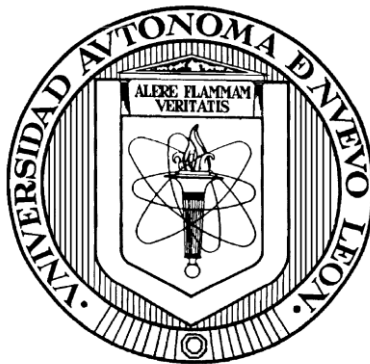


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**Impacto del pre-tratamiento de la biomasa
sobre los productos pirolíticos**

Por

M.C. DIANA BUSTOS MARTÍNEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

Con Orientación en:

PROCESOS SUSTENTABLES

Febrero , 2013

**Impacto del pre-tratamiento de la biomasa
sobre los productos pirolíticos.**

Aprobación de la tesis :



Dra. Rosa del Carmen Miranda G.

Directora de Tesis

Dra. María Teresa Garza González

**Subdirectora de Estudios de
Postgrado**

Comité de Tesis:

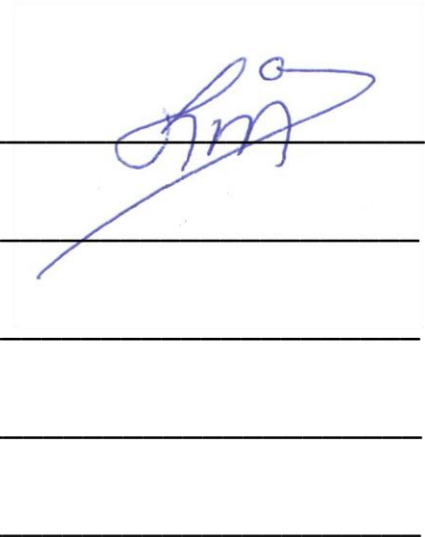
Dra. Rosa del Carmen Miranda Guardiola

Dr. César Alberto Sosa Blanco

Dra. Ma. Elena Rodríguez Cantú

Dr. Javier Rivera De la Rosa

Dr. Ángel Martínez Hernández



AGRADECIMIENTOS

A Dios, porque siempre ha enviado a mi vida lo que necesito en el momento justo.

A mis padres, Francisco Bustos Blanco (q.e.p.d.) y María Teresa Martínez Iruegas, por tanto amoroso sacrificio para impulsar mis sueños.

A Susy, mi hermanita y angelito terrenal, por ser siempre tan cariñosa conmigo.

A Daro y Avo, mis hermanos tan queridos.

A mi esposo Miguel Rivera Ramírez por su amor, comprensión y apoyo en mis locuras.

A mi regalo divino, Miguel Rivera Bustos, por su capacidad para calmar mis momentos de angustia, gracias motor de mi vida.

A mi directora de tesis, Dra. Rosy Miranda, por brindarme su apoyo y amistad e impulsarme a ir siempre hacia adelante.

A mi maestra y amiga Mary Rodríguez, por sus consejos y generosidad.

A mis amigos y compañeros Thania Cázares, Carina Sáenz, Sergio Morales y Eileen Carrillo.

A mis valiosos auxiliares Yazmín, Said, Toscano, Lydia, Linda, Luis Carlos, Alejandro, Diana y Daniel.

A mi comité tutorial y a los funcionarios que han intervenido en este proceso y a quienes, sin mencionarlos para no omitir a nadie, les he agradecido en su momento todas y cada una de sus concesiones.

A mi grandiosa *Alma Máter*, de quien siempre he estado orgullosa y a quien me he comprometido a honrar durante toda mi vida profesional.

PRÓLOGO

Con el desarrollo del presente trabajo de tesis se **propone a** la pirólisis como una alternativa sustentable para utilizar la cáscara de naranja.

Está dividido en cuatro capítulos, los cuales se integran con la información pertinente de acuerdo con el tema.

El primero es la introducción, en la cual se desglosan los términos principales involucrados en el proceso, así como la información estadística y opciones actuales de uso de la cáscara de naranja y sus componentes principales.

El capítulo II, estado del arte con un análisis de la literatura relacionada con el comportamiento térmico de materiales lignocelulósicos, perspectivas de uso de la cáscara de naranja, ventajas y desventajas del proceso propuesto, así como la justificación del mismo en base a los antecedentes en revisión; las técnicas y procesos utilizados actualmente para aprovechar integralmente los residuos sólidos así como la forma en que se ha estudiado la cinética de la reacción de Pirólisis.

En el capítulo III se muestra la metodología utilizada, y la descripción de las etapas del proyecto: 1) caracterización de materia prima 2) Pirólisis escala laboratorio one-step y stepwise; 3) Pirólisis escala banco: one-step y stepwise; 4) Caracterización de productos.

En el capítulo IV se describen, analizan y discuten los resultados generados a partir de la aplicación de la metodología, comparándolos con otras investigaciones similares.

Finalmente, en el capítulo V se incluyen las conclusiones y recomendaciones más aplicables a corto plazo, con la finalidad de establecer los lazos para enriquecer el proyecto con investigaciones posteriores.

A continuación se describe cada capítulo y sus objetivos particulares.

Número	Nombre del capítulo	Objetivo
I	INTRODUCCIÓN	Introducir al lector en el ámbito de la investigación, definiendo los términos involucrados.
II	ANTECEDENTES	Hacer un análisis de literatura para conocer el estado del arte y fortalecer su justificación.
III	METODOLOGÍA	Describir los métodos y técnicas utilizadas durante el desarrollo del proyecto.
IV	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	Presentar los resultados obtenidos, analizar y discutir al respecto, así como comparar los mismos con los obtenidos por otros investigadores.
V	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	Mostrar evidencia respecto a la relevancia de la tesis además de fomentar el desarrollo de estudios posteriores dentro de la misma línea de investigación.

El desarrollo del presente trabajo favorece el proceso de consolidación de la Línea de Generación y Aplicación del Conocimiento de Procesos Sustentables de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León y de la Carrera de Ingeniería Química.

RESUMEN

Diana Bustos Martínez

Fecha de Graduación: Diciembre 2012

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Impacto del pretratamiento de la biomasa sobre los productos pirolíticos.

Número de páginas: 87

**Candidato para el grado de Doctor
en Ciencias con orientación en
Procesos Sustentables**

Área de Estudio: Manejo sustentable de residuos lignocelulósicos.

Propósito y Método del Estudio:

Se ha estudiado el proceso de descomposición térmica de la biomasa utilizando cáscara de naranja como materia prima para conocer las características adquiridas por los productos cuando es sometida a tratamientos térmicos para separar las fracciones condensables correspondientes a los componentes principales: hemicelulosa, celulosa y lignina y así proponer una nueva ruta de aprovechamiento integral.

Contribuciones y Conclusiones:

Se ha generado información respecto a la cinética de la reacción de pirólisis utilizando métodos isoconversionales.

Se ha generado conocimiento respecto a los posibles productos de descomposición utilizando pirólisis one-step y step-wise.

Se ha propuesto una nueva ruta de aprovechamiento integral de residuos lignocelulósicos al descomponer por separado tanto como es posible los tres componentes principales.



Dra. Rosa del Carmen Miranda Guardiola
Asesora de Tesis

TABLA DE CONTENIDO

Nombre	Página
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES	21
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA	34
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	75
CAPÍTULO VI.	80

LISTA DE TABLAS

Nombre	Página
Tabla 1 Análisis elemental y próximo para diferentes tipos de biomasa.	23
Tabla 2 Parámetros cinéticos obtenidos por métodos isoconversionales para diferente tipo de biomasa.	34
Tabla 3 Diseño factorial propuesto.	39
Tabla 4 Porcentaje en peso de las diferentes secciones de una naranja valencia.	45
Tabla 5 Análisis elemental y próximo para la cáscara de naranja sin tratamiento y los componentes principales de la biomasa.	46
Tabla 6 Distribución de fracciones en la cáscara de naranja.	47
Tabla 7 Cáscara de naranja original. Compuestos identificados en la fracción soluble en etanol. ASTM E-1690-08.	49
Tabla 8 Cáscara de naranja. Compuestos identificados por GC/MS en la fracción soluble en agua.	49
Tabla 9 Grupos funcionales obtenidos en la muestra de cáscara de naranja tratada.	51
Tabla 10 Parámetros de la pirólisis de cáscara de naranja.	52
Tabla 11 ANOVA para el diseño de experimento propuesto.	59
Tabla 12 Rendimientos de pirólisis convencional y secuencial.	60
Tabla 13 Compuestos identificados en el bioaceite obtenido por pirólisis convencional de cáscara de naranja y sus usos potenciales.	62
Tabla 14 Cáscara de naranja. Compuestos identificados por GC/MS en el bioaceite de la etapa 3.	67
Tabla 15 distribución de productos en la pirólisis stepwise de cáscara de naranja.	69

LISTA DE FIGURAS

Nombre	Página
Fig. 1 Contribución de México a la producción mundial de naranja. FAOSTAT 2010	14
Fig. 2 Distribución de la producción de naranja en México. INEGI 2011	15
Fig. 3 Descripción del proceso de pirólisis, adaptado de Ates (2005).	20
Fig. 4 Diagrama del Sistema de Pirólisis.	40
Fig. 5 Metodología General.	43
Fig. 6 Cambios en la composición inorgánica de la cáscara de biomasa sin tratamiento y tratada con agua y etanol obtenidos por FRX.	48
Fig. 7 Cáscara de naranja. Espectrograma obtenido para la fracción soluble en agua	49
Fig. 8 Espectro de FTIR para cáscara de naranja original y tratada.	50
Fig. 9 Curvas DTG para los componentes presentes en la cáscara de naranja.	51
Fig. 10 Curva a)TG y b)DTG para pirólisis de cáscara de naranja, modo dinámico de 1, 5, 10, 20 y 40°C min ⁻¹ en atmósfera de nitrógeno.	54
Fig. 11 Gráfica de Arrhenius obtenida para el método de Friedman.	56
Fig. 12 Energía de activación como una función de la conversión.	56
Fig. 13 Pirólisis escala laboratorio de Cáscara de naranja sin tratamiento.	57
Fig. 14 Pirólisis escala laboratorio de cáscara de naranja tratada con agua.	57
Fig. 15 Pirólisis escala laboratorio de Cáscara de naranja sin tratamiento.	58
Fig. 16 Pirólisis escala laboratorio de cáscara de naranja tratada con etanol.	58
Fig. No. 17 Descripción de las zonas de reacción en la pirólisis secuencial o <i>stepwise</i> de cáscara de naranja.	61
Fig. 18 Estructura química del b-caroteno.	63
Fig. 19 Espectrograma obtenido por GCMS para el bioaceite pirolítico (stepwise) en la etapa 1 a 180°C.	64
Fig. 20 Espectrograma obtenido para el bioaceite pirolítico (stepwise) en la etapa 2 a 250°C.	65
Fig. 21 Espectrograma obtenido para el bioaceite pirolítico (stepwise) de la etapa 3.	67
Figura 22 Composición elemental del producto sólido (<i>char</i>) obtenido durante la pirólisis convencional de cáscara de naranja.	68
Fig. 23 Diagrama de Van Krevelen para cáscara de naranja y su carbón pirolítico comparado con diferentes biomásas.	69
Fig. 24 Espectro de Infrarrojo para los bioaceites obtenidos en pirólisis <i>stepwise</i> .	70
Fig. 25 Distribución de productos principales en el bioaceite pirolítico, etapa 3.	73
Fig. 26 Espectro de IR para el producto sólido obtenido en las diferentes etapas de tratamiento térmico de la cáscara de naranja.	74

NOMENCLATURA

g	gramo
pH	potencial de hidrógeno
°C	grados Celcius
K	grados Kelvin
E	Energía de Activación
a_{max}	máxima rapidez de reacción
a	nivel de conversión
m_0	masa inicial de la muestra
m_z	masa de la muestra a tiempo z
m_∞	masa de la muestra al final de la reacción
A	constante de Arrhenius
R	constante universal de los gases
T	temperatura
T_p	Temperatura de pico
B	Tasa de calentamiento
Min	minutos
UAP	Ultra Alta Pureza
T_c	Temperatura de las curvas de pérdida de peso a conversión constante
kJ	kilojoule
HR	tasa de calentamiento
Fo	Flujo de gas acarreador
D_p	Diámetro de partícula

Wo	Peso inicial de muestra
mL	mililitro
mm	milimetro
mg	miligramo
h	contenido de humedad en la muestra
mm	micrómetros
ASTM	American Society for Testing Materials
GC/MS	Cromatógrafo de Gases/Espectrómetro de Masas
V	Volts
W	Watts
FTIR	Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier
MJ	megajoules
UV	ultravioleta
nm	nanómetro
DTG	termogravimetría diferencial
Ti	Temperatura inicial
Tf	Temperatura final
Tpi	Temperatura de pico
TG	termogravimetría
ANT	antracita
OPC	carbón pirolítico de cáscara de naranja
SCB	bagazo de caña de azúcar
OP	cáscara de naranja
RH	cáscara de arroz

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Para reducir la dependencia con el petróleo, satisfaciendo las necesidades del transporte y reduciendo simultáneamente los impactos ambientales tales como la emisión de gases con efecto invernadero, varios países han estado desarrollando biocombustibles, con resultados satisfactorios.

En algunos países, como Brasil y Estados Unidos, se han desarrollado controversias y generado costos elevados de producción debido a que el grano de maíz es utilizado ampliamente como alimento y como precursor de alimento de ganado, por lo cual, en la actualidad, el mayor productor de biodiesel utiliza aceite de canola como su materia prima principal. Por ejemplo, en Estados Unidos se ha resuelto que para el 2020, el 10% de la cantidad total del combustible utilizado para transporte sea de origen renovable. (*Faoust et al. 2009*)

El uso de la biomasa como reemplazo del petróleo en la producción de combustibles líquidos y productos orgánicos industriales generaría beneficios ambientales inmediatos y de largo alcance, por ejemplo:

- La biomasa puede ser considerada un recurso renovable ya que el dióxido de carbono emitido a la atmósfera como al quemar biocombustibles, es reciclado al consumirse durante el crecimiento de las nuevas plantas durante las cosechas posteriores.

En la actualidad se han estudiado cultivos perennes para fines energéticos con requerimientos agrícolas mínimos, tales como fertilizantes y herbicidas, siendo ejemplo de lo anterior la alfalfa y el zacate (*Mullen & Boateng, 2008*).

- Las necesidades de recursos como la biomasa estarían cubiertas para la mayoría de los países, sin requerir importaciones, por ejemplo, en Estados Unidos se generan 360 millones de toneladas de materiales de origen renovable, que podrían reemplazar, al menos en forma parcial, la demanda de petróleo utilizado para producir combustibles y productos orgánicos industriales.

- La producción y/o conversión de los recursos renovables en líquidos combustibles y productos químicos orgánicos involucra etapas de procesamiento que reducen la carga tóxica asociada con la producción petroquímica de dichos productos, tales como el alto contenido de azufre en las emisiones debido al origen fósil de la materia prima. (*Kamm et al. 2006*).

Tradicionalmente, los subproductos agrícolas son utilizados principalmente como materia prima para procesos de combustión, con la ventaja de que no incrementan la acumulación de CO₂ en la atmósfera. Además de lo anterior, en la última década la búsqueda de rutas alternativas para producir energía o productos de alto valor a partir de recursos renovables como residuos de biomasa se ha visto incrementada. (*Demirbas, 2001*)

Los cítricos representan uno de los productos agrícolas más importantes en algunas áreas del mundo, incluyendo países desarrollados. En la *Figura 1* se observa la contribución a la producción mundial de naranja reportada por *FAOSTAT* (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, en su División Estadística) en la cual aparece Brasil como el principal productor de naranja en el mundo, seguido por Estados Unidos, la India, China y, en 5ª posición, México.

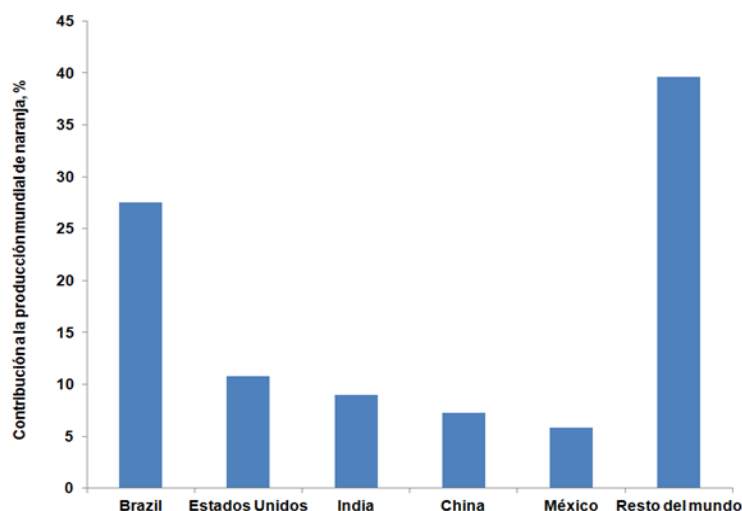


Fig. 1 Contribución de México a la producción mundial de naranja. FAOSTAT 2010

Dentro de nuestro país, el INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática) el estado con mayor producción de naranja a nivel nacional es Veracruz, seguido por San Luis Potosí, ocupando Nuevo León el lugar No. 4 con una producción anual de 269 674.39 toneladas, de un total nacional de **3,570,732.80**. Ver Fig. 2

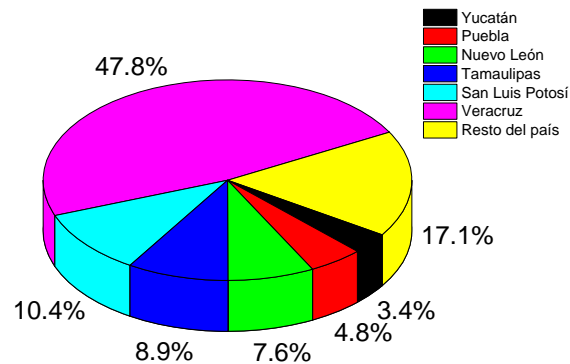


Fig. 2 Distribución de la producción de naranja en México. INEGI 2011

Los cítricos son los frutos más consumidos y cultivados en todo el mundo, y entre ellos, la naranja representa el 55% de la producción global. La cáscara de naranja está constituida por azúcares como glucosa, fructosa y sacarosa, hemicelulosa, celulosa, lignina, pectina y δ -limoneno. A pesar de lo anterior, no se le ha dado importancia comercial y es depositada en basureros municipales, o subutilizada como alimento para ganado. (*Oberoi et. al, 2010*).

