C. Esto indica que la presencia de este compuesto fue bastante baja respecto al resto de productos gaseosos encontrados. Sin embargo, su identificación es de fundamental importancia para el mecanismo de reacción propuesto en la Sección 3.7. El hecho de que el compuesto se encuentre presente a lo largo de todo el rango de temperatura estudiado demuestra que no existe un cambio aparente en el mecanismo de reacción favorecido.

La Figura 8 contrasta los cromatogramas obtenidos para muestras gaseosas a diferentes temperaturas de pirólisis en el detector TCD. En la misma Figura 8 se puede

evidenciar la inyección del estándar de dióxido de carbono mezclado con metano descrito en la Sección 2.3.

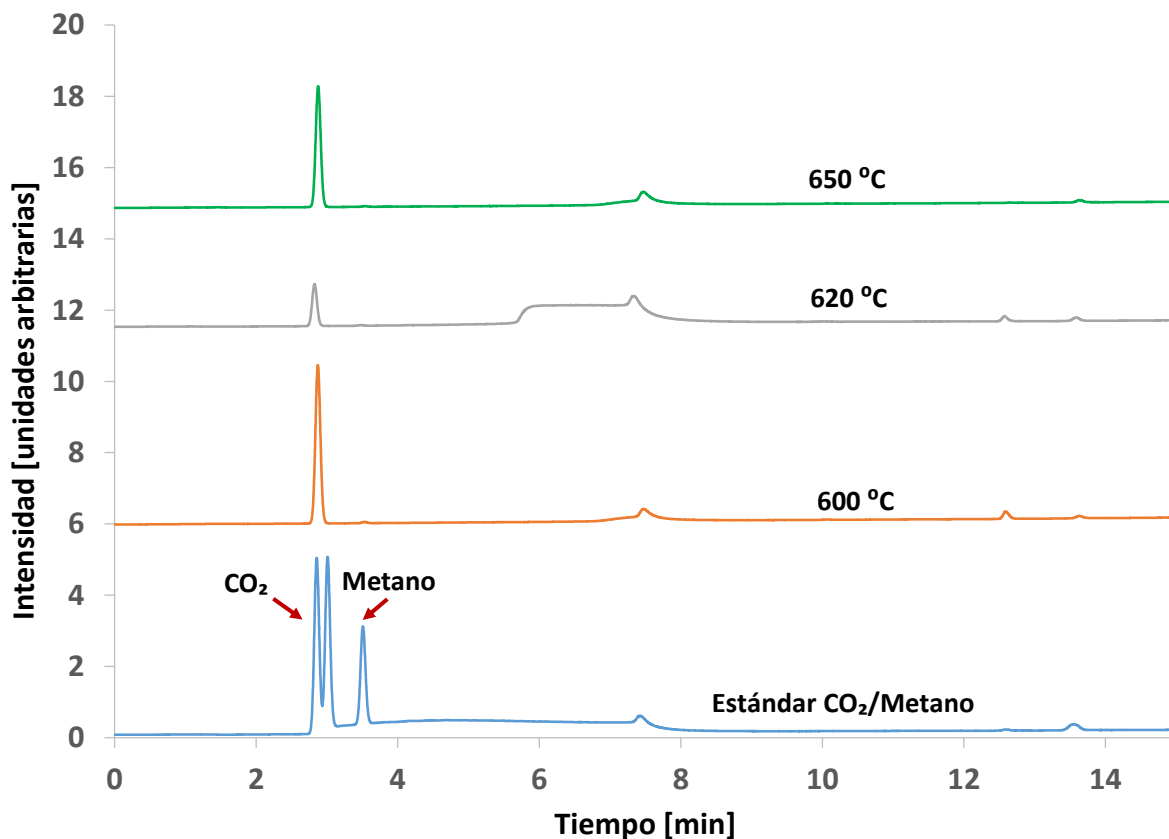


Figura 8. Identificación dióxido de carbono en muestras gaseosas (Detector TCD)