En el caso del aceite de naranja dulce, éste es un subproducto de la industria productora de jugos y bebidas generado al presionar la cáscara (es utilizado como saborizante para comidas y bebidas y por su fragancia en perfumes y aromaterapia, consta de alrededor de 90% de δ -limoneno, un producto o compuesto utilizado en varios productos de limpieza tales como aceite para muebles y con otros aceites de cítricos como removedor de grasa y agente limpiador de manos; es también un agente limpiador eficiente y además amistoso con el medio ambiente y mucho menos tóxico que los destilados de petróleo. El problema que produce el proceso de extracción del aceite dulce es que involucra la presencia de hidróxido de calcio como aglutinante además de

que genera una cantidad importante de agua residual con DQO de alrededor de 150 g y un pH>10 (*Siles, 2007*).

Miranda et al., 2009, trabajaron con la cáscara de naranja reportando que, en el caso de *Citrus sinensis*, representa alrededor del 30% peso del total de la fruta, por lo que, en función del volumen de producción nacional y sin encontrarse evidencias de aplicación sistematizada para dicha biomasa, su generación potencial es un factor a considerar en el desarrollo de nuevas opciones para su aprovechamiento.

La cáscara de naranja contiene diferentes carbohidratos poliméricos, los cuales la hacen una fuente a considerar para la producción de biogás y etanol, el obstáculo principal para utilizarla como sustrato para producción de biogás es la presencia de δ -limoneno. Este componente es muy tóxico para los microorganismos y disminuye el rendimiento del biogás. El δ -limoneno es también un inhibidor poderoso para los microorganismos en la producción de etanol, por lo que este componente debe ser removido antes de las etapas de digestión o fermentación.

Algunas empresas establecidas han intentado aprovechar al máximo los residuos del procesamiento de la cáscara de naranja, aún a costa de emplear un número mayor de operaciones unitarias que implican tiempo y energía como lo son: prensado y lavado con una solución de carbonato de sodio para producir un licor que posteriormente es llevado a un evaporador de efecto múltiple calentado por gases de chimenea (*Kesterson y Braddock, 1976*), donde se recupera el δ -Limoneno en los vapores y se genera una melaza de al

menos 35.5°Brix, con compuestos como flavonoides cuyo aislamiento requiere un proceso posterior. (*Manthey y Grohmann, 1996*).

Byrne et al. (2004) han estudiado la síntesis de un polímero biodegradable proveniente de la cáscara de naranja. Básicamente se enfocan en utilizar el δ -limoneno presente en el residuo para crear la película de poli-limoneno. De todas maneras, el contenido del aceite en la cáscara de naranja es de alrededor del 1.5 %, lo que no representa un aprovechamiento integral pero si una área de oportunidad para proponer nuevos procesos.

Namasivayam et al. (1996) encontraron factible la utilización de la cáscara de naranja como adsorbente para eliminar los componentes tóxicos contenidos en las tintas utilizadas en el proceso de teñido textil, pero de todas maneras, el volumen de residuos generados al procesarla es muy alto.

Kelly-Vargas et al. (2011) evaluaron la capacidad de biosorción de la cáscara de naranja, utilizando NaOH 0.1 M para remover Cu^{2+} . Azul de metileno y Amarillo 12, encontrando que la más alta eficiencia se lograba con el azul de metileno, sin embargo, el material después de ser utilizado como biosorbente, debe ser confinado por lo cual una cantidad de residuos como la generada por el consumo de naranja seguiría requiriendo espacios para su disposición.

Ajmal y col. (2000), estudiaron la remoción de metales pesados como Zn, Ni, Cr, Cu y Pb, utilizando cáscara de naranja residual. Durante el estudio se determinó que el potencial de adsorción mostró el siguiente orden $\text{Ni(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cr(II)}$ y dependió de la dosis de adsorbente, la concentración inicial, el pH y la temperatura, siguiendo una cinética de primer

orden, sin embargo, el contacto de la cáscara de naranja con los metales pesados la tipifica como residuo peligroso al final del proceso, motivo por el cual deberá confinarse posteriormente.

Además de lo anterior, la cáscara de naranja es utilizada también con el propósito de aislar las pectinas (*González, 2002*). Las pectinas son agentes aglutinantes utilizados en la industria alimentaria, y son producidos a partir de una hidrólisis ácida, además varias operaciones posteriores de purificación, secado y tamizado entre otras

Una opción de conversión termoquímica para el aprovechamiento de la biomasa es la pirólisis, mediante la cual se logra obtener combustibles y productos químicos de alta calidad y es además la primera etapa en los procesos de gasificación y combustión. (*Müller-Hagedorn et al., 2003*).

La pirólisis de biomasa es una tecnología relevante que ha sido estudiada extensamente y aplicada en décadas pasadas para dar valor a una amplia variedad de residuos desde orgánicos (naturales) hasta plásticos. La metodología involucra calentamiento de la materia prima hasta temperaturas altas en períodos de tiempo relativamente cortos (típicamente minutos) para desintegrar la muestra convirtiéndola en numerosos productos que incluyen: *biogases* (por ejemplo CO, H₂, CO₂, CH₄); el llamado *aceite pirolítico*, que contiene mayoritariamente compuestos orgánicos poco volátiles mezclados con agua y un depósito carbonáceo denominado *carbón pirolítico* (*Shuttleworth et al., 2012*).

La *Figura 3* muestra la relación entre la pirólisis, sus productos y sus usos potenciales. Por ejemplo, el carbón pirolítico y los vapores no condensables pueden satisfacer total o parcialmente las necesidades de energía del sistema de pirólisis. Los vapores condensables, denominados aceites pirolíticos, pueden ser utilizados como fuente de obtención de diversos productos químicos vía refinamiento o síntesis, además de que pueden ser almacenados para uso posterior.

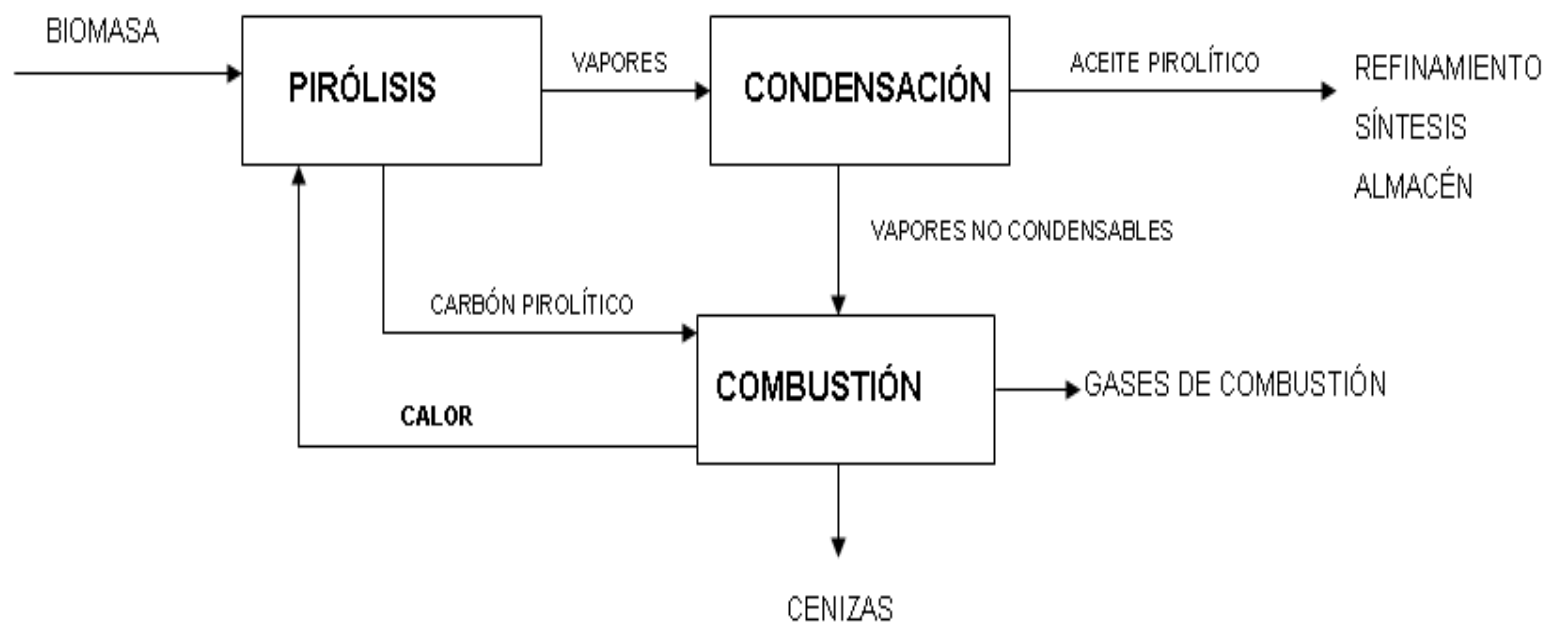


Fig. 3 Descripción del proceso de pirólisis, adaptado de Ates (2005).

OBJETIVO GENERAL

Determinar el efecto que tiene la presencia de los componentes de la biomasa, sobre la composición del bio-aceite y las condiciones de reacción al separarlos mediante pirólisis secuencial para proponer una alternativa sustentable de conversión termoquímica de residuos.

HIPÓTESIS

OBJETIVOS PARTICULARES Y METAS

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

Se ha encontrado durante el desarrollo de diversas investigaciones en el área de pirólisis de biomasa que los rendimientos máximos para los productos líquidos son obtenidos con tasas altas de calentamiento, a temperaturas de reacción de alrededor de 500°C y con tiempos de residencia cortos para minimizar las reacciones secundarias. Los procesos de pirólisis rápida han sido desarrollados para la producción de saborizantes de alimentos (para reemplazar los procesos tradicionales de pirólisis lenta con rendimientos mucho menores), productos químicos de alta especialidad y combustibles. (*Bridgwater et al., 1999*).

La presencia de hemicelulosa, celulosa y lignina en la biomasa genera diversidad de productos durante el proceso de pirólisis. Si cada componente es sometido a conversión termoquímica se puede esperar que la selectividad se incremente, por ejemplo, de la pirólisis de celulosa se podría lograr un alto nivel de recuperación de levoglucosán (*Hasegawa, 2004*). La presencia de lignina en la biomasa, involucra un incremento al menos de 50% en la temperatura de pirólisis, debido a su amplio intervalo de descomposición. (*Miranda et. al, 2009*), a pesar de lo anterior, la intención

de generar procesos de aprovechamiento integral de residuos en las últimas décadas, nos inclina a utilizar los materiales tal y como son generados.

Rosas et al.(2010), utilizaron cáscara de naranja para obtener carbón activado a partir de la carbonización del material y posterior gasificación con CO₂, reportando que su contenido inorgánico, potasio, calcio y fósforo contribuyen a la formación de estructuras microporosas, al catalizar el proceso de gasificación, y la presencia de potasio produce activación adicional a la estructura del carbón durante un tratamiento posterior a 900°C generando un ensanchamiento de los microporos y desarrollando mesoporosidad.

Tabla 1. Análisis elemental y próximo para diferentes tipos de biomasa.

Biomasa	C % peso	H % peso	N % peso	O ^a % peso	S % peso	Humedad % peso	Carbón fijo % peso	Volátiles totales % peso	Cenizas % peso	HHV MJ kg ⁻¹	Referencia
<i>Bagazo</i>											
Bagazo	45.8-52.7	5.1-5.8	1.00	45.0-37.0	^b	8.80	11.90	82.50	5.60	^b	Carrier et al., 2012
Bagazo de caña de azúcar	50.20	5.60	1.10	40.00	^b	15.41±0.04	^b	^b	^b	18.50	Carrier et al., 2011
Residuos de caña de azúcar	43.74	5.68	0.78	44.76	0.00	6.00	8.90	78.00	7.00	^b	Xu et al., 2011
<i>Componentes de la biomasa</i>											
celulosa	42.20	5.90	0.10	45.20	0.00	6.60	91.40	0.00	2.00	15.80	Liu et al., 2011
celulosa	40.92	6.20	^b	52.88	0.00	^b	^b	^b	^b	^b	Lv & Wu, 2012
celulosa, Avicel	35.45	5.54	0.82	57.87	0.32	7.00	2.05	90.95	0.10	14.84	Presente trabajo
Hemicelulosa, xylan	39.05	5.73	^b	55.22	0.00	^b	^b	^b	^b	^b	Lv & Wu, 2012
Hemicelulosa, xylan	41.06	6.88	0.65	50.98	0.43	5.33	22.83	71.84	10.22	17.76	Presente trabajo
Lignina Kraft de hojuelas de avena	51.87	5.34	0.76	39.53	2.50	3.15	35.21	61.64	9.17	16.39	Presente trabajo
Lignina	59.06	5.95	0.08	34.90	0.01	^b	^b	^b	^b	^b	Lv & Wu, 2012
<i>Tallos</i>											
Tallo de Cassava	55.80	6.70	1.30	34.70	<0.1	2.40	14.90	81.20	3.60	20.30	Pattiya & Suttibak, 2012
Tallo de maíz	41.87	5.42	0.11	52.53	0.07	^b	^b	^b	^b	^b	Lv & Wu, 2012
<i>Nueces</i>											
Cáscara de avellana	48.30	4.80	0.30	46.50	0.10	n.a.	8.60	87.00	4.40	18.30	Haykiri-Acma et al., 2010
Pericarpio de pecanera	52.20	5.20	0.20	40.50	^b	8.70	5.20	84.40	1.70	^b	Hernández-Montoya et al., 2011
<i>Residuos Sólidos</i>											
Huesos	26.96	3.98	4.64	64.42	0.00	1.01	3.70	65.26	30.04	9.5±0.5	Cascarosa et al., 2011
Residuos agotados de café	52.54±0.43	6.95±0.03	3.46±0.01	34.82±0.10	0.10±0.00	11.52±0.43	8.23	79.52±0.01	0.73±0.20	23.55±0.00	Tsai et al., 2012
Carne	42.53	6.64	9.05	41.78	0.00	0.95	5.38	71.66	21.47	18.1±1.0	Cascarosa et al., 2011
Residuos Sólidos Municipales	^b	^b	^b	^b	^b	1.4±0.1	2.8±0.4	89.3±0.6	6.4±0.3	26.6±0.2	Velghe et al., 2011
Residuos de cuerda	45.70	5.90	0.40	48.10	^b	9.80	4.30	85.90	1.20	^b	Andrade et al., 2012
<i>Citrus</i>											
Cáscara de naranja	39.71	6.20	0.46	53.03	0.60	9.20	13.10	77.70	2.94	16.83	Presente trabajo
Cáscara de naranja	46.40	5.70	1.52	46.33	0.05	7.05	18.73	4.55	77.11	18.35	Aguiar et al., 2008
<i>Paja</i>											
Paja de avena	48.50	6.00	0.40	45.10	^b	6.70	0.10	75.90	17.30	17.00	Ates et al., 2008
Paja de trigo	52.90	6.30	0.40	40.40	^b	5.90	13.00	74.20	6.90	19.70	Ates et al., 2008
<i>Madera</i>											
Aserrín	46.51	5.64	2.07	45.74	0.04	5.60	^b	^b	12.00	^b	Sinag et al., 2011
Madera de roble blanco	5.01	5.50	0.30	43.30	0.20	5.28	13.60	13.60	0.50	8.31	Gaston et al., 2011
Madera	47.10	6.40	<0.3	46.50	<0.5	^b	18.83	78.82	2.35	17.53	Tang & Huang, 2005
<i>Otros</i>											
Cáscara de Jathropa	29.01	4.49	1.22	65.28	^b	8.62	31.90	52.90	6.58	^b	Murata et al., 2012
Esfereas de Miscanthus	44.60	5.90	0.20	43.20	<0.2	10.00	11.20	78.80	2.70	17.60	Dorge et al., 2011
Onopordium acanthium L.	47.40	5.30	1.80	45.50	^b	7.90	10.50	74.30	7.30	15.60	Gercel et al., 2011
Pasta de colza	55.00	7.80	4.70	31.10	1.40	1.50	18.10	75.50	4.90	25.40	Smets et al., 2011
Lodos	41.40	4.70	3.50	49.40	1.00	3.80	2.80	71.80	21.50	^b	Mahapatra et al., 2012

^a obtenido por diferencia ^b no disponible

Roy et al. (1990) estudiaron el efecto de los extractos durante la pirólisis al vacío utilizando madera como fuente de biomasa. La influencia de los extractos fue estudiada comparando los rendimientos de la madera con y sin extractos durante la pirólisis, concluyendo que la disminución de los extractos incrementa el rendimiento del aceite pirolítico, contrario a lo reportado por *Petroff y Doat (1978)*. El estudio de *Roy et al.*, consideró tres tipos de biomasa, madera, holocelulosa y celulosa (Avicel), y reporta únicamente CO y CO₂ como componentes de la fase gaseosa. El aceite pirolítico no está caracterizado por completo, ya que se limita a cuantificar el contenido de ácidos carboxílicos.

García Pérez et al. (2008), proponen como clasificación de los productos presentes en el bioaceite las siguientes familias:

- A. Compuestos orgánicos muy volátiles, principalmente hidroxiacetaldehído, ácido fórmico y metanol.
- B. Agua y compuestos orgánicos con punto de ebullición cercano al del agua, como ácido acético, acetol y ácido propiónico.
- C. Fenoles y furanos.
- D. Azúcares con un comportamiento térmico similar al del levoglucosan.
- E. Oligómeros insolubles en agua pero solubles en cloroformo (CHCl₃).
- F. Fracciones pesadas pero solubles en agua y asociados a los compuestos oligoméricos (por ejemplo, oligoazúcares) solubles en agua.

García-Barneto et al. (2009) realizaron un estudio para explicar el origen de los volátiles durante la pirólisis de biomasa, utilizando dos tipos *Leucaena leucocephala* (Leucaena) y *Chamaecytisus palmensis* (Tagasaste), sin embargo, al realizar el proceso a escala laboratorio, no lograron monitorear las características del carbón obtenido por la descomposición de hemicelulosa, celulosa y lignina, por lo que tuvieron que proponer las siguientes hipótesis:

- a) Cada unidad de biomasa da origen a una producción específica de carbón.
- b) Durante la pirólisis, la relación de pérdida de masa de volátiles vs. masa de carbón producida permanece constante.

Criado et al. (2008) analizaron diferentes métodos para obtener los parámetros cinéticos de una reacción no isotérmica encontrando que dentro de los métodos *model free*, los diferenciales (ej. **Friedman**), son más exactos que los métodos integrales (ej. **Ozawa**), que estos últimos involucran un porcentaje de error importante al calcular la energía de activación.

Los valores de energía de activación obtenidos por ambos métodos como una función del nivel de conversión, α son independientes del intervalo de rapidez de calentamiento seleccionado, por otra parte, cuando el cambio de energía de activación con respecto a α ocurre por las reacciones competitivas en lugar de una dependencia real entre E_a y la fracción que reaccionó, los valores resultantes de energía de activación parecerían depender de la rapidez de calentamiento.

Aguiar et al. (2008), estudiaron la influencia de la temperatura y del tamaño de partícula sobre la pirólisis de residuos de naranja a escala laboratorio, encontrando que un incremento de la temperatura disminuye el rendimiento de carbón pero incrementa su poder calorífico. Un incremento en el tamaño de partícula favorece ambos y el rendimiento de gas es afectado únicamente por la temperatura. La mayoría de los productos condensables consisten de agua, solamente el 6.6% de el residuo es orgánico y es formado por debajo de 300°C, sin embargo, los autores se enfocaron en la producción de carbón pirolítico con alto contenido de volátiles y no consideran a los materiales solubles en fase acuosa como productos orgánicos, además de presentarse la posibilidad de que solamente la hemicelulosa haya alcanzado a ser pirolizada. Aunado a lo anterior éstos últimos resultados no concuerdan con numerosos autores (*Oasma, 2005;* *Bridgwater,1999;* *Yang et al.,2006*) que determinan que dos de los componentes mayoritarios de la biomasa: celulosa y lignina se descomponen a temperaturas superiores.

Los residuos agrícolas han sido considerados como materia prima para la producción de bio-aceite o gas combustible a partir de pirólisis. El desarrollo del proceso de pirólisis requiere de la optimización de las condiciones de operación para asegurar una composición aceptable y predecible del gas de salida y recuperación de energía, lo que hace el proceso satisfactorio económicamente. El conocimiento de la cinética es fundamental para optimizar la pirólisis.

Un cambio en la energía de activación con respecto a la temperatura indica un cambio en la etapa que controla la reacción, por otra parte, un valor

grande de energía de activación indica una reacción más sensible a los cambios de temperatura (*Levenspiel, 1987*).

Existen diferentes métodos para estudiar la cinética de los procesos no isotérmicos. Se incluyen métodos estadísticos, predicciones de la teoría de actividad compleja para el valor del factor pre-exponencial, métodos basados en el hecho de que, para diferentes modelos de reacción, la extensión de la reacción a una máxima rapidez a_{\max} cae en un angosto intervalo específico, el método *Coats-Redfern (CR)* y los métodos isoconversionales.

Usualmente se utiliza el cambio en el nivel de conversión (α) para estudiar la cinética de la reacción en estado sólido:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

Donde m_0 , m_t y m_∞ son masa inicial de la muestra, masa de la muestra a tiempo t y masa de la muestra al final de la reacción, respectivamente. (*Ebrahim-Kahrizhangi & Abbasi, 2008*)

Los métodos isoconversionales asumen, básicamente, que el modelo de reacción

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

no depende de la temperatura o de la rapidez de calentamiento. Bajo condiciones isotérmicas, podemos combinar

$$g_j(\alpha) = k_j(T)t \quad (3)$$

con

$$k_j(T_i) = \ln A_j - E_j/RT_i \quad (4)$$

Para producir

$$-\ln t_{\alpha,i} = \ln \left[\frac{A}{g(\alpha)} \right] - E_{\alpha}/RT_i \quad (5)$$

Donde E_{α} es evaluado de la pendiente de la gráfica $-\ln t_{\alpha,i}$ vs T_i^{-1} .

Incluye gráficas de superficie de respuesta para la energía de activación como una función de la conversión y la temperatura (y otra en lugar de T, HR) para datos generados sintéticamente para condiciones isotérmicas y no isotérmicas. (*Vyazovkin&Wight, 1997*).

Los métodos isoconversionales o *model-free*, permiten que la energía de activación sea estimada como una función de α sin seleccionar el modelo de la reacción. La consideración básica de estos métodos es que la conversión, α , depende solamente de la temperatura. Se espera por lo tanto que en el caso de descomposiciones de una sola etapa (como en el caso de un proceso de evaporación), la energía de activación sea constante, mientras que para procesos de etapas múltiples, varíe con respecto a α debido a la

variación en las contribuciones relativas de cada etapa individual en la velocidad de reacción global.

Considerando que los experimentos son llevados a cabo a una rapidez de calentamiento constante, la rapidez del proceso puede ser descrita como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (6)$$

Vyazovkin y colaboradores desarrollaron un método isoconversional que permite analizar tanto reacciones simples como complejas, integrando para α .

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(x) = \frac{A}{\beta} = \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad (7)$$

Dado que $E/RT \gg 1$, la integral de la temperatura puede ser aproximada a:

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (8)$$

Substituyendo la integral de la temperatura y tomando logaritmo se obtiene:

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{RA}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} \quad (9)$$

Para aplicar el método, es necesario utilizar al menos 3 diferentes rapidezces de calentamiento, las respectivas curvas de conversión para las curvas de TG medidas. Para cada conversión (α), se grafica $\ln (\beta/T_\alpha^2)$ vs $1/T_\alpha$ da una línea recta con pendiente $-E_\alpha/R$, obteniéndose una energía de activación

como función de la conversión. Para la descomposición en una sola etapa (por ejemplo, el proceso de evaporación, la energía de activación permanece constante y para una descomposición de etapas múltiples, la energía de activación cambia con respecto a α debido a las contribuciones relativas de cada una de las etapas a la velocidad de reacción global.

(Arias et al., 2009)

El *Método de Friedman* puede ser expresado en forma diferencial como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(\alpha) \exp\left[\frac{E(\alpha)}{RT}\right] f(\alpha) \quad (10)$$

Donde α representa la conversión, t es el tiempo, el término $d\alpha/dt$ es la velocidad simple de descomposición, A es el factor pre-exponencial aparente, E es la energía de activación aparente, T es la temperatura absoluta para una conversión dada, R es la constante universal de los gases y $f(\alpha)$ es la función diferencial de conversión α .

La representación lineal del modelo de Friedman es:

$$\ln\left[\frac{d\alpha}{dt}\right]_{\alpha} = \ln A_{\alpha} + \ln f(\alpha) - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}} \quad (11)$$

y puede ser utilizada la siguiente función de conversión:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha) \quad (12)$$

La conversión puede ser calculada de los datos experimentales de acuerdo con la ecuación:

$$\alpha_i = \frac{m_0 - m_i}{m_0 - m_f} \quad (13)$$

Donde m_o es la masa inicial de la muestra, m_i es la masa actual de la muestra y m_f es la masa residual después de la pirólisis. El término describiendo la conversión representa la cantidad de muestra que se ha descompuesto. (*Gasparovic et al. 2011*).

Cuando el valor de α es un valor fijo en la *ecuación 11* la relación entre $\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right]$ y $1/T$ es lineal y las pendientes de cada curva dan $-E/R$. La energía de activación es determinada por este método sin asumir nada acerca del modelo de reacción, lo cual evita el error atribuible a la selección del mecanismo de reacción. (*Wang, 2007*)

El *Método de Kissinger* se basa en la determinación de la variación de la temperatura del pico de cristalización, T_p , en función de la velocidad de calentamiento, β . Se obtiene la energía de activación, E , a partir de la representación gráfica del $\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right)$ en función de $\frac{1}{T_p}$. (*1991 Ma*)

En el *Método de Coats-Redfern*, la relación matemática es (*Singh, 2009; Safi, 2004*):

$$\log \left[-\frac{\log(1-\alpha)}{T^2} \right] = \left[\log \frac{AR}{\beta E^*} \left(1 - \frac{2RT}{E^*} \right) \right] - \frac{E^*}{2.303RT} \quad (14)$$

Donde α es la pérdida de masa a la temperatura T , R es la constante de los gases, E^* es la energía de activación, β es la rapidez de calentamiento lineal y $\left(1 - \frac{2RT}{E^*}\right) = 1$.

Al graficar el lado izquierdo de la ecuación 6 contra $1/T$ se genera una pendiente de la cual se calcula E^* y la constante de Arrhenius, A es determinada de la intercepción. El nivel de linealización de la gráfica confirma cinética de primer orden.

El *Método ASTM E-1641-04* requiere al menos tres experimentos de termogravimetría a diferente rapidez de calentamiento, entre 1 y 10K min⁻¹. De las curvas de pérdida de peso obtenidas, se determina la temperature para la misma conversión. La energía de activación es entonces calculada al graficar el logaritmo de la rapidez de calentamiento con respecto al recíproco de la temperatura absoluta. Ésta curva es llamada gráfica de **Arrhenius**, obtenida de la postulación de *Flynn & Wall (1966)*:

$$E = - \left[\frac{R}{b} \right] \left[\frac{\Delta \log \beta}{\Delta \frac{1}{T_c}} \right] \quad (15)$$

Donde E es la energía de activación, R es la constante universal de los gases, b es una aproximación derivativa proporcionada por el método, β es la rapidez de calentamiento y T_c es la temperatura obtenida

de las curvas de pérdida de peso a una conversión constante. El factor $\frac{\Delta \log \beta}{\Delta \frac{1}{T_c}}$ es obtenido de la pendiente de la gráfica de Arrhenius (*Cai, 2009*).

En la **Tabla 2** se muestran algunas de las investigaciones en las que se ha utilizado métodos isoconversionales para la obtención de parámetros cinéticos. Con respecto a la cáscara de naranja, solamente se encontró evidencia en literatura trabajando en atmósfera oxidante (con Aire) ya que la intención de Zapata et al. (2009) fue la de analizar la combustión del residuo.

Los métodos más utilizados son *Friedman* y *Coats-Redfern*, pero todos, como se ha mencionado, están basados en la ecuación de Arrhenius.

El método secuencial utilizado por *Huang et al.* (2011) es una propuesta que involucra dos etapas: una experimental de determinación de parámetros y una simulación del perfil experimental para corroborar los parámetros obtenidos en la primera de las etapas.

Tabla No. 2 Parámetros cinéticos obtenidos por métodos isoconversionales para diferente tipo de biomasa.

Biomasa	Atmósfera	Método	HR °C/min	Fo mL/min	Dp mm	Wo mg	ΔT °C	Ea kJ/mol	A min ⁻¹	Referencia
cáscara de cacahuate	Nitrógeno	Coats-Redfern	5-10	15-70	0.1-0.38	<i>b</i>	<i>b</i>	54.95-59.6	25440-31080	Singh, 2009
celulosa	Nitrógeno	Friedman	5,25,50	60	n.a	<i>b</i>	<i>b</i>	200-220	<i>b</i>	Cai et al., 2008
paja de trigo	Oxígeno	Flynn-Wall-Ozawa Vyazovkin-Sbirrazuolli	5,10,20	60	0.2	5	<i>b</i>	86.2±0.3	<i>b</i>	Cai et al., 2009
bagazo de caña de azúcar	Aire	Coats-Redfern	5,10,20	50	<i>b</i>	1-2	400-600	76, 333 and 220	<i>b</i>	Ramajo-Escalera et al., 2006
cáscara de naranja	Aire	Friedman	2,5,10	100	0.1-0.3	12	amb.-700	115-140	<i>b</i>	Zapata et al., 2009
cáscara de pistache	Nitrogeno	Coats-Redfern	5,10,15,20	30	<i>b</i>	20	amb.-800	122-181	6.6E+09-9.33E+13	Tonbul, 2008
pino ciprés	Nitrógeno	Tasa máxima diferencial	120	100	0.04	15-20	amb.-700	114-157	6.12E+11-2.18E+14	Acelas et al., 2010
cebo de res	Aire	Vyazovkin-Sbirrazuolli	2,5,10,20,30	100	<i>b</i>	10	25-600	50-113	<i>b</i>	Crncovic et al., 2012
alquitrán pirolítico	Nitrógeno	Coats-Redfern DAEM	10,20,30	50	<i>b</i>	20-25	25-1000	60.1-89.3	1.7E+02-9.1E+03	Li & Suzuki, 2009
caña de azúcar	Helio	Secuencial	5	100	0.5	10	amb.-900	113.3	1.10E+09	Huang, 2011
cascos de café	Helio	Secuencial	5	100	0.5	10	amb.-900	110.86	4.51E+08	
cascarilla de arroz	Helio	Secuencial	5	100	0.5	10	amb.-900	100.92	1.46E+08	
hojas de maíz	Helio	Secuencial	5	100	0.5	10	amb.-900	90.75	1.40E+07	
paja de arroz	Helio	Secuencial	5	100	0.5	10	amb.-900	83.72	5.09E+06	
hojas de bambú	Helio	Secuencial	5	100	0.5	10	amb.-900	76.14	6.18E+05	
bagazo de caña de azúcar	Helio	Secuencial	5	100	0.5	10	amb.-900	46.55, 81.63	14040-1.48E+06	
residuos de tabaco	Nitrógeno	Ozawa-Flynn Starink	5, 10, 15, 20, 25	20	<i>b</i>	6	amb.-900	103,94 135,95	<i>b</i>	
bagazo de sorgo	Nitrógeno	Ozawa-Flynn Starink	5, 10, 15, 20, 26	20	<i>b</i>	6	amb.-900	120 148,9	<i>b</i>	

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

Durante el desarrollo del proyecto se utilizó la siguiente estructura metodológica.

3.1 Caracterización fisicoquímica y térmica.

3.1.1 Preparación de muestra.

La biomasa en estudio fue cáscara de naranja (*Citrus sinensis*), proveniente de una empresa exportadora de gajos y productora de jugos. El lote de la materia prima fue colocado en bolsas herméticas y mantenido a temperaturas por debajo de -20°C para evitar su descomposición.

Para realizar la caracterización posterior, el material fue colocado en la estufa de laboratorio a 105°C para eliminar la humedad conforme al método ASTM

El contenido de humedad fue calculado con la siguiente expresión:

$$h = \frac{W_1 - W_2}{W_2 - W_c} \times 100 \quad (16)$$

Donde:

h es el contenido de humedad de la muestra, %

W_1 es la masa del recipiente contenedor + la masa de muestra húmeda, g

W_2 es la masa del recipiente contenedor + la masa de muestra seca, g

W_c es la masa del recipiente contenedor, g.

La disminución de tamaño fue realizada en un molino de aspas de acero inoxidable, donde se logró una distribución de tamaño de 425-850 μ m, para cuya separación se utilizaron tamices Taylor estándar No. 20, 40 y 60.

3.1.2 Extracción de solubles.

Para determinar los extractos solubles en agua se utilizó agua bidestilada caliente en reflujo conforme al procedimiento del método ASTM D1110.

De igual forma, para determinar los extractos solubles en solvente, se adaptó el método estándar ASTM E 1690-08 para utilizar etanol absoluto marca Sigma Aldrich.

Los extractos solubles fueron posteriormente analizados por GC/MS para identificar los componentes presentes en la muestra.

3.1.3 Análisis próximo y Análisis Elemental.

El análisis próximo fue realizado conforme al método estándar ASTM E1113108 utilizando la información arrojada por la termobalanza marca TA Instruments Modelo Q500.

3.1.4 Análisis Térmico.

El comportamiento de la reacción de pirólisis de cáscara de naranja se analizó, utilizando el método ASTM 1641 para definir los parámetros cinéticos por medio de termogravimetría, conforme a las siguientes condiciones:

- a) Tamaño de partícula: 425 μ m
- b) Cantidad de muestra: 5 mg
- c) Flujo de gas de acarreo (Nitrógeno UAP): 100 mL/min
- d) Rampa de calentamiento: 1, 5, 10, 20 y 40 °C/min

e) Intervalo de temperatura: ambiente-1000°C

Previo a cada una de las pruebas se realizó la purga de la línea con el gas de acarreo por 10 min.

Para corroborar los resultados del método estándar, se utilizaron 2 métodos isoconversionales de determinación de parámetros cinéticos utilizando datos de termogravimetría: Friedman y Coats-Redfern.

3.2 Pirólisis escala banco

3.2.1 Diseño de experimentos.

Se utilizó un diseño factorial 2^{5-1} para determinar el impacto de la eliminación de material soluble de la matriz lignocelulósica, y es mostrado en la **Tabla 3**, la variable de respuesta definida fue el porcentaje de material volátil en la muestra.

Tabla 3. Diseño factorial propuesto.

Factor	Nivel bajo	Nivel alto
A: temperatura, °C	300	600
B: Contenido de lignina, %	15	40
C: Flujo de gas acarreador, mL/min	50	100
D: Diámetro de partícula, mm	1	10
E: Tipo de tratamiento	acuoso	orgánico

3.3 Pirólisis escala banco.

Se realizaron experimentos utilizando el sistema de pirólisis que se muestra a continuación:

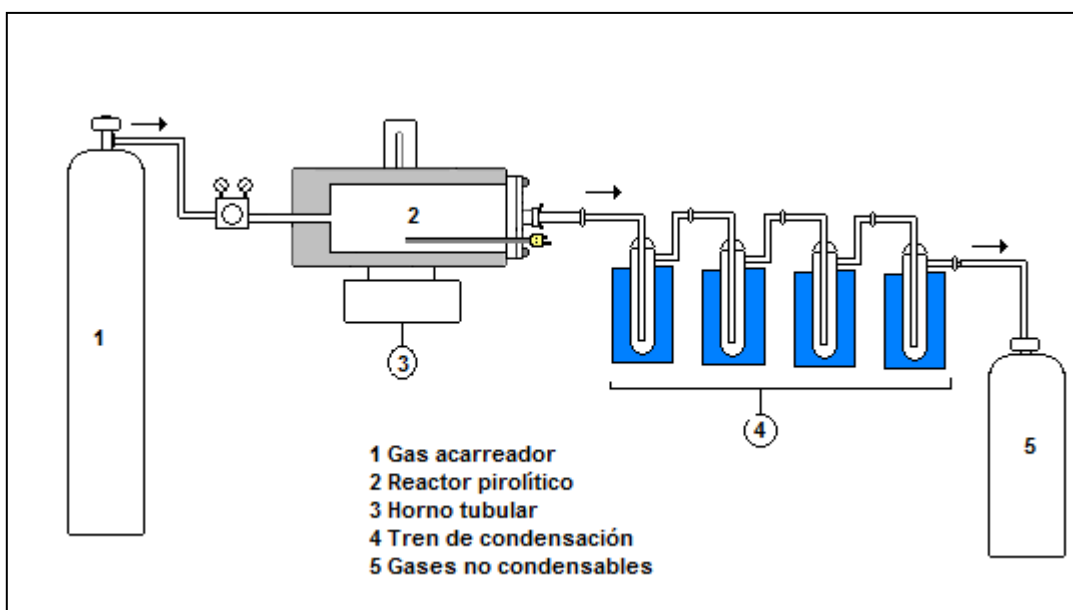


Fig. 4 Diagrama del Sistema de Pirólisis.