Se realizó la identificación del pico asociado al dióxido de carbono con un tiempo de retención de 2,88 minutos para las condiciones impuestas en la columna Thermo Bond Q Thermo Scientific descritas en la Sección 2.3. El detector utilizado fue el de termoconductividad (TCD) debido a las limitaciones que el resto de detectores (MS y FID) presentan para la identificación de compuestos con enlaces que no sean carbono-hidrógeno. Es importante mencionar la presencia del pico de dióxido de carbono en las muestras inyectadas a lo largo de todo el espectro de temperaturas estudiadas (Figura 8), por lo que se puede asumir con bastante certeza que una descarboxilación está llevándose a cabo en todas las temperaturas y que, probablemente, el mismo mecanismo de reacción está favorecido en

todas las temperaturas. En otras palabras, no existe un cambio de mecanismo de reacción aparente al cambiar la temperatura de pirólisis.

3.7. Mecanismos de Reacción Propuestos

La Figura 9 presenta el mecanismo de reacción propuesto para la formación de la 3-bencil-6-metil-2,5-dicetopiperazidinona.

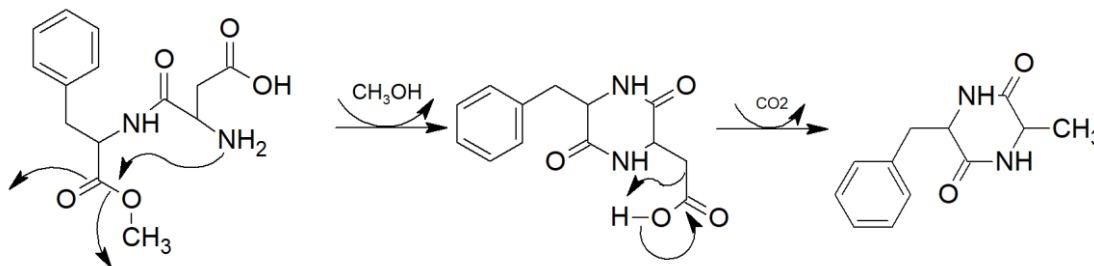


Figura 9. Mecanismo de reacción propuesto para la formación de la 3-bencil-6-metil-2,5-dicetopiperazidinona

El mecanismo propuesto está compuesto por dos pasos. En el primer paso, se da un ataque electrofílico por parte de los electrones libres del grupo amino del ácido aspártico al oxígeno asociado al ácido carboxílico de la fenilalanina seguido de la liberación de metanol debido a un re arreglo intramolecular. Este primer paso concertó la ciclodimerización característica de la formación de las DKP_s y corroboró el mecanismo propuesto por la literatura. El segundo paso consistió de una descarboxilación llevada a cabo en el ácido carboxílico terminal asociado al ácido aspártico. Este mecanismo de reacción propuesto fue comprobado mediante la identificación del metanol y el dióxido de carbono mostrados en la Sección 3.6. Este mecanismo de formación propuesto también permitió corroborar que para esta molécula en específico, la descarboxilación prima sobre la desaminación como el mecanismo de reacción favorecido para la descomposición térmica. La Figura 10 presenta la restructuración molecular propuesta para la formación del α -metil-bibencil.