El cual está conformado por:

- a) Tanque de alimentación del gas de arrastre.
- b) Manómetro dosificador de gas.
- c) Horno eléctrico 220 V, 25W
- d) Sensores de temperatura con termopozo (tipo K)
- e) Reactor semi-continuo de acero inoxidable
- f) Tren de condensación
- g) Contenedor de gases no condensables en la descarga

3.3.1 Pirólisis convencional o *one step*.

Se generaron experimentos modificando las condiciones definidas por la caracterización térmica, modificando la temperatura final de reacción y el tiempo de residencia de la biomasa en proceso pirolítico. En el tren de condensación se utilizó como refrigerante agua con hielo, limoneno y nitrógeno líquido.

3.3.2 Pirólisis secuencial o *stepwise*.

Se generaron experimentos utilizando tres escalones de temperatura final con la biomasa en proceso pirolítico y definidas por los resultados encontrados en análisis térmico para separar de la forma más apropiada los componentes mayoritarios del material, en el tren de condensación se utilizaron como refrigerante agua con hielo y nitrógeno líquido.

3.3.3 Separación, caracterización y rendimiento de productos.

3.3.3.1 Bioaceite.

El bioaceite obtenido durante cada una de las etapas fue recolectado en los impactores del tren de condensación, separado en fases, en caso necesario e inyectado al cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas para identificar los compuestos que lo conforman.

3.3.3.2 Carbón pirolítico.

El carbón obtenido fue molido y tamizado para posteriormente ser caracterizado por FTIR y termogravimetría para identificar los grupos funcionales y cambios en la estructura y contenido de volátiles.

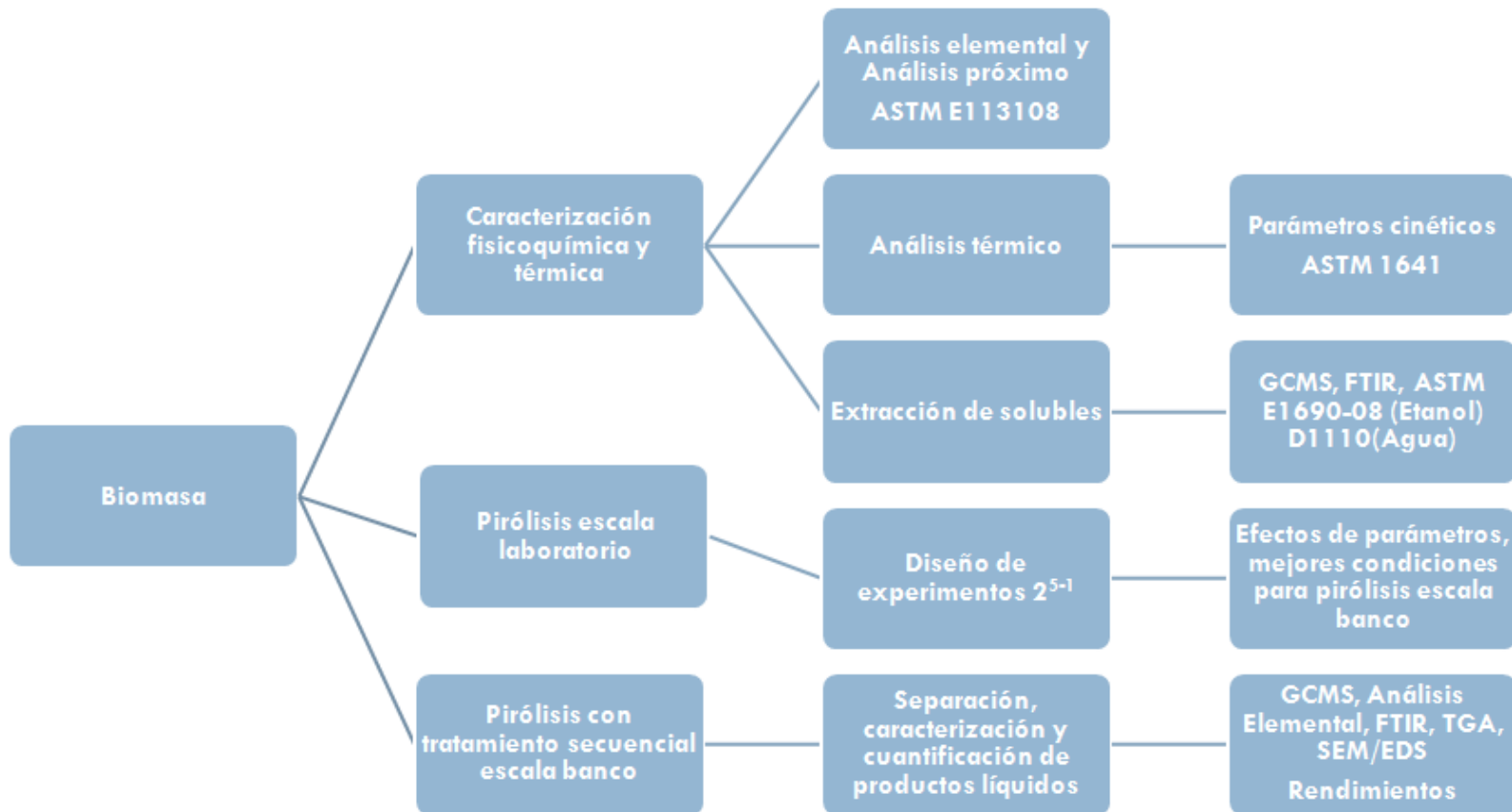


Fig. 5 Metodología General.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Caracterización de materia prima.
2. Pirólisis escala laboratorio.
 - 2.1 Diseño de experimentos.
 - 2.2 Obtención de parámetros cinéticos.
3. Pirólisis escala banco.
 - 3.1 Pirólisis convencional o *one-step*.
 - 3.2 Pirólisis secuencial o *stepwise*.
4. Caracterización de productos.

1. Caracterización de materia prima.

La biomasa utilizada fue cáscara de naranja valencia (*Citrus sinensis*) que fue seccionada manualmente para determinar la distribución de las diferentes zonas de la fruta, encontrándose que la cáscara, conformada por flavedo y albedo, representa el 32.0 ± 0.7 % peso. *Yeoh et al.(2008)* reportan un porcentaje en peso de 45% pero involucra el remanente de cáscara después de ser procesada en la industria manufacturera de jugo, por lo cual la superficie del material se encuentra revestido por una cantidad importante de bagazo, que, como se muestra en la **Tabla 4**, es de alrededor de 22.30% peso de la naranja.

Tabla 4 Porcentaje en peso de las diferentes secciones de una naranja valencia.

Sección	% peso
sacos de jugo	45.00
bagazo	22.30
semilla	0.70
cáscara	32.00
Total	100.00

Tabla 5 Análisis elemental y próximo para la cáscara de naranja sin tratamiento y los componentes principales de la biomasa.

Muestra	C % peso	H % peso	N % peso	O^a % peso	S % peso	Volátiles totales % peso	Humedad % peso	Carbón Fijo % peso	Cenizas % peso	HHV MJ kg⁻¹
Cáscara de naranja	39.71	6.20	0.46	53.03	0.60	77.70	9.20	13.10	2.94	16.82
Hemicelulosa (xylan)	41.06	6.88	0.65	50.98	0.43	71.84	5.33	22.83	10.22	17.76
Celulosa (Avicel)	35.45	5.54	0.82	57.87	0.32	90.95	7.00	2.05	0.10	14.84
Lignina kraft	51.87	5.34	0.76	39.53	2.50	61.64	3.15	35.21	9.17	16.39

^a Obtenido por diferencia

El análisis elemental y próximo para la cáscara de naranja original y los componentes principales de la biomasa (hemicelulosa, celulosa y lignina) se muestran en la **Tabla 5**, donde los poderes caloríficos están localizados en el intervalo encontrado en literatura para los materiales lignocelulósicos. El más alto contenido de carbono corresponde a la lignina, de quien se reporta en literatura que favorece el rendimiento del producto sólido en la pirólisis de biomasa.

En la **Tabla 6** se reporta la distribución de fracciones de la cáscara de naranja, de la cual aproximadamente el 30% en peso es extraíble con solventes, mayoritariamente en agua, en la que se obtiene una suspensión coloidal de color naranja intenso.

La presencia de pectina en la suspensión es evidenciada en un espectrofotómetro de UV a 540 nm, en concordancia con lo reportado por **Boluda-Aguilar et al. (2013)**.

Tabla 6 Distribución de fracciones en la cáscara de naranja.

Fracción	% peso
extractos acuosos	20.8 ± 0.4
extractos orgánicos	9.2 ± 0.2
material lignocelulósico	70.0 ± 0.6

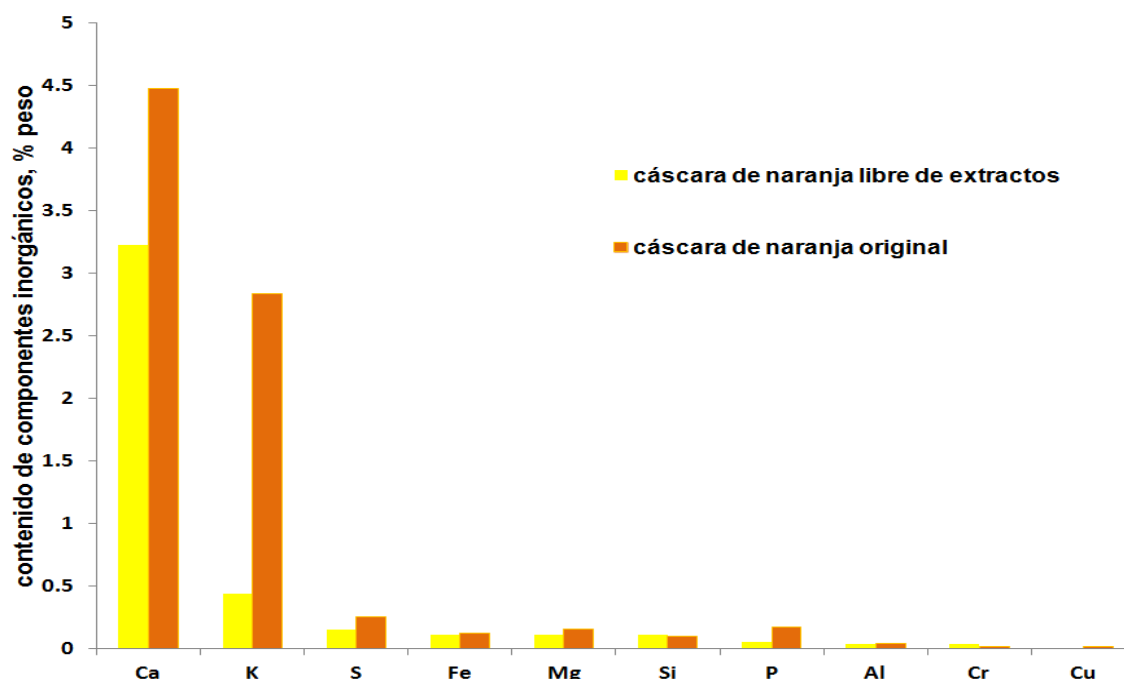







Fig. 6 Cambios en la composición inorgánica de la cáscara de biomasa sin tratamiento y tratada con agua y etanol obtenidos por FRX.

En la **Figura 6** se corrobora que disminuye la presencia de la mayoría de los componentes inorgánicos: Ca, K, S, Fe, Mg, P en la cáscara de naranja al ser tratada para aislar los extractos solubles en agua y etanol, mientras que el Si, Al, Cr y Cu aparecen sin cambio alguno. El porcentaje de calcio aunque disminuye un 28%, permanece con la biomasa en la mayor proporción y permanecerá en la biomasa en tratamiento térmico, por lo que durante la cuantificación de cenizas, deberá estar presente en forma de óxido al igual que el resto de los componentes inorgánicos.

Tabla 7 Cáscara de naranja original. Compuestos identificados en la fracción soluble en etanol. ASTM E-1690-08.

tiempo de respuesta min	compuesto identificado	estructura
3.11	tolueno	
7.47	1R- α -pineno	
8.53	4-metileno, 1-1-metil etil ciclohexeno	
8.99	β -pineno	
9.83	δ -limoneno	

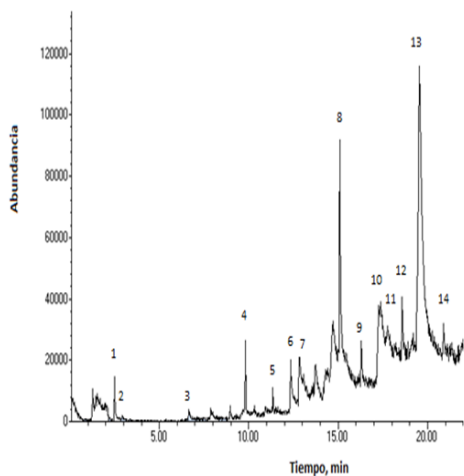


Fig. 7 Cáscara de naranja. Espectrograma obtenido para la fracción soluble en agua. No se discute JRR

Tabla 8 Cáscara de naranja. Compuestos identificados por GC/MS en la fracción soluble en agua.

No.	Compuesto identificado
1	Ácido acético
2	Ácido 2-pentenoico
3	Ácido 4-oxo-2-butanoico
4	d-limoneno
5	1-cloro-dodecano
6	Ácido benzoico
7	1,3-metoxifenil etanona
8	2-metoxi-4 vinyl fenol
9	1, 3 benceno ditiol
10	2-desoxi-d-galactosa
11	Acido n-hexadecanoico
12	4-metil-2,4-dimetoxibenzaldehido
13	Etil-alfa-d-glucopiranosa
14	Ácido nonanoico

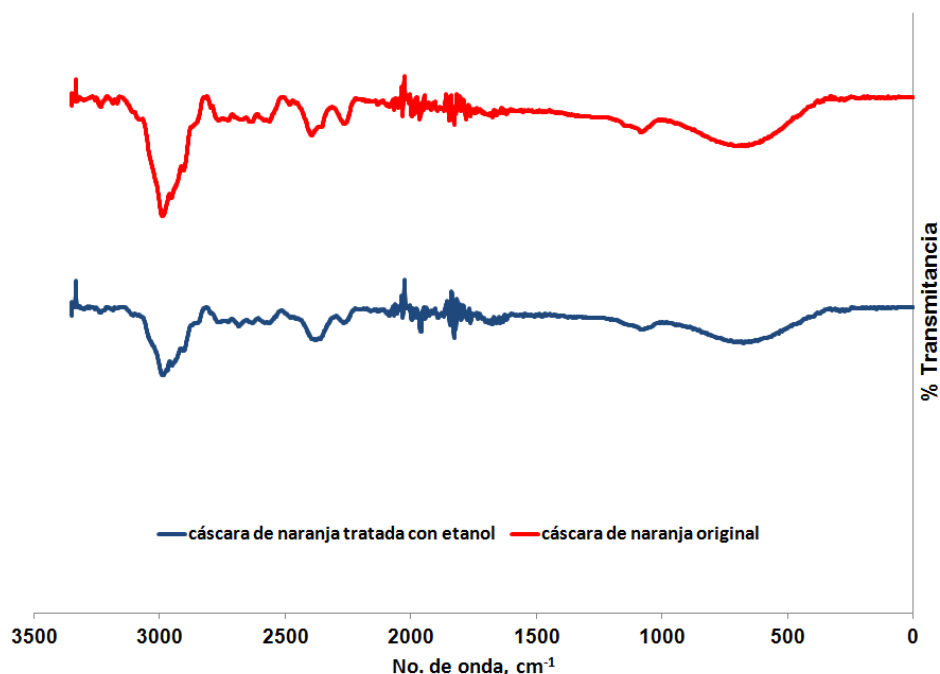


Fig. 8 Espectro de FTIR para cáscara de naranja original y tratada.

En la *Figura 8* se muestra una disminución en la banda de absorción de los grupos funcionales -OH (estiramiento) e hidrógeno aromático, lo que implicaría una posible modificación en la **estructura química** debido al tratamiento. Los grupos funcionales identificados por FT-IR coinciden con los reportados por *Yang et al.* (2006) para compuestos conformados por hemicelulosa, celulosa y lignina.

En la *Tabla 9* se muestran los diferentes grupos funcionales que hacen evidente la presencia de los componentes mayoritarios de la biomasa.

Tabla 9 Grupos funcionales obtenidos en la muestra de cáscara de naranja tratada.

No. de onda	grupo funcional	compuesto
3600-3000	OH estiramiento	acido, methanol
2860-2970	C-H _s estiramiento	alquilo, alifático, aromático
1700-1730	C=O estiramiento	cetonas y carbonilo
1632	C=C	anillo bencénico
1440-1400	OH flexión	acido carboxílico
1234	C-O-C estiramiento	enlace aril-alquil eter
700-900	C-H	hidrógeno aromático

En la **Figura 9** se muestra el comportamiento térmico de los componentes principales de la biomasa, cuyos intervalos de descomposición son:

165-498°C para la lignina , 196-356°C para la hemicelulosa ; 201-390°C celulosa; 176-512°C pectina.

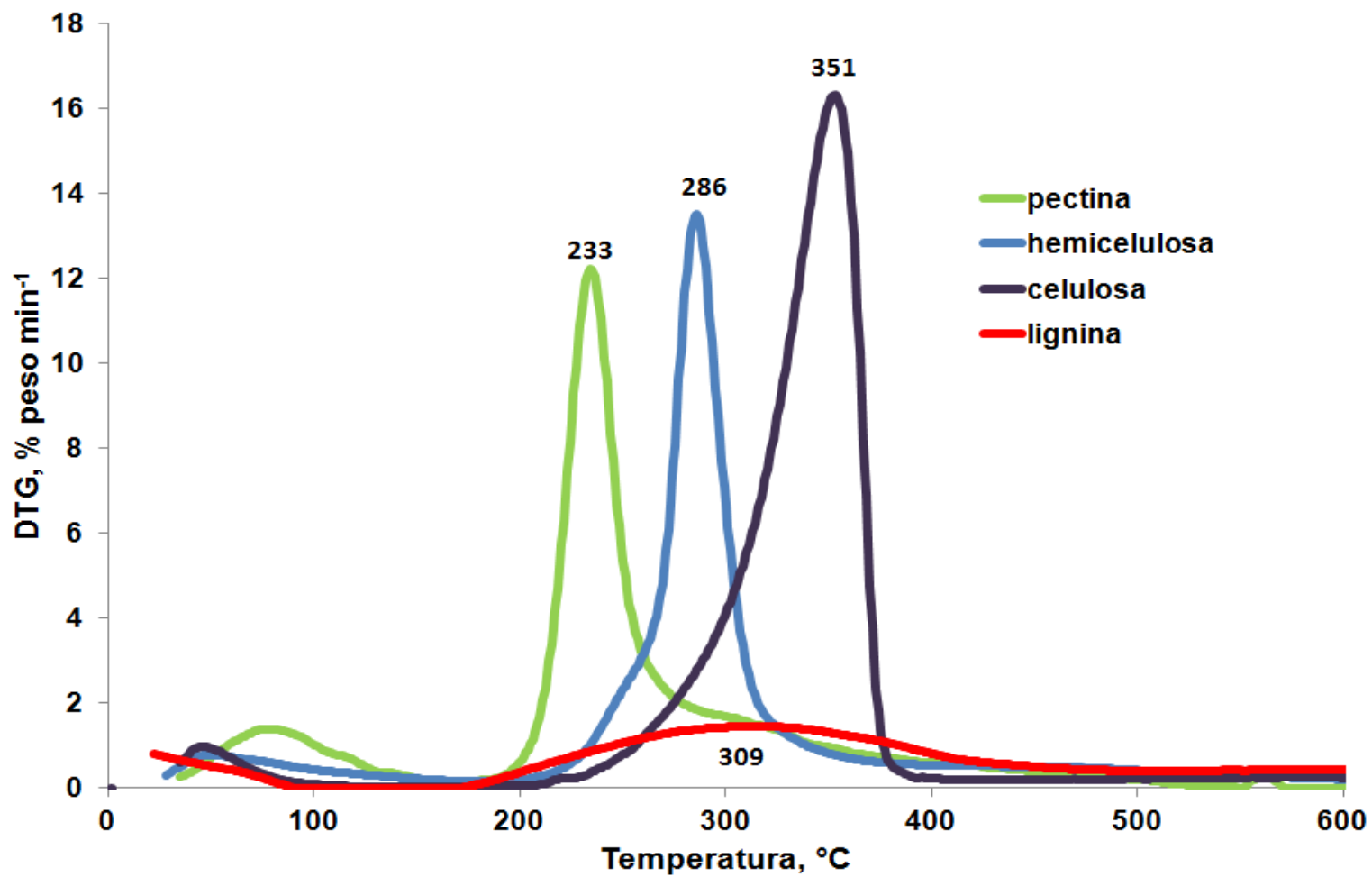


Fig. 9 Curvas DTG para los componentes presentes en la cáscara de naranja.