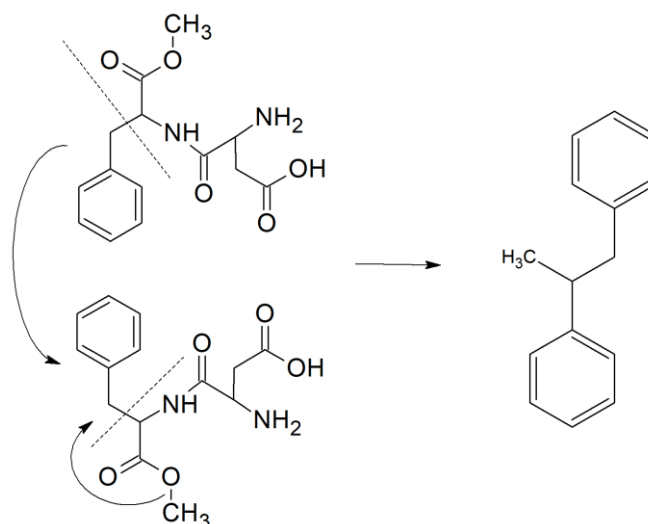


Figura 10. Restructuración molecular propuesta para la formación del α -metil-bibencil

Se predijo que la formación de este producto mayoritario, el más significativo de todos los productos líquidos formados, se da gracias a una reacción de segundo orden respecto al aspartame. Se estimó que para que esta molécula pueda llegar a formarse, una reacción entre dos moléculas de aspartame seguida de una escisión en los enlaces detallados en la Figura 10 debe llevarse a cabo. Cabe recalcar, además, que un re arreglo intramolecular de un grupo metilo asociado a un ácido carboxílico en una de las dos moléculas debe llevarse a cabo previamente.

3.8. Cinética de Reacción

Se evaluó la posibilidad de la existencia de limitaciones por transferencia de masa para nuestro caso de estudio. Es por esto, que se partió el análisis cinético realizando el estudio del cambio en la distribución de productos respecto a una variación en la masa de aspartame inyectada. Específicamente, se estudió la variación de la conversión respecto a la masa inicial inyectada como parámetro de referencia para la existencia o no de limitaciones por transferencia de masa. La Figura 11 muestra los resultados obtenidos para las tres masas iniciales inyectadas en el rango de temperatura de 600°C a 640°C .