En la **Tabla 10** se observa el nivel de degradación de cada muestra a medida que se incrementa la temperatura de pirólisis. La celulosa tiene el más alto contenido de volátiles y descompone en un menor intervalo de temperatura la rapidez de reacción más alta conforme a su comportamiento al analizar los porcentajes de pérdida de peso ya que en un intervalo de 53°C la celulosa alcanza una diferencia de aproximadamente 50%.

Tabla 10 Parámetros de la pirólisis de cáscara de naranja.

Componente	T_i °C	T_f °C	T_{p1} °C	20 % peso	40 % peso	50 % peso	70 % peso	Volátiles totales % peso
Hemicelulosa	196	356	282	271	287	298	1000	77.17
Celulosa	201	390	350	305	330	338	358	95.54
Lignina	165	498	306	348	676	775	a	64.79
Pectina	176	512	231	224	240	266	a	70.68

^a no disponible

2. Pirólisis escala laboratorio.

Se estudió el comportamiento de la pirólisis a escala laboratorio conforme a la metodología mostrada.

A partir del análisis termogravimétrico se generó la información necesaria para obtener los parámetros cinéticos que describen el comportamiento de la reacción de pirólisis, utilizando el método ASTM E-1641-04 Método de prueba estándar para la cinética de descomposición por termogravimetría.

De los resultados obtenidos en el diseño de experimentos 2⁵⁻¹ se logró determinar la mejor opción para tratar los residuos de cáscara de naranja: remover los componentes que ya tienen un uso definido en la fuente o utilizar la materia prima original, optándose por utilizar la cáscara de naranja tal y como es generada.

2.1 Pirólisis escala laboratorio *one-step* o convencional.

2.1.1 Análisis termogravimétrico

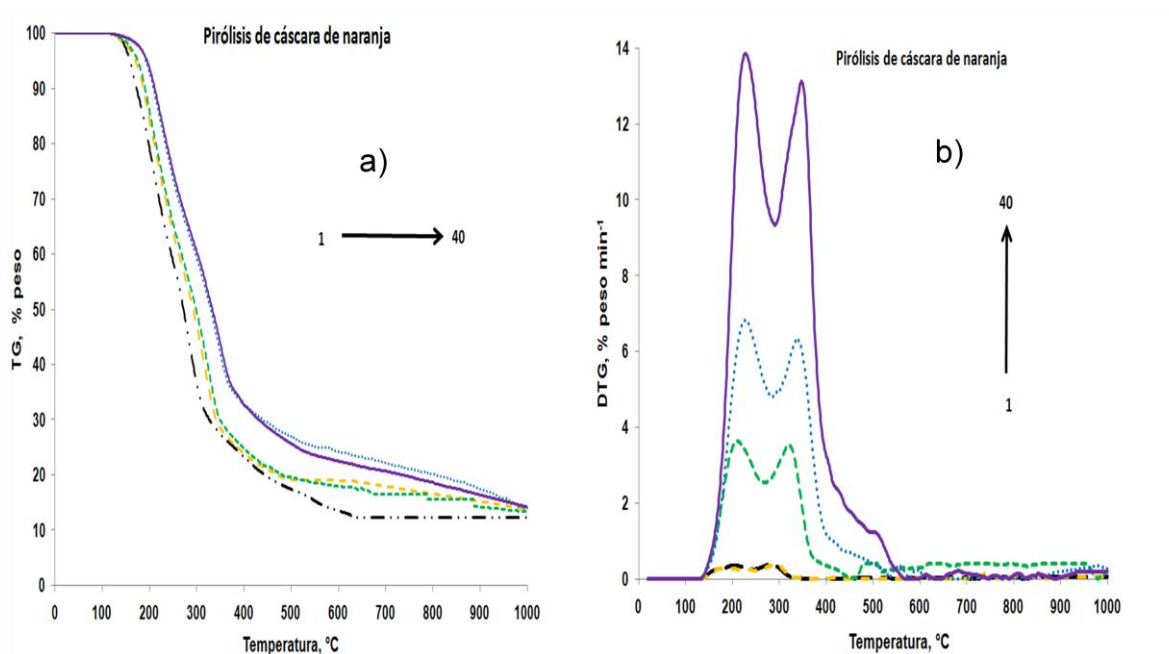


Fig. 10 Curva a)TG y b)DTG para pirólisis de cáscara de naranja, modo dinámico de 1, 5, 10, 20 y 40°C min⁻¹ en atmósfera de nitrógeno.

En la **Figura 10** puede observarse el comportamiento de la cáscara de naranja a medida que se lleva a cabo la reacción de pirólisis para diferente rapidez de calentamiento. En la **Figura 10 a)** es evidente que para alcanzar un mismo nivel de conversión al incrementar la rapidez de reacción, es necesario incrementar también la temperatura debido a fenómenos de resistencia inter e intraparticular. Asimismo, las temperaturas de pico máximo en la curva DTG, **Figura 10 b)** se desplazan hacia la derecha y se incrementa la magnitud de la señal a medida que se incrementa la rapidez de reacción.

A partir de las curvas obtenidas por termogravimetría, se obtuvieron los parámetros cinéticos por tres métodos isoconversionales diferentes: **Friedman, ASTM E-1641** y **Coats-Redfern**, encontrándose que la energía de activación de la pirólisis de cáscara de naranja cambia con respecto a la conversión, lo que corresponde a una reacción multietapas y corroborado en literatura por diversos autores. En la **Figura 11** se muestra la gráfica de Arrhenius para el método de Friedman, como ejemplo.

En la curva de energía de activación como una función de la conversión, **Figura 12**, se localiza una zona de valor constante, correspondiente a la zona de descomposición de la celulosa, quien parece comportarse como una reacción de un solo componente (sin interacciones y/o cambio de mecanismo). Los parámetros cinéticos a partir de los tres métodos isoconversionales mencionados en la metodología, tienen valores similares, con un error medio menor a 5%.

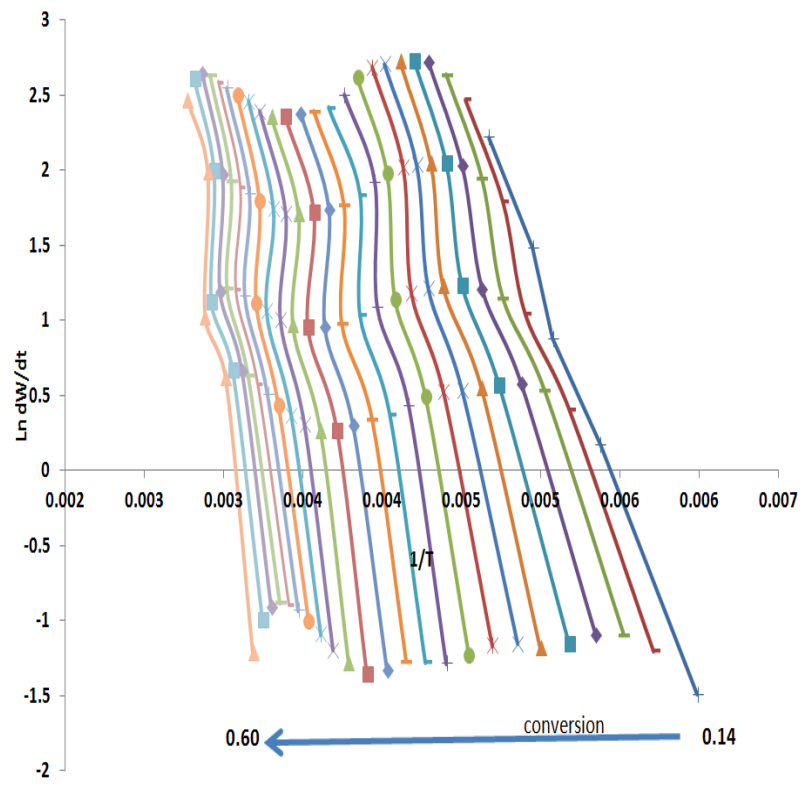


Fig. 11 Gráfica de Arrhenius obtenida para el método de Friedman.

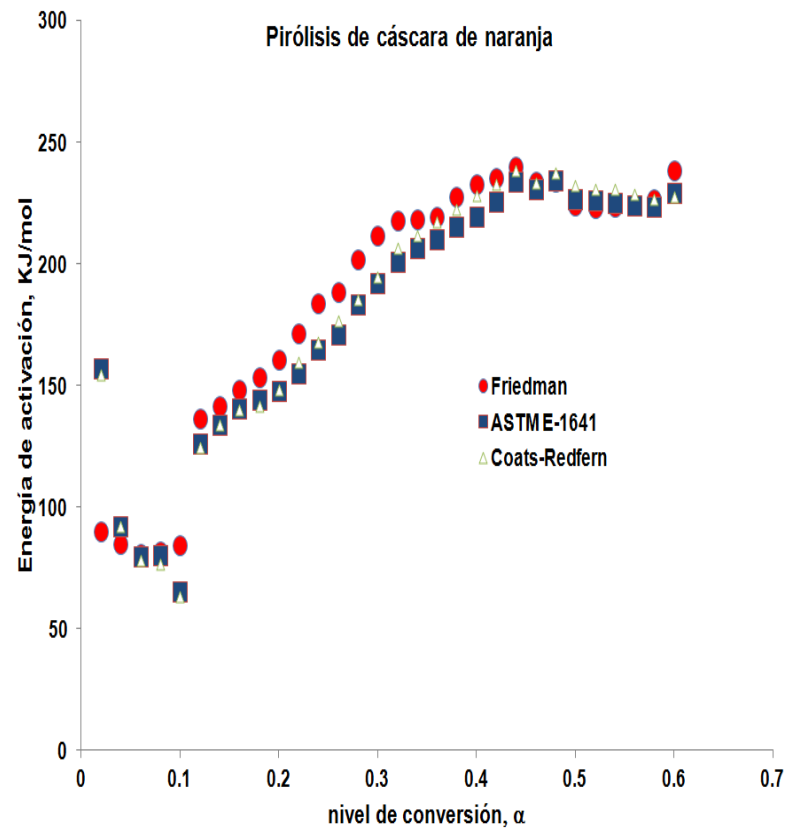


Fig. 12 Energía de activación como una función de la conversión.

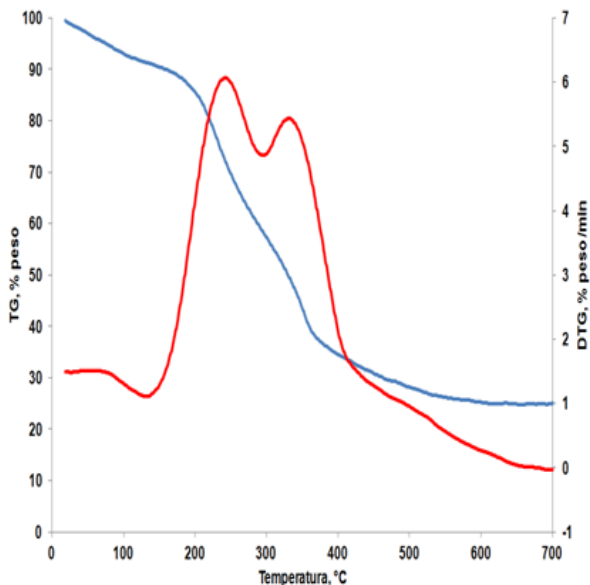


Fig. 13 Pirólisis escala laboratorio de Cáscara de naranja sin tratamiento.

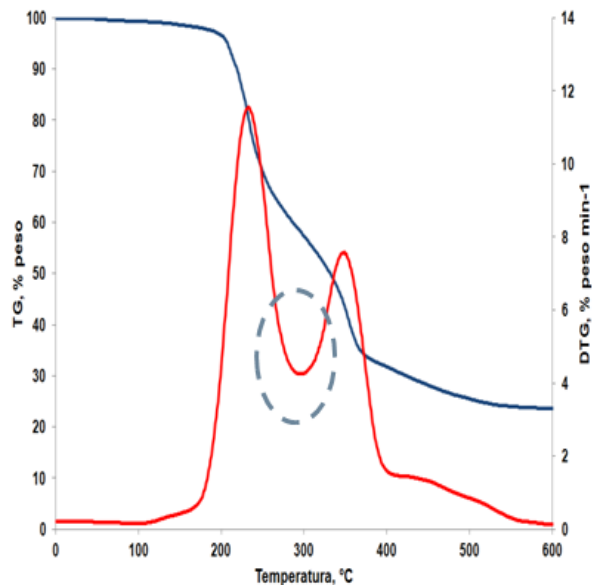


Fig. 14 Pirólisis escala laboratorio de cáscara de naranja tratada con agua.

En la *Figura 13* y *14* se muestra la diferencia en el comportamiento pirolítico entre la cáscara de naranja original y la tratada con agua. En la *Figura 13* se observa una zona de pérdida de peso localizada entre 25 y 120°C, **la cual** que no aparece en la *Figura 14*, debido a que en el proceso de tratamiento se logra obtener un extracto cuyo contenido evidencia la eliminación de compuestos aromáticos de bajo peso molecular, los cuales son transferidos al agua. También es notoria la separación de los picos en la zona comprendida entre 250 y 300°C, atribuible a la eliminación de pectina de la muestra original **y que coincide con la zona de descomposición pirolítica del material además** de encontrarse presente también como suspensión en el extracto acuoso. Las temperaturas de pico máximo son desplazadas ligeramente hacia la derecha con una magnitud de 30°C, por la probable eliminación de uno de los componentes además de que la temperatura final de descomposición disminuye 90°C y es atribuible al efecto de mezclado, reportado por diversos autores.

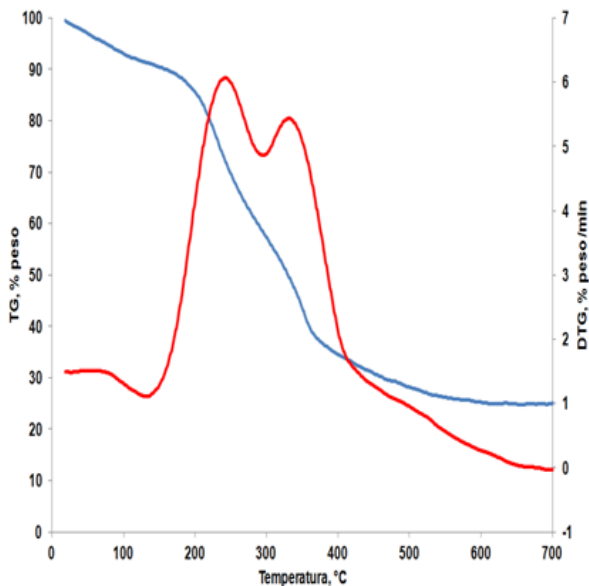


Fig. 15 Pirólisis escala laboratorio de Cáscara de naranja sin tratamiento.

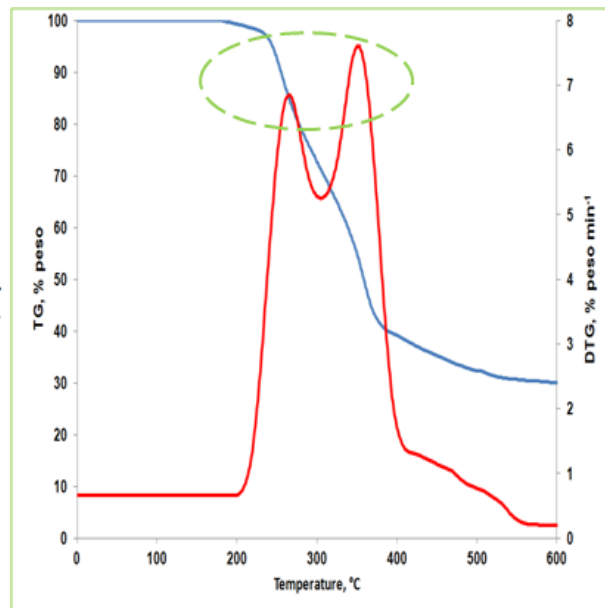


Fig. 16 Pirólisis escala laboratorio de cáscara de naranja tratada con etanol.

En las *Figuras 15* y *16* se muestra la diferencia en el comportamiento pirolítico entre la cáscara de naranja original y la tratada con etanol, en que se verifica la probable destrucción o separación de componentes estructurales de la cáscara de naranja debido a que la magnitud de la respuesta para cada zona de descomposición se encuentra permutada, por lo cual es determinado que cierta cantidad de la hemicelulosas solubles son transferidas al extracto etanólico, además de los compuestos químicos que fueron evidenciados a partir de GC/MS. Las temperaturas de pico máximo permanecen sin cambio y la temperatura final de pirólisis se ve disminuida en un 12%.

Los resultados del diseño de experimentos para analizar el impacto de los tratamientos sobre la distribución de productos se muestran en la **Tabla 11**, análisis de varianza (ANOVA), donde se encontró que los tratamientos no tienen ningún efecto relevante sobre la distribución de productos y solamente el tamaño de partícula y una interacción entre la temperatura de reacción y la rapidez de reacción tienen efecto significativo sobre la variable de respuesta, % volátiles.

Tabla 11 ANOVA para el diseño de experimento propuesto.

	suma de los cuadrados	DF	media de los cuadrados	Valor de F	Probabilidad>F
Modelo	7656.27	5	1531.25	6.63	0.0057
A	59.29	1	59.29	0.26	0.6233
C	702.78	1	702.78	3.04	0.1116
D	2538.14	1	2538.14	10.99	0.0078
AC	3441	1	3441	14.9	0.0032
CD	915.06	1	915.06	3.96	0.0745
Residual	2308.68	10	230.87		
Cor Total	9964.95	15			

3. Pirólisis escala banco. *One step* y *Stepwise*.

La distribución de productos pirolíticos en diferente régimen de reacción puede observarse en la **Tabla 12**. A medida que se incrementa la temperatura se registra una disminución en el % de líquidos obtenidos con el incremento correspondiente en el producto sólido.

Tabla 12 Rendimientos de pirólisis convencional y secuencial.

Prueba pirolítica	Temperatura °C	Escala	Líquidos % peso	Gases % peso	Sólido % peso
1	500	banco	50.50	28.80	20.70
2	600	banco	58.26	21.81	19.93
3	700	banco	53.70	24.40	21.90
4	750	banco	52.50	27.10	20.40
secuencial Etapa 1	180	banco	28.55	35.48	35.97
secuencial Etapa 2	350	banco	21.37	17.23	61.40
secuencial Etapa 3	420	banco	19.96	15.07	64.97
5	600	laboratorio	n.d.	n.d.	20.60

En la **Figura 17** se muestra claramente las zonas de descomposición ubicadas en la pirólisis stepwise para cada uno de los componentes de la cáscara de naranja, en la etapa 1 se traslapan las curvas de terpenos, pectina y hemicelulosa, en la etapa No. 2 se encuentran en descomposición la lignina y la celulosa y en la etapa 3, la lignina es la única que se encuentra en proceso de descomposición a la temperatura máxima de reacción.

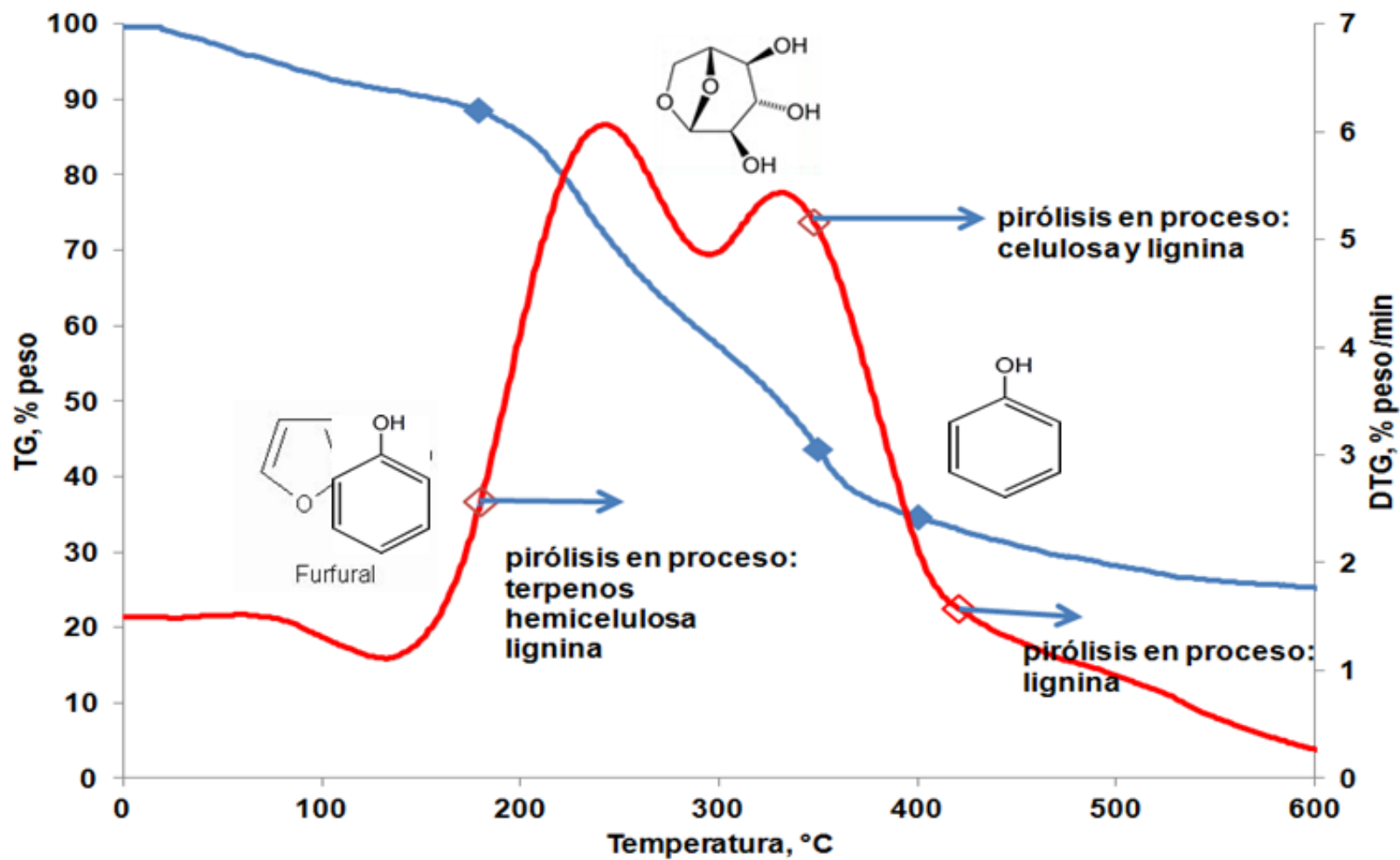



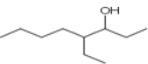


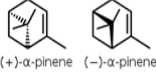
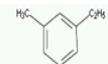

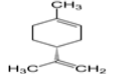

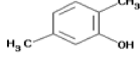
Fig. No. 17 Descripción de las zonas de reacción en la pirólisis secuencial o *stepwise* de cáscara de naranja.

4. Caracterización de productos.

4.1 Pirólisis convencional o *one-step*.

En la **Tabla 13** se encuentran enlistados algunos de los componentes más importantes del bioaceite pirolítico obtenido a partir de pirólisis convencional, los cuales deberán ser posteriormente aislados de un bioaceite con más de 235 diferentes compuestos.

Tabla 13 Compuestos identificados en el bioaceite obtenido por pirólisis convencional de cáscara de naranja y sus usos potenciales.

pico	compuesto	usos potenciales	estructura	fórmula molecular
1	tolueno	antidetonante, solvente, precursor de polímeros		C_7H_8
2	4-etil-3-octanol	solvente, perfumería		$C_{10}H_{22}O$
3	etilbenceno	solvente, precursor del estireno		C_8H_{10}
4	o-xileno	solvente		C_8H_{10}
5	1 R-alfa-pineno	perfumes, aceite de pino, plastificante, insecticida		$C_{10}H_{16}$
6	1-etil,3-metil benceno	solvente		C_9H_{12}
7	beta felandreno	solvente		$C_{10}H_{16}$
8	d-limoneno	solvente, aromatizante, insecticida, refrigerante		$C_{10}H_{16}$
9	metoxifenol (mequinol)	ingrediente activo en medicamentos dermatológicos		$C_7H_8O_2$
10	2,5-dimetil fenol (p-xilenol)	plaguicidas, antioxidantes, indicador redox		$C_8H_{10}O$

4.2 Pirólisis secuencial o *stepwise*.

Etapa 1 Zona de volatilización de hidrocarburos ligeros (terpenos) y descomposición de la hemicelulosa y pectina.

En la etapa 1 se logra recolectar en la unión vidrio-metal un sólido de color rojizo, **el cual** que no aparece en la pirólisis convencional y que aparenta ser β -caroteno ($C_{40}H_{56}$), cuyo peso molecular es 536.87 y su estructura química se muestra en la **Figura 18**:

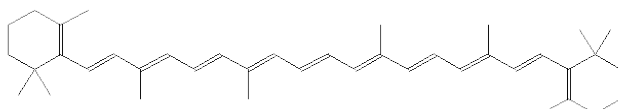


Fig. 18 Estructura química del β -caroteno.

En la **Figura 19** se muestra el espectrograma obtenido por GC-MS para el aceite pirolítico de la Etapa 1, encontrándose **evidencia de la descomposición de la hemicelulosa a la temperatura de 180°C** por la identificación de furfural, precursor de dicho componente, reportado ampliamente en literatura. Debido a la identificación del 2-metoxi-4-vinil fenol, la lignina integrada en el material se encuentra también en proceso de descomposición a esas condiciones y la reacción de descomposición térmica se está llevando **a cabo en paralelo** con la reacción de pirólisis de la celulosa.

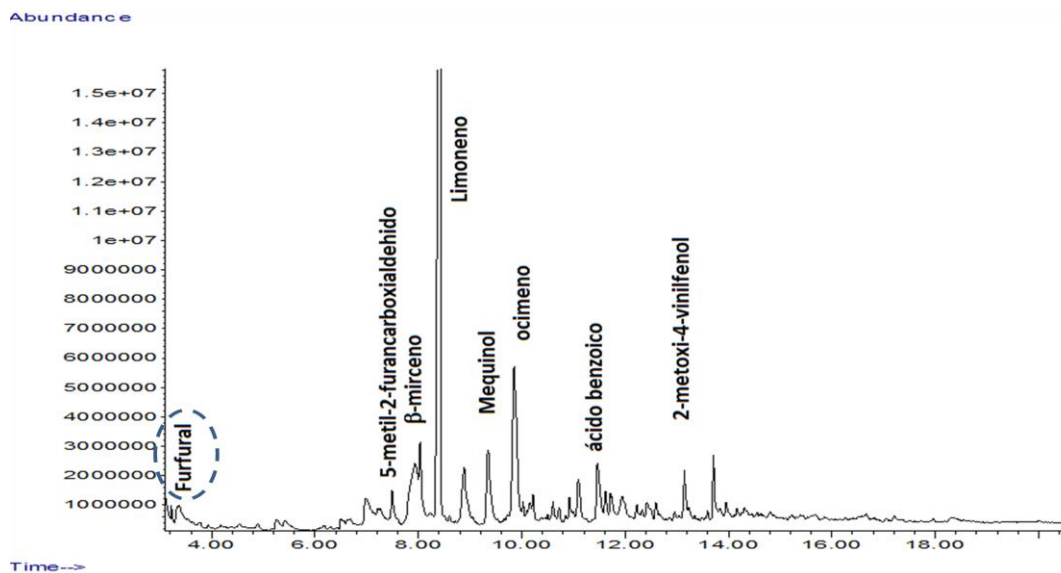


Fig. 19 Espectrograma obtenido por GC/MS para el bioaceite pirolítico (stepwise) en la etapa 1 a 180°C.

Etapa 2 Zona de descomposición de la Celulosa.

En la *Figura 20* puede apreciarse la presencia de levoglucosan en la composición del bioaceite obtenida por cromatografía de gases, ~~el cual~~ que es ampliamente mencionado por diversos autores como trazador de la reacción de pirólisis de celulosa (*García-Pérez et al.; Antal*), además de dicho compuesto, se identifica fenol como uno de los componentes, producto adjudicable a la descomposición en proceso de lignina, en forma simultánea con la celulosa a 350°C.

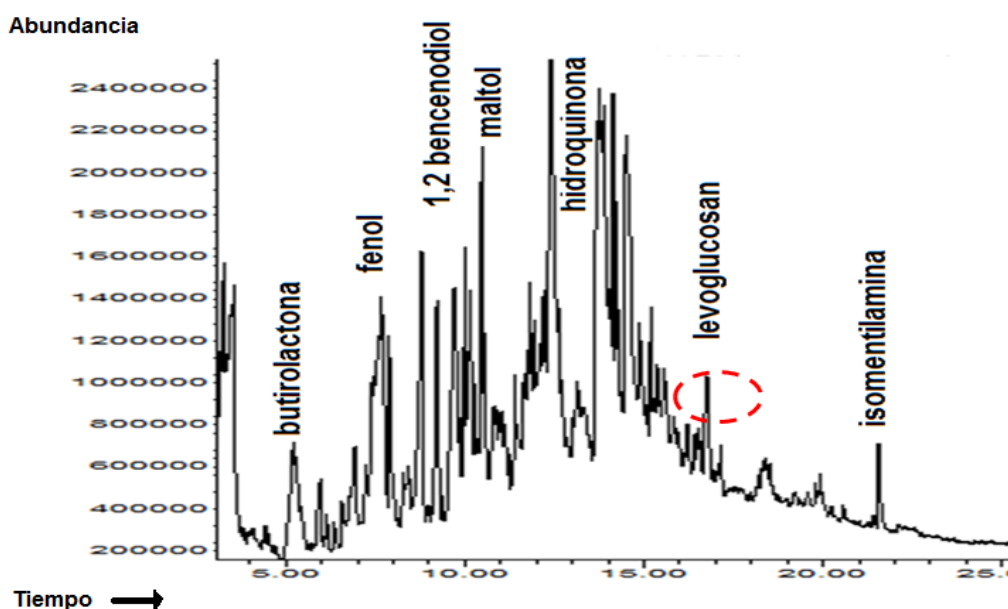


Fig. 19 Espectrograma obtenido para el bioaceite pirolítico (*stepwise*) en la etapa 2 a 350°C.

Fig. 20 Espectrograma obtenido para el bioaceite pirolítico (*stepwise*) en la etapa 2 a 250°C.

Etapa 3 Zona de descomposición de la lignina.

En la *Figura 21* se muestra el espectrograma correspondiente al aceite pirolítico obtenido durante la etapa 3, en donde se puede observar la aparición de diferentes compuestos como los mostrados en la *Tabla 14*, en donde el más abundante aparenta ser el precursor de esteroides 3,5-dieno estigmastano. La presencia de compuestos fenólicos evidencia la descomposición de lignina.

En la *Figura 22* puede observarse que el contenido de Carbón en el producto sólido pirolítico cuando se utiliza pirólisis convencional disminuye con respecto al incremento en la temperatura de reacción.

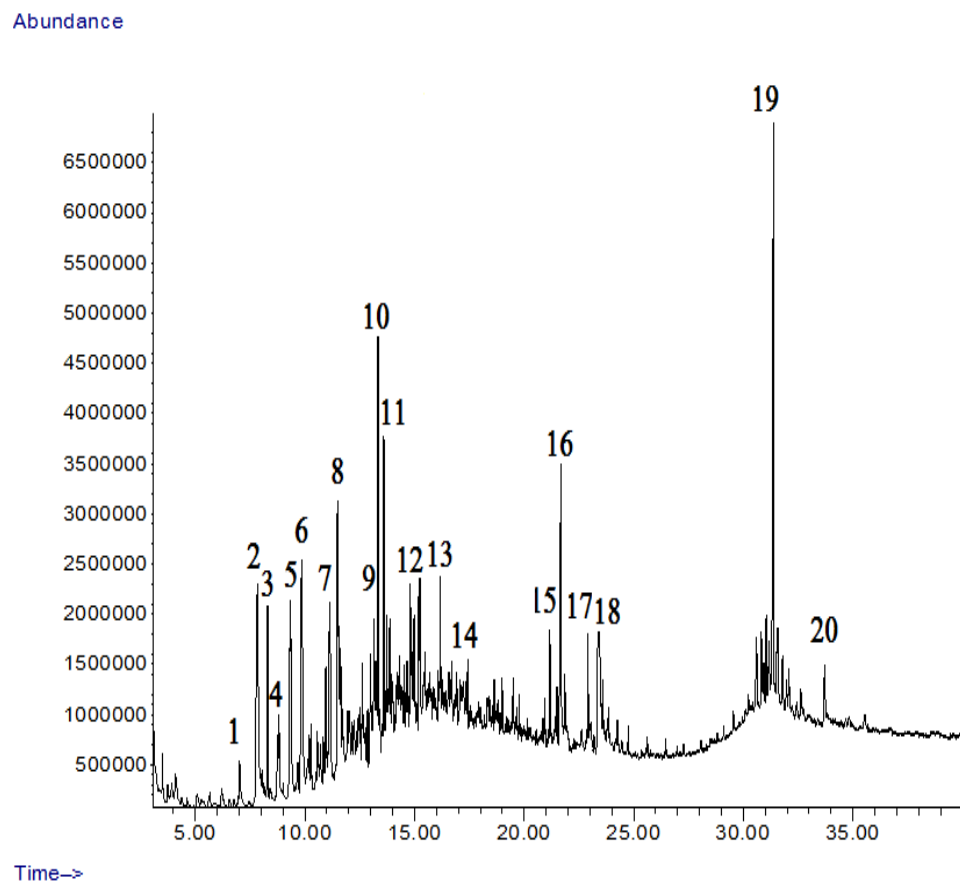


Fig. 21 Espectrograma obtenido para el bioaceite pirolítico (stepwise) de la etapa 3.

Tabla 14 Cáscara de naranja. Compuestos identificados por GC/MS en el bioaceite de la etapa 3.