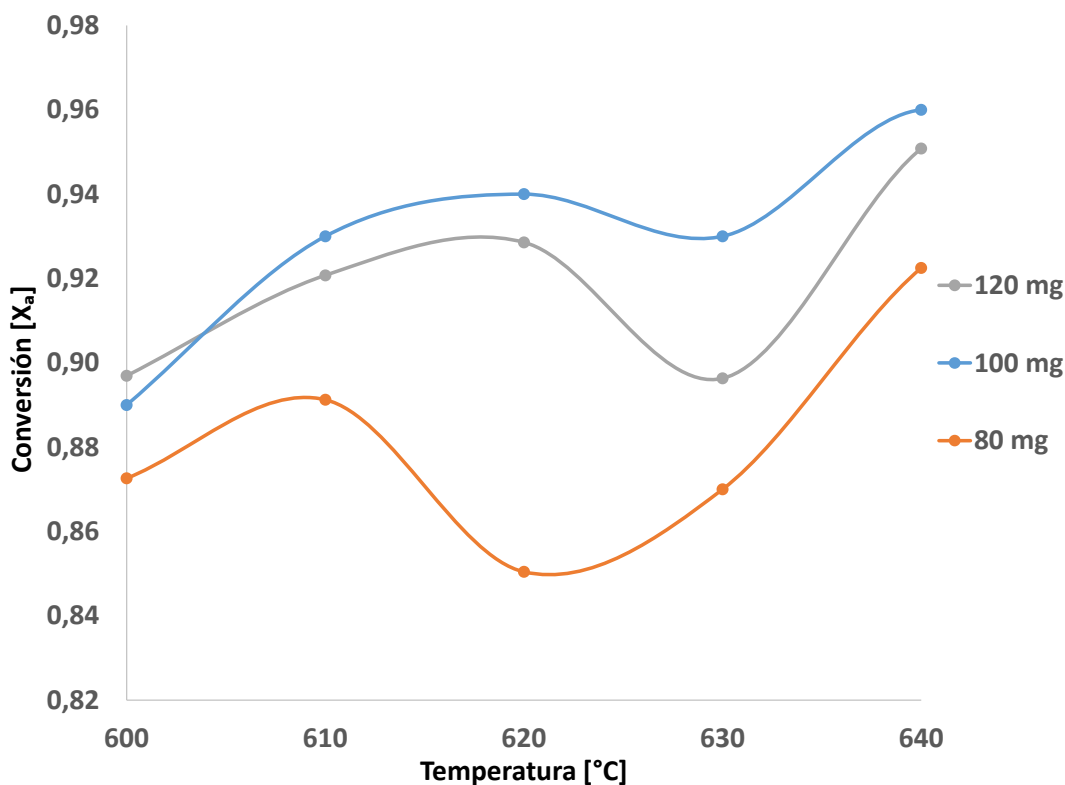
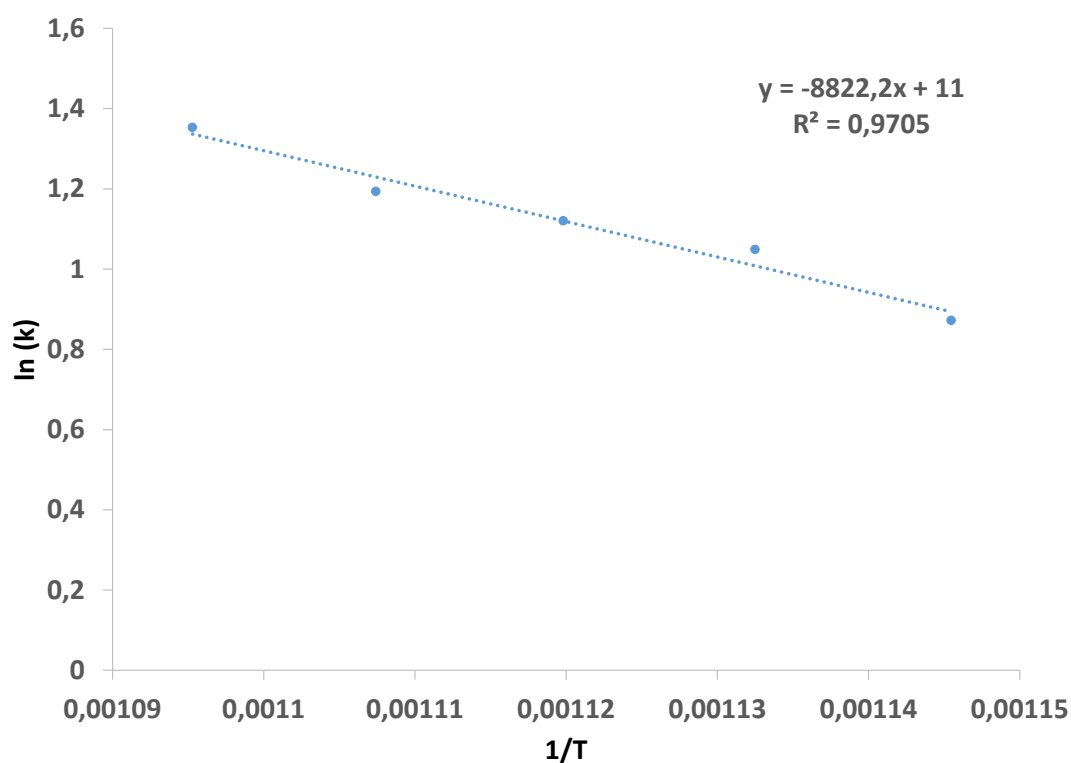