No.	Compuesto
1	3-metil, 2-ciclopenten-1-ona
2	fenol
3	limoneno
4	2,3-dimetil, 2-ciclopenten-1-ona
5	4-metil fenol
6	2-metil fenol
7	2,4-dimetil fenol
8	4-etil fenol
9	4-etil-2-metoxi fenol
10	1-metil naftaleno
11	2-metil naftaleno
12	hidroquinona
13	3,5-dimetil benzaldehido
14	hexadecano
15	Ácido metil éster hexadecanoico
16	Ácido n-hexadecanoico
17	Ácido 9,12-octadecadienoico
18	9,17-octadecadienal
19	3,5-dieno estigmastano
20	β -sitosterol

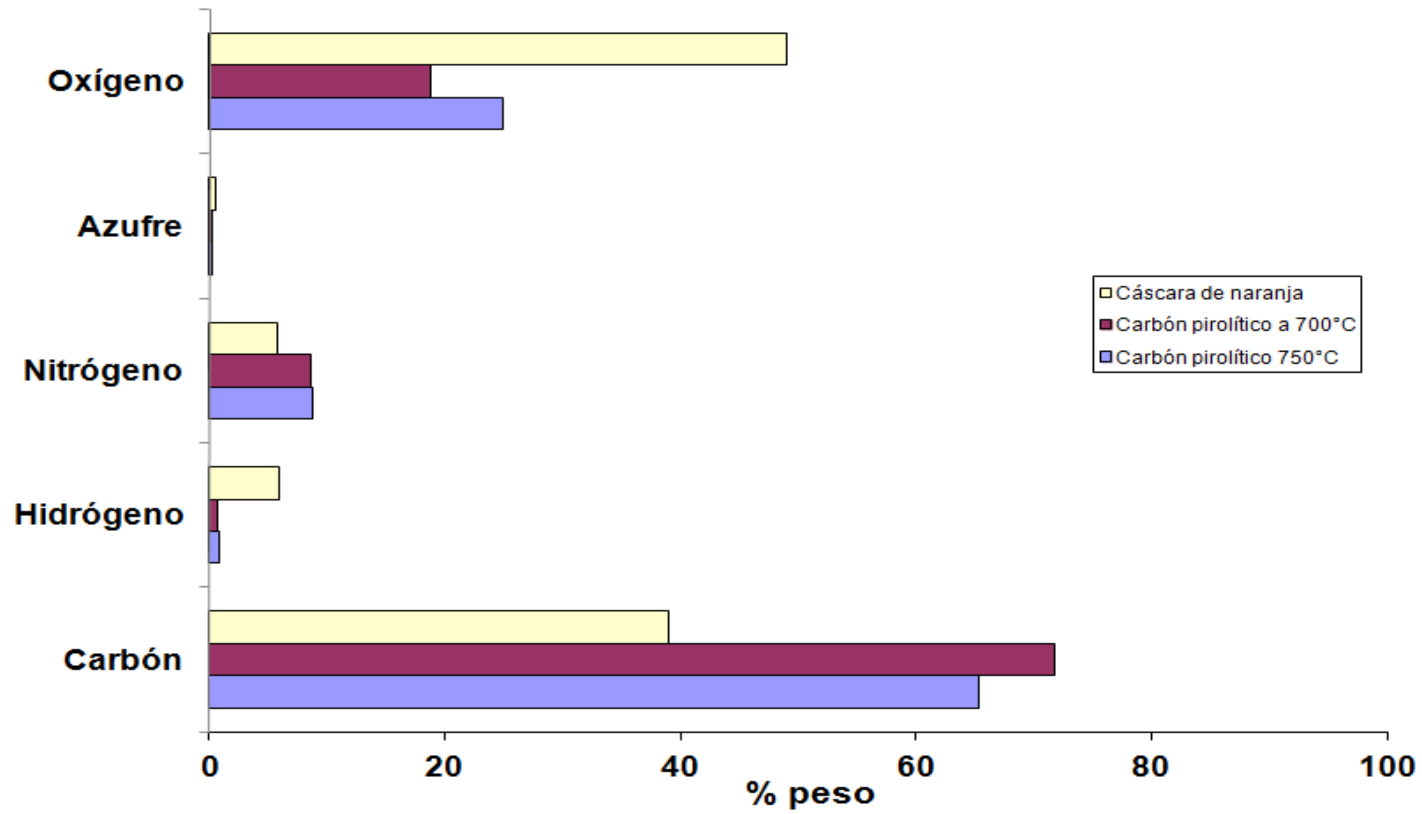


Figura 22 Composición elemental del producto sólido (*char*) obtenido durante la pirólisis convencional de cáscara de naranja.

En la **Figura 23** se muestra el diagrama de Van Krevelen para definir la afinidad de los carbones obtenidos durante la pirólisis de cáscara de naranja, cuya relación atómica se acerca al de la antracita.

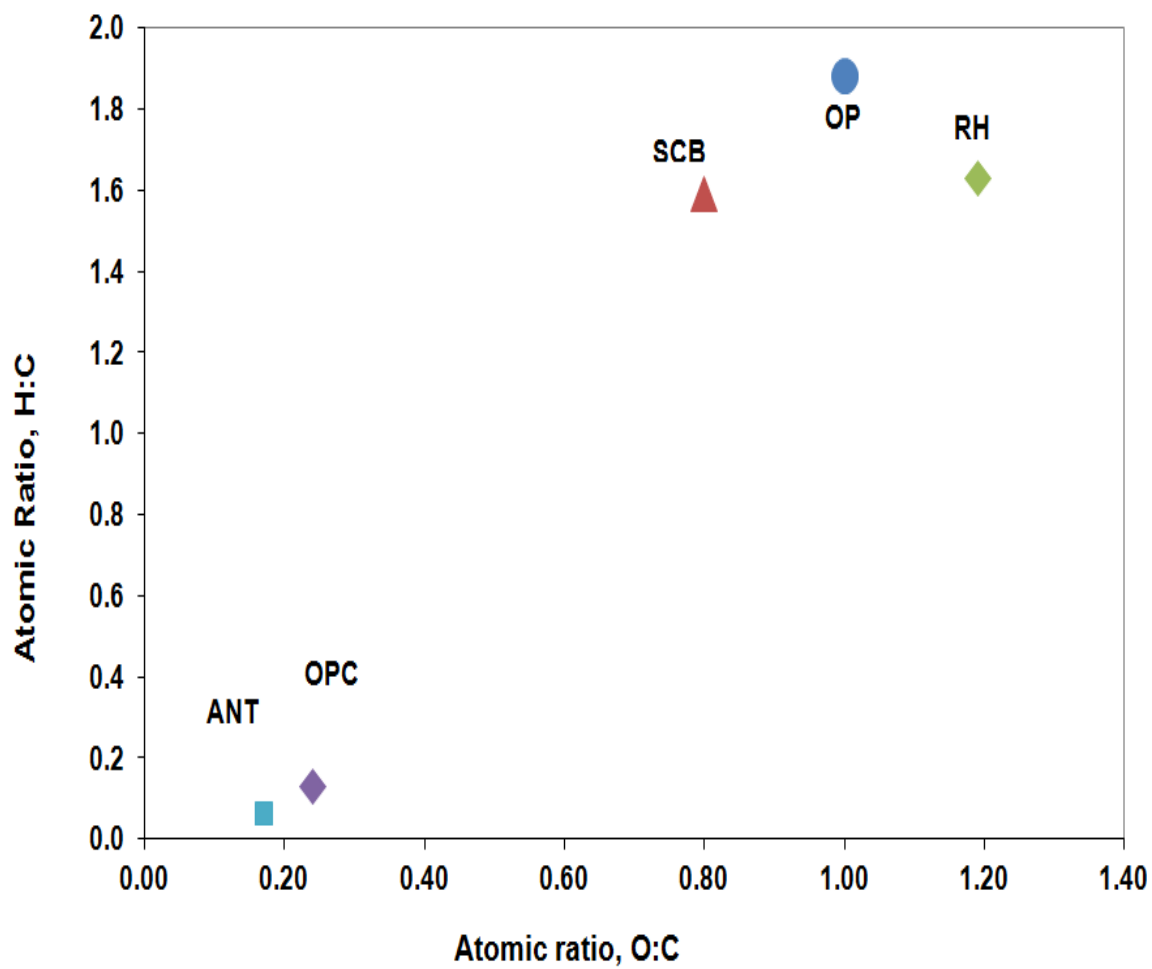


Fig. 23 Diagrama de Van Krevelen para cáscara de naranja y su carbón pirolítico.

En la **Tabla 15** puede observarse que los terpenos son producidos durante todas las etapas de reacción, al igual que los alcanos; los furanos y los precursores esteroidales son producidos a partir de 350°C. Los compuestos aromáticos **se encuentran maximizados** a la temperatura de 420°C, temperatura correspondiente a la zona de descomposición de la lignina cuyo comportamiento similar al aquí encontrado ha sido reportado por diversos autores.

Tabla 15 distribución de productos en la pirólisis stepwise de cáscara de naranja.

Familia	Etapa 1 % peso	etapa 2 % peso	Etapa 3 % peso
ácidos	0.61	0.85	2.02
alcanos	0.33	1.34	8.76
aldehídos	0.00	1.89	0.86
alquenos	6.37	2.02	2.32
alquinos	0.00	0.19	0.00
amidas	0.00	0.04	0.03
aromáticos	2.30	11.30	48.88
cetonas	1.16	0.37	4.62
furanos	0.00	4.84	3.41
terpenos	82.37	61.66	10.08
precursores	0.00	0.86	0.65
otros	6.86	14.64	18.36

Total	100.00	100.00	100.00
-------	--------	--------	--------

En la **Figura 24** se observa el espectro de IR para el bioaceite obtenido en las diferentes etapas de pirólisis *stepwise* donde se corrobora que a medida que se incrementa la temperatura se observa una señal más definida de la zona del espectro correspondiente a los compuestos orgánicos formados en cada etapa, conforme a lo reportado por *Yang et al. (2006)*.

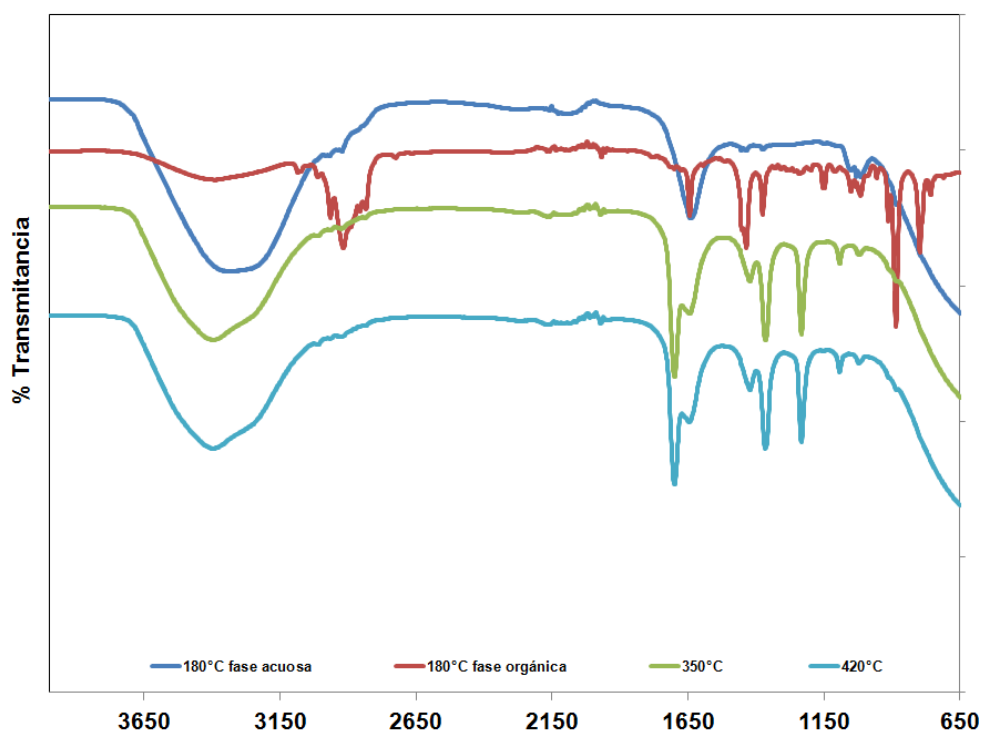


Fig. 24 Espectro de Infrarrojo para los bioaceites obtenidos en pirólisis *stepwise*.

La presencia de furfural representa la descomposición de la hemicelulosa y son caracterizados por las bandas de vibración a 2786-2850 y 1753-1836 cm^{-1} . Los grupos funcionales metoxi y etoxi representan la pirólisis de lignina como picos múltiples a 2760-3150 cm^{-1} y 690-1630 cm^{-1} . Esto es debido a

que los compuestos tales como 1,2,4-trimetoxibenceno, eugenol y 1,2-dimetoxibenceno los cuales son considerados como precursores del fenol por la desalquilación bajo condiciones experimentales apropiadas. El levoglucosan (1143-1218) es un compuesto indicativo de la degradación de celulosa, cuyo alto rendimiento es favorecido por la interacción entre la celulosa y los volátiles generados en conformidad con *Wang et al. (2011)*.

La apariencia del bioaceite en el transcurso del tiempo se modifica ya que de un color rojizo oscuro pasa a un tono café muy oscuro, además de que su viscosidad se incrementa, lo anterior se debe a que el producto no alcanzó el equilibrio termodinámico durante la pirólisis al generarse a tiempos de reacción cortos y enfriamiento rápido desde la temperatura de pirólisis hasta las condiciones del tren de condensación. *Diebold et al.(2000)* reportaron un comportamiento similar en sus muestras especificando que la composición química del bioaceite cambia debido al equilibrio termodinámico y/o oxidación bajo condiciones de almacenamiento, resultando en cambios de viscosidad, peso molecular y co-solubilidad de sus numerosos compuestos.

En la *Figura 25* puede observarse la distribución de productos identificados en el bioaceite de la etapa 3, entre los cuales destaca la producción en un 2.3% de 3,5-dieno estigmastano, precursor esteroideal del cual no se ha encontrado evidencia que haya sido sintetizado a partir del proceso en estudio.

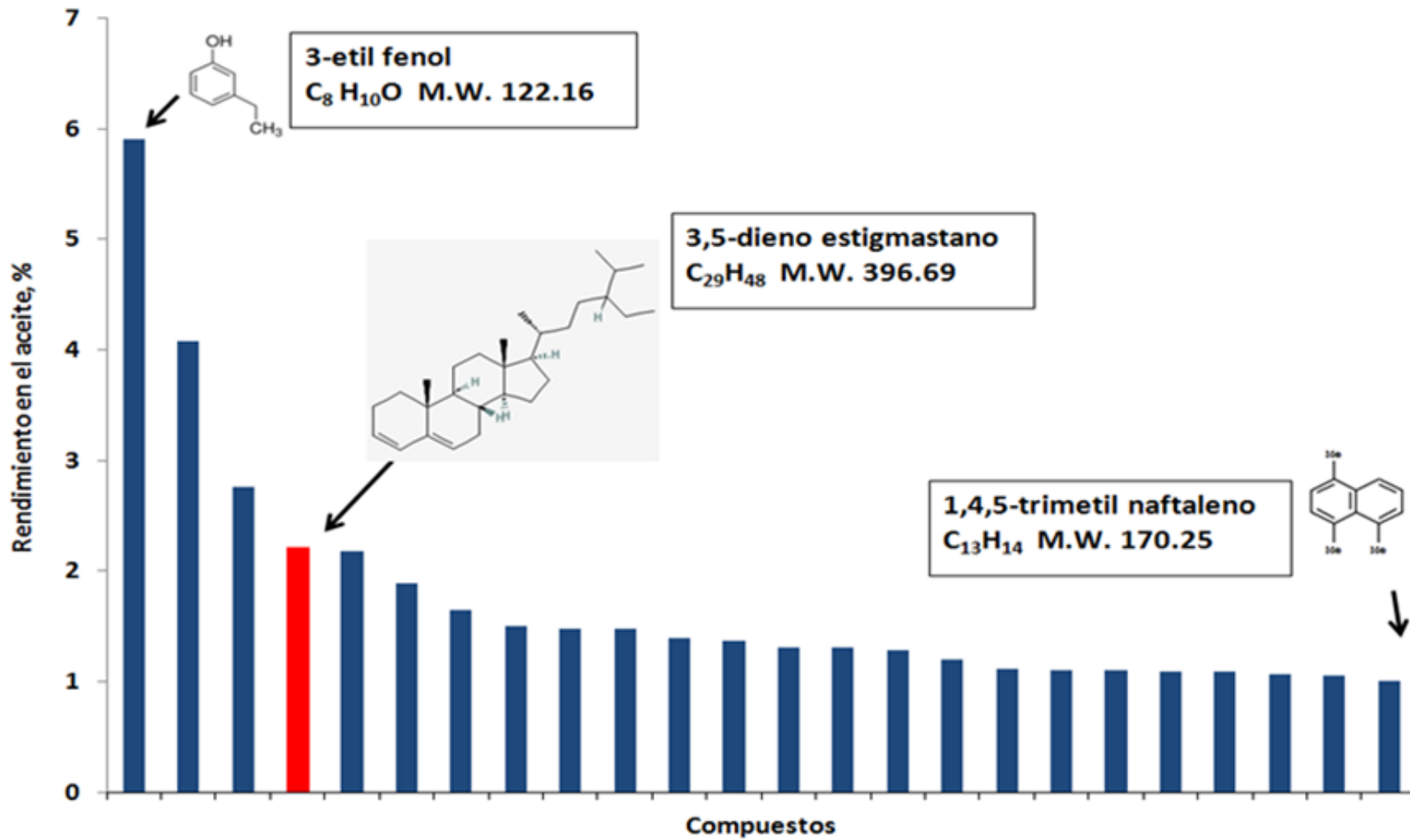


Fig. 25 Distribución de productos principales en el bioaceite pirolítico, etapa 3.

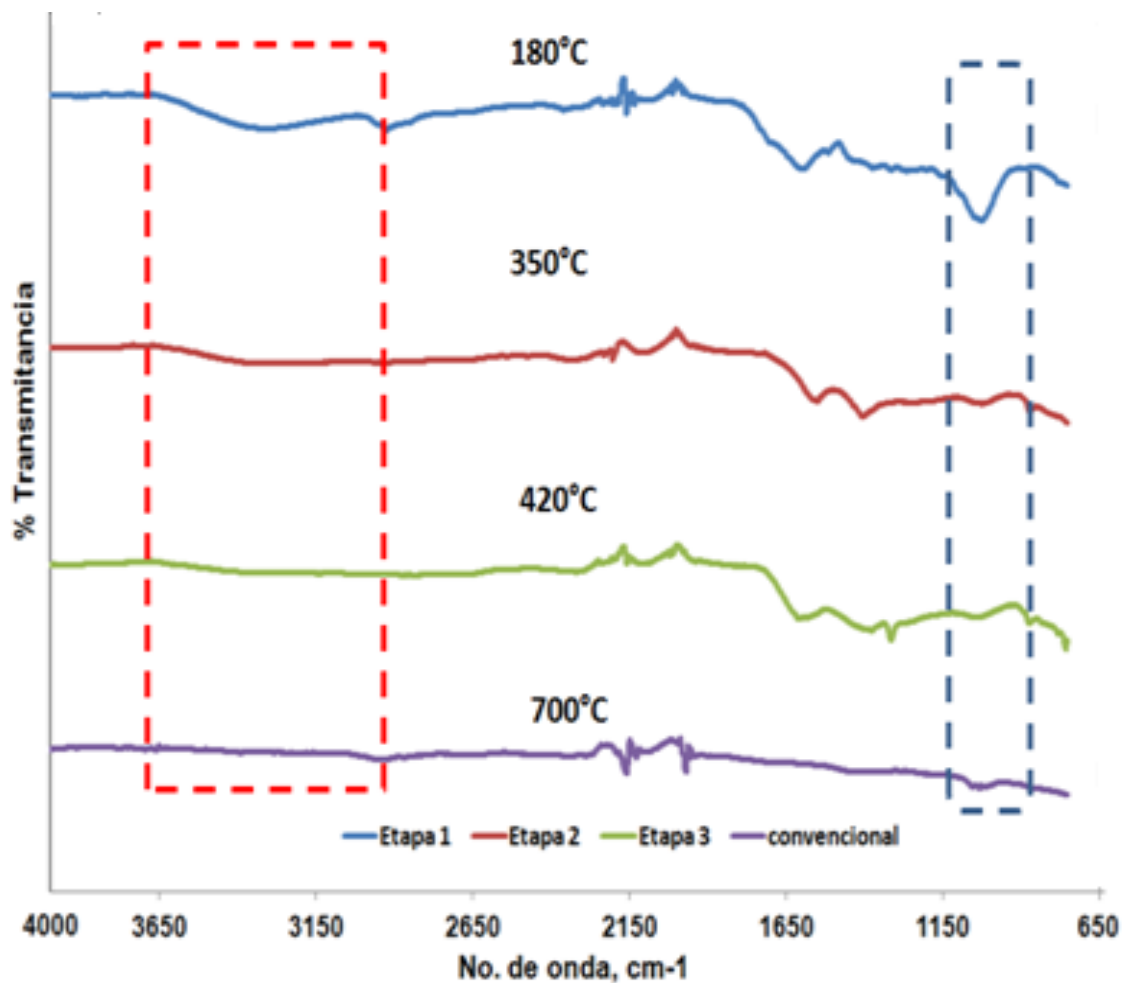


Fig. 26 Espectro de IR para el producto sólido obtenido en las diferentes etapas de tratamiento térmico de la cáscara de naranja.

En la *Figura 26* Se observa la disminución de la banda característica de los grupos hidroxilo (región 3) a medida que se incrementa la temperatura de reacción, ya que en la etapa 3 prácticamente desaparece.

La región correspondiente a 1022 cm^{-1} también se ve disminuida en el transcurso del tratamiento.

Se registran dos nuevas bandas de absorción en 1314 y 757 cm^{-1} las cuales aparecen en la etapa 3 del tratamiento y corresponden a los grupos funcionales: N anillo siringílico y n C-O (1314) y fosfatos.

A medida que se incrementa la temperatura, los grupos involucrados en la reacción de descomposición van desapareciendo. El carbón obtenido a 700°C se encuentra prácticamente sin ninguno de los grupos funcionales presentes en el resto de los materiales. La zona de absorción de 900 a 1150, solamente se encuentra presente en forma clara a la temperatura de 180°C. En la zona de absorción de 1400-1700 cm^{-1} se observa que a partir de 350°C dichos grupos funcionales participan en la reacción de descomposición, evidenciado a partir de la disminución en la señal de respuesta.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

La cáscara de naranja sin tratamiento tiene un 84% peso de material volátil base seca y la reacción pirolítica se lleva a cabo en el intervalo de 150 a 620°C evidenciando 4 zonas de descomposición correspondientes a los componentes principales: terpenos, hemicelulosa, celulosa y lignina.

La remoción de los materiales solubles genera modificaciones en la apariencia de los picos de descomposición y desplazamiento de la temperatura de pico máximo debido al efecto de mezcla entre los componentes.

El contenido de material soluble en agua representa el 3.4% peso de la cáscara de naranja original, en el cual se encuentran incluidos algunos azúcares y ácidos carboxílicos de hasta 9 carbonos además de pectina como suspensión coloidal.

El contenido de material soluble en etanol representa un 5.6% peso de la cáscara de naranja original e incluye el δ -limoneno de importancia comercial para la producción de saborizantes, aromatizantes, desinfectantes y utilizado también como refrigerante. El porcentaje de recuperación de

solubles resulta insignificante para considerar incluirla en el proceso e involucra una carga importante de energía.

En la fracción etanólica de la cáscara de naranja se encontró tolueno, α y β -pineno y δ -limoneno en mayor abundancia, cuyos puntos de ebullición están localizados entre 150 y 200°C , por lo cual la curva de descomposición pirolítica de la hemicelulosa se encuentra traslapada con la de la volatilización de los componentes mencionados.

La cáscara de naranja libre de extractos tiene un 75% de material volátil y la reacción pirolítica se lleva a cabo en el intervalo 188 a 569°C con un incremento de 10% en el carbón fijo con respecto a la cáscara de naranja sin tratamiento debido al cambio en la relación de los componentes principales derivado del pre-tratamiento.

La energía de activación aparente para la pirólisis de cáscara de naranja sin tratamiento se encuentra en un intervalo de 129-231 kJ y el intervalo de conversión en el cual la reacción de pirólisis de biomasa sin tratamiento puede ser considerada de primer orden conforme a Arrhenius es $0.11 < \alpha < 0.6$ con un factor de correlación superior a 0.95.

La pirólisis de la cáscara de naranja sin tratamiento se comporta como una reacción de multi-etapas evidenciada por las curvas de termogravimetría y corroborada por los diferentes valores de energía de activación aparente.

La pirólisis secuencial (o *stepwise*) permite separar los productos de naturaleza similar lo cual puede facilitar su mejoramiento posterior.

En la etapa 2 el bioaceite tiene solamente una fase, se hace evidente la presencia de levoglucosano como uno de los principales productos de la descomposición de celulosa y se registra la presencia de furfural, producto de la descomposición de hemicelulosa, lo que indica que se activó la reacción a la temperatura de la etapa 1 y continúa descomponiéndose en la Etapa 2.

Durante la etapa 3 se genera la mayor cantidad de productos aromáticos presentes en el aceite pirolítico, por ser la zona de descomposición de la lignina a raíz de su origen polifenólico.

La pirólisis secuencial permite realizar una separación de los productos procedentes de los componentes principales de la cáscara de naranja y el contenido de volátiles obtenido en escala banco concuerda con el esperado a escala laboratorio con una desviación estándar de 3.9.

Una proporción del 25% de la lignina se descompone en las etapas 1 y 2 evidenciada por la presencia de compuestos fenólicos en el aceite recolectado significando que la pirólisis de la lignina comprende un amplio intervalo de temperatura que inicia en 180°C y puede alcanzar hasta 800°C conforma a lo encontrado en la pirólisis a escala laboratorio.

El 65% de la lignina descompone en la etapa 3 en la cual se obtiene una gran variedad de compuestos aromáticos destacando la importancia del aprovechamiento integral de los componentes de la biomasa utilizando el proceso de pirólisis.

Los resultados derivados de esta investigación han fundamentado la generación de una patente que se encuentra en proceso, lo que corrobora la factibilidad del proceso como fuente sustentable de productos químicos.

El estudio genera las bases para su aplicación posterior involucrando el proceso de gasificación como marco comparativo y se recomienda estudiar el proceso para utilizar las corrientes de descarga de la línea como autosuministro de energía.

A partir de los resultados sería recomendable tratar diferentes tipos de biomasa para obtener los productos de la porción holocelulósica de manera sistematizada utilizando el proceso de pirólisis stepwise en función de la proporción y utilizar la fracción restante de la lignina para tratarla como una sola sin importar la fuente de generación.

Se requiere analizar en línea los gases producidos durante la reacción para que evitar que la reacción continúe después del proceso de condensación debido a que no se ha alcanzado el equilibrio por el cambio extremo de temperatura.

CAPÍTULO VI

REFERENCIAS

Acelas, N.; Ruiz, W.; López, D. Determinación de los parámetros cinéticos del pino ciprés. *Quim Nova*. 33(7):1500-1505.

Huang, Y.F.; Kuan, W.H.; Chiueh, P.T.; Lo, S.H. A sequential method to analyze the kinetics of biomass pyrolysis. *Bioresource technology*. 102 (2011):9241-9246.

Cai, J.; Alimujiang, S. Kinetic analysis of wheat Straw oxidative pyrolysis using thermogravimetric analysis: statistical description and isoconversional kinetic analysis. *Industrial and Engineering Chemical Research*. 48(2009):619-624.

Criado, J.M.; Sánchez-Jiménez, P.E.; Pérez-Marqueda, L.A. Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 92(2008):199-203.

Flynn, J. H.; Wall, A. L. **General treatment of the Thermogravimetry of polymers.** *Journal of Research of the National Bureau of Standards- A physic and chemistry*. 70A, 6 (1966), 487-523.

García-Pérez, M.; Whang, S.; Shen, J; Rhodes, M.; Li, W.; Li, Ch. Effects of temperature on the formation of lignin-derived oligomers during the fast

pyrolysis of Mallee woody biomass. *Energy and Fuels*. 22(2008):2022-2032.

García-Barneto, A.; Ariza, J.; Martín, J.E.; Conesa, J.A. Use of thermogravimetry/mass spectrometry analysis to explain the origin of volatiles produced during biomass pyrolysis. *Industrial and Engineering Chemical Research*. 48(2009):7430-7436

Li, C.; Suzuki, K. Kinetic analyses of biomass tar pyrolysis using the distributed activation energy model by TG/DTA technique. *Journal of Thermal Calorimetry*. 98(2009):261-266.

Tonbul, Y. Pyrolysis of pistachio shell as a biomass. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 91,2 (2008):641-647.

Zapata, B.; Balmaseda, J.; Fregoso-Israel, E.; Torres-García, E. Thermo-kinetics study of orange peel in air. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 98(2009):309-315.

Ramajo-Escalera, B.; Espina, A.; García, J.R.; Sosa-Arno, J.H.; Nebra, S.A. Model-free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion. *Thermochimica Acta*. 448(2006): 111-116.

Singh, B.K.; Kumari, P.; Prakash, A.; Adhikari, D. Thermal decomposition kinetics of peanut shell. *Nature and Science*. 7(2009):73-78.

Xu, R., Ferrante, L.; Briens, C.; Berutti, F. Bio-oil production by flash pyrolysis of sugarcane residues and post treatments of the aqueous phase. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 91(2011) 263-272.

Gercel, H. Bio-oil production from *Onopordum acanthium L.* by slow pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 92(2011) 233-238.

Carrier, M.; Hugo, T.; Gorgens, J.; Knoetze, H. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 90(2011) 18-26.

Sinag, A.; Uskan, B.; Gülbay, S. Detailed characterization of the pyrolytic liquids obtained by pyrolysis of sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 90 (2011) 48-52.

Haykiri-Acma, H.; Yaman, S.; Kukucbayrak, S. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. *Fuel Processing Technology*. 91(2010) 759-764.

Smets, K.; Adriaensens, P.; Reggers, G.; Schreurs, S.; Carleer, R.; Yperman, J. Flash pyrolysis of rapeseed cake: Influence of temperature on the yield and the characteristics of the pyrolysis liquid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 90 (2011) 118-125.

Cascarosa, E.; Becker, J.; Ferrante, L.; Briens, C.; Berruti, F.; Arauzo, J. Pyrolysis of meat-meal and bone-meal blends in a mechanically fluidized reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 91 (2011) 359-367.

Hernández-Montoya, V.; Mendoza-Castillo, D.I.; Bonilla-Petriciolet, A.; Montes-Morán, M.A.; Pérez-Cruz, M.A. Role of the pericarp of *Carya Illinoensis* as biosorbent and as a precursor of activated carbon for the removal of lead and acid blue 25 in aqueous solutions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 92(2011) 143-151.

Velghe, I.; Carleer, R.; Yperman, J.; Schreurs, S. Study of the pyrolysis of municipal solid waste for the production of valuable products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 92(2011) 366-375.

Lv, G.; Wu, S. Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012.

Murata, K.; Liu, Y.; Inaba, M.; Takahara, I. Catalytic fast pyrolysis of jatropha wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 94(2012) 75-82.

Andrade, M.; Parra, J.B.; Haro, M.; Mestre, A.S.; Carvalho, A.P.; Ania, C.O. Characterization of the different fractions obtained from the pyrolysis of rope industry waste. *Journal of Analytical and applied pyrolysis*. 95(2012) 31-37.

Tsai, W.T.; Liu, S.Ch.; Hsieh, C.H. Preparation and fuel properties of biochars from the pyrolysis of exhausted coffee residue. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 93(2012) 63-67.

Mahapatra, K.; Ramteke, D.S.; Paliwal, L.J. Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 95 (2012) 79-86.

Pattiya, A.; Suttibak, S. Production of bio-oil via fast pyrolysis of agricultural residues from cassava plantations in a fluidized-bed reactor with a hot vapour filtration unit. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 95(2012) 227-235.

Carrier, M.; Hardie, A.G.; Uras, U.; Görgens, J.; Knoetze, J. Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 96 (2012) 24-32.

Dorge, S.; Jeguirim, M.; Trouvé, G. Thermal degradation of Miscanthus pellets: kinetics and aerosols characterization. *Waste Biomass Valor*. 2 (2011) 149-155.

Cai, J.; Liu, R.; Sun, C. Logistic regression model for isoconversional kinetic analysis of cellulose pyrolysis. *Energy and fuels*. 22 (2008) 867-870.

Ebrahimi-Kahrizhangi, R. ; Abbasi, M.H. **Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA.** *Trans.Nonferrous Met. Soc. China* 18 (2008):217-221.

Vyazovkin, S.; Wight, C.A. **Isothermal and Nonisothermal reaction kinetics in solids: In search of ways toward consensus.** *J.Phys. Chem. A.* 101(1997):8279-8284.

Arias, S.; Prieto, M.M., Ramajo, B., Espina, A.; García, J.R. Model-free kinetics applied to vaporization of caprylic acid. *Journal of thermal analysis calorimetry.* 98 (2009): 147-462.

Gasparovic, L.; Hrablay, I.; Vojtekova, Z.; Jelenemensky, L. **Kinetic study of Pyrolysis of waste water treatment plant sludge.** *Chemical Papers.* Institute of Chemistry, Slovak Academy of Science. DOI:102478/s11696-010-0081-z

Rosas, J.M.; Bedia, J.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T. **On the preparation and characterization of chars and activated carbons from orange skin.** *Fuel Processing Technology.* 91(2010) 1345-1354.

Müller-Hagedorn, M.; Bockhorn, H. ; Krebs, L.; Müller, U. **A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 68-69 (2003) 231-249.

Kelly-Vargas K, Cerro-Lopez M, Reyna-Tellez S, Bandala ER, Sanchez-Salas JL Biosorption of heavy metals in polluted water using different waste fruit cortex. *Phys. Chem Earth.* (2011) doi:10.1016/j.pce.2011.03.006

Kamm et al. Biorefineries: industrial processes and products. Wiley VCH 2006, p. 117.

Shuttleworth, P.; Budarin, V.; Gronnow, M.; Clark, J.; Luque, R. Low temperature microwave-assisted vs conventional pyrolysis of various biomass feedstocks. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 21 (2012) 270-274.

Foust, T.D.; Aden, A.; Dutta, A.; Phillips, S. An economic and environmental comparison of a biochemical and a thermochemical lignocellulosic ethanol conversion processes. *Cellulose*. 16 (2009): 547-565.

Demirbas, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy conversion and Management*. 42 (2001): 1357-1378.

FAOSTAT. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. División Estadística. <http://faostat.fao.org>. Consultada en Agosto 2012.

INEGI. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. México. <http://www.inegi.org.mx>. Consultada en Agosto 2012.

Oberoi, H.; Vadlani, P.V.; Madl, R.; Saida, L.; Abeykoon, J.P. Ethanol Production from Orange Peels: Two-Stage Hydrolysis and Fermentation Studies Using Optimized Parameters through Experimental Design. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 58 (2010) 3422–3429.

Siles, J.A.; Martín, M.A.; Martín, A.; Raposo, F.; Borja, R. Anaerobic Digestion of Wastewater Derived from the Pressing of Orange Peel Generated in Orange Juice Production. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 55 (2007) 1905-1914.

Miranda, R., Bustos-Martínez, D., Sosa-Blanco, C., Gutiérrez, M.H., Rodríguez, M.E. **Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 86, 2 (2009):245-251.

Manthey, J. A.; Grohmann, K. Concentrations of Hesperidin and Other Orange Peel Flavonoids in Citrus Processing Byproducts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 44(1996) 811-814.

Kesterson, J. W.; Braddock, R. J. By-products and speciality products of Florida citrus. *Univ. Fla. Agric. Exp. Stn. Tech. Bull.* 1976, No. 784, 8.

Byrne, C. M., S. D. Allen, E.B. Lobkovsky y G.W. Coates. **Alternating copolymerization of limonene oxide and Carbon dioxide.** *Journal of American Chemical Society*. 126:11404-11405 (2004).

Namasivayam, C.; Muniasamy, N.; Gayatri, K.; Rani, M.; Ranganathan, K. Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresource Technology*. 57 (1996) 37-43.

Ates F., E. Pütün and A. E. Pütün. **Fast pyrolysis of sesame stalk: yields and structural analysis of bio-oil.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 71, 2 (2005) 779-790.

Bridgwater, A.V. **Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids** Bridgwater. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 51: 3–22 (1999).

Hasegawa, I.; Tabata, K.; Okuma, O.; Mae, K. **New Pretreatment Methods Combining a Hot Water Treatment and Water/Acetone Extraction for Thermo-Chemical Conversion of Biomass.** *Energy and Fuels.* 18 (2004) 755-760.

Roy, C., Labrecque, B. y B. de Caumia. **Recycling of scrap tires to oil and carbon black by vacuum pyrolysis.** *Resources, Conservation and Recycling.* 4, 3 (1990) 203-213.

Petroff & Doat. **Pyrolyse d Pyrolyse dès bois tropicaux: influence de la composition chimique dès bois sur lês produits de distillation.** *Bois et forêts dès tropiques.* 177 :51-64 (1978).

Oasmaa, A. **Norms and Standards for Pyrolysis Liquids. End-User Requirements and Specifications.** *Energy & Fuels.* 19 :2155-2163 (2005).

Levenspiel, O. **Ingeniería de las reacciones químicas.** Ediciones Repla. ISBN:9686165037. **1987.**

Fogler, H. **Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas.** 3ª. Ed. Prentice-Hall. ISBN 970-26-0079-0. 2001.

Yang, H., R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D.H Lee y D. Tee Liang. **In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin.** *Energy and Fuels.* 20: 388-393 (2006).

Wang, Q.; Xu, F.; Baizhong, S.; Bai, J.; Li, S. Study on The Kinetic Characteristics in Pyrolysis Process of Huadian Oil Shales by Isoconversional Method. International Conference on Power Engineering-2007, October 23-27, 2007, Hangzhou, China.

Ma, S.; Hilt, J.O.; Heng, S. A Kinetic analysis of the pyrolysis of some Australian Coals by Non-Isothermal Thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis.* 37 (1991) 1161-1177.

Safi, M.J.; Mishra, I.M.; Prasad, B. **Global degradation kinetics of pine needles in air.** *Thermochimica Acta.* 412(2004) 155-162.

Boluda-Aguilar, M.; López-Gómez, A. **Production of bioethanol by fermentation of lemon (Citrus limon L.) peel wastes pretreated with steam explosion.** *Industrial Crops and Products.* 41 (2013) 188– 197.

Diebold, J.P. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. NREL/SR-570-27613. 2000.