Figura 11. Conversión (X_A) para tres masas iniciales inyectadas

Es evidente a partir de la Figura 11 que la conversión alcanzada se optimiza cuando la masa inicial inyectada es de 100 mg. A una masa mayor, como la de 120 mg, se pudo observar una disminución en la conversión alcanzada debido a limitaciones por transferencia de masa. Es por esto que la masa inicial inyectada a partir de la cual se desarrolló la cinética de reacción fue la de 100 mg. Una vez establecida la masa de 100 mg como la ideal para la obtención de los parámetros cinéticos, se procedió a obtener la constante cinética de reacción para cada una de las temperaturas estudiadas de acuerdo con las ecuaciones presentadas en la Sección 2.4. La Tabla 4 presenta las constantes cinéticas obtenidas, mientras que la Figura 12 presenta la ecuación linealizada de Arrhenius de primer orden para las constantes cinéticas encontradas:

Tabla 4. Constantes cinéticas de reacción

Temperatura [K]	Constante Cinética de Reacción [s^{-1}]
873,15	$2,39 \pm 0,36$
883,15	$2,86 \pm 0,29$
893,15	$3,07 \pm 0,37$
903,15	$3,30 \pm 0,33$
913,15	$3,87 \pm 0,50$

**Figura 12.** Gráfica de Arrhenius reacción de primer orden

La linealidad obtenida ($R^2 = 0,9705$) nos muestra que la relación de crecimiento entre las constantes cinéticas para los saltos de temperatura de $10^{\circ}C$ es prácticamente constante, lo cual es un muy buen indicativo acerca de los valores obtenidos para la energía de activación y el factor pre-exponencial de la reacción. El resumen de los parámetros cinéticos obtenidos se presenta en la Tabla 6:

Tabla 5. Parámetros cinéticos obtenidos reacción de primer orden

Parámetro	Valor
Energía de Activación [kJ/mol]	73,35
Factor Pre-exponencial [s ⁻¹]	59874,14

4. CONCLUSIONES

La pirólisis rápida del aspartame en un reactor tubular cerámico de caída libre permitió obtener algunas conclusiones robustas respecto a la descomposición térmica de este dipéptido. La distribución de productos alcanzada, permitió definir el rendimiento de los productos gaseosos con un valor mayor al 85%. Se identificó una descomposición del éster metílico del ácido aspártico o del ácido carboxílico de la fenilalanina y la subsecuente formación de CH₃OH y CO₂ mediante el estudio de los espectros FTIR, además de determinarse los principales cambios estructurales/moleculares atravesados por el aspartame al momento de pirolizarse. Entre los productos identificados se encontró al α -metil-bibencil como el principal producto líquido. En lo que concierne a las dicetopiperazinas, se identificó al 3-bencil-6-metil-2,5-dicetopiperazinidiona como uno de los productos de esta descomposición térmica y, además, se logró proponer un mecanismo de reacción con la liberación de metanol y dióxido de carbono. Se corroboró que este mecanismo propuesto es adecuado a la evidencia experimental obtenida. Finalmente, se logró determinar la energía de activación, el orden de reacción y el factor pre-exponencial de la reacción y se pudo evidenciar que los resultados eran congruentes con lo esperado por la literatura.

Como trabajo a futuro se deben corroborar los valores de los parámetros cinéticos obtenidos mediante un estudio computacional de la descomposición térmica del aspartame. Además, una distribución de productos para las masas de 80 mg y 120 mg podría realizarse

para profundizar en las limitaciones por transferencia de masas asumidas. El cálculo de números adimensionales como el de Schmidt y el de Sherwood deberían realizarse para la comprobación definitiva de la existencia de limitaciones por transferencia de masa. De igual manera, se debe llevar a cabo la identificación del resto de productos gaseosos obtenidos. Finalmente, se podría realizar la determinación de cada uno de los mecanismos de reacción que se están llevando a cabo para que el resto de productos líquidos identificados lleguen a formarse.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bridgewater, A. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 68-94.
- Casazza, A.A., Spennati, E., Converti, A., Busca, G., 2020. Production of carbon-based biofuels by pyrolysis of exhausted *Arthrospira platensis* biomass after protein or lipid recovery. *Fuel Processing Technology* 201, 106336.
- Chiavari, G. &. (1992). Pyrolysis-gas chromatography/mass spectroscopy of amino acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 123-137.
- Conceicao, M., Fernandes, V., Souza, A., Nascimento, T., & Aragao, C. &. (2005). Study of thermal degradation of aspartame and its products of conversion in sweetener using isothermal thermogravimetry and HPLC. *Thermochimica Acta*, 163-169.
- Du, Z., Hu, B., Ma, X., Cheng, Y., Liu, Y., Lin, X., Wan, Y., Lei, H., Chen, P., Ruan, R., 2013. Catalytic pyrolysis of microalgae and their three major components: Carbohydrates, proteins, and lipids. *Bioresource Technology* 130, 777–782.
- Fabrizi, D., Adamiano, A., Falini, G., De Marco, R., Mancini, I., 2012. Analytical pyrolysis of dipeptides containing proline and amino acids with polar side chains. Novel 2,5-diketopiperazine markers in the pyrolysates of proteins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 95, 145–155.
- FAO (2019). AOAC . Recuperado el 02 de enero de 2020 , de Official Methods of Analysis: <http://www.fao.org/3/y5022e/y5022e03.htm>
- Fourment, C., Deneuville, D., Descamps, D. F., & Petit, S. &. (2014). Experimental determination of temperature-dependent electron-electron collision frequency in isochorically heated warm dense gold. *Physical Review*.
- Galletti, G., & Chiavari, G. &. (1995). Thermal decomposition products of aspartame as determined by pyrolysis-gas chromatography/mas spectroscopy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 137-151.

- Gallois, N., Templier, J., Derenne, S., 2007. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of the 20 protein amino acids in the presence of TMAH. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80, 216–230.
- Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. México D.F.: Limusa Wiley.
- Hansson, K., Samuelsson, J., Tullin, C., 2004. Formation of HNCO, HCN, and NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds. *Combustion and Flame* 137, 265–277.
- Hendricker, A. &. (1996). An investigation into the Curie-point pyrolysis-mass spectroscopy of glycyl dipeptides. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 51-70.
- NASA . (20 de Abril de 2020). *Global Warming Change - Vital Signs of the Planet*. Recuperado el 20 de Abril de 2020, de Global Temperature: <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>
- Notario, R., Quijano, J., & Sánchez, C. &. (2005). Theoretical study of the mechanism of thermal decomposition of carbonate esters in the gas phase. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 134-141.
- Ratcliff, A., Medley, E.E., Simmonds, P.G., 1974. Pyrolysis of amino acids. Mechanistic considerations. *Journal of Organic Chemistry* 39, 1481–1490.
- Robinson, J., & Skelley Frame, E. &. (2014). *Undergraduate Instrumental Analysis*. Washington: Taylor & Francis Group.
- Roguska, A., Pisarek, M., Andrzejczuk, M., Dolata, M., Lewandowska, M., Janik-Czachor, M., 2011. Characterization of a calcium phosphate-TiO₂ nanotube composite layer for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C* 39, 906–914.
- Sharma, R.K., Chan, W.G., Wang, J., Waymack, B.E., Wooten, J.B., Seeman, J.I., Hajaligol, M.R., 2004. On the role of peptides in the pyrolysis of amino acids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72, 153–163.
- Shen, D. &. (2009). The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technology*, 6496-6504.
- United Nations. (2018). *United Nations Environment Programme*. Recuperado el 13 de Junio de 2019, de Programme Performance Report: https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/27734/PPR_2018_FINAL.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- United Nations Development Programme. (14 de Marzo de 2017). *United Nations Development Programme*. Recuperado el 20 de Abril de 2020, de Ocean Acidification - what it means and how to stop it: <https://www.undp.org/content/undp/en/home/blog/2017/3/14/Ocean-Acidification-What-it-means-and-how-to-stop-it.html>
- Van de Velden, M., Baeyens, J., Brems, A., Janssens, B., Dewil, R., 2010. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable Energy* 35, 232–242.