



CENTRO DE INVESTIGACION EN MATERIALES AVANZADOS

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**CARACTERIZACIÓN Y CINÉTICA DE LA PIRÓLISIS DEL BAGAZO DE
CAÑA DE AZÚCAR**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA AMBIENTAL

PRESENTA

FRANCISCO JAVIER NERI SEGURA

DIRECTOR DE TESIS: M. C. VIRGINIA H. COLLINS MARTÍNEZ

CHIHUAHUA, CHIH.

OCTUBRE 2002

INDICE GENERAL

| | |
|--|-----------|
| ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS | 4 |
| 1. INTRODUCCIÓN..... | 5 |
| 1.1 Fuentes energéticas. | 5 |
| 1.2 Recursos energéticos no renovables | 6 |
| 1.2.1 Petróleo..... | 7 |
| 1.2.2 Gas natural | 7 |
| 1.2.3 Carbón | 8 |
| 1.2.4 Energía atómica..... | 8 |
| 1.3 Recursos energéticos renovables. | 9 |
| 1.3.1 Energía solar | 9 |
| 1.3.2 Energía hidráulica..... | 10 |
| 1.3.3 Energía mareomotriz | 11 |
| 1.3.4 Energía eólica..... | 12 |
| 1.3.5 Energía geotérmica | 12 |
| 1.3.6 Energía de la biomasa..... | 13 |
| 1.4 Biomasa | 14 |
| 1.4.1 Características de la biomasa | 16 |
| 1.5 Generación de energía a partir de la biomasa | 18 |
| 1.5.1 Generación de combustibles | 18 |
| 1.5.2 Combustión directa de la biomasa | 26 |
| 1.6 Bagazo de caña de azúcar | 28 |
| 1.6.1 Caracterización fisicoquímica del bagazo de caña | 30 |
| 1.6.2- Principales componentes del bagazo de caña..... | 33 |
| 1.7 Estudios previos de devolatilización | 35 |
| 1.8 Objetivo general | 40 |
| 1.8.1 Objetivos específicos..... | 40 |
| 1.8.2 Metas | 40 |
| 2. MÉTODOS EXPERIMENTALES | 41 |
| 2.1 Caracterización fisicoquímica del bagazo de caña de azúcar. | 41 |
| 2.1.1 Análisis elemental porcentual en peso (CHNS-O) | 41 |
| 2.1.2 Determinación de la densidad del bagazo | 42 |
| 2.1.3 Determinación de la humedad..... | 42 |
| 2.1.4 Determinación de la cantidad de extraíbles | 42 |
| 2.1.5 Determinación de la cantidad de lignina..... | 43 |
| 2.1.6 Determinación de la cantidad de celulosa..... | 43 |
| 2.1.7 Determinación de la cantidad de ceniza..... | 44 |
| 2.1.8 Análisis elemental de la ceniza | 44 |
| 2.1.9 Determinación de la cantidad de materia volátil..... | 45 |
| 2.1.10 Determinación de la cantidad de carbón fijo. | 45 |
| 2.1.11 Determinación del poder calorífico | 45 |
| 2.2 Devolatilización del bagazo | 45 |
| 2.2.1 Determinación de parámetros para los estudios de devolatilización del bagazo de caña de azúcar. | 45 |
| 2.2.2 Pruebas de devolatilización..... | 46 |
| 2.2.2.1 Identificación de los compuestos mayoritarios que se encuentran en la materia volátil..... | 46 |
| 2.2.2.2 Determinación de la cinética para la generación de volátiles condensables y no condensables en la pirólisis del bagazo. | 49 |
| 2.2.2.2a Cuantificación de la masa de residuo sólido (MR) | 52 |
| 2.2.2.2b Cuantificación de la masa volátil condensable (MVC) | 52 |
| 2.2.2.2c Cálculo de la masa volátil no condensable (MVNC) | 54 |
| 2.2.2.3 Determinación de la energía de activación para la devolatilización del bagazo | 54 |

| | |
|--|-----------|
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 56 |
| 3.1 Caracterización fisicoquímica del bagazo..... | 56 |
| 3.2 Determinación de los parámetros de operación de la devolatilización | 56 |
| 3.3 Identificación de los compuestos mayoritarios de la materia volátil..... | 60 |
| 3.4 Determinación de la proporción de los productos de la pirólisis del bagazo..... | 60 |
| 3.5 Cinética de la pirólisis del bagazo de caña de azúcar. | 61 |
| 3.6 Discusión de resultados..... | 63 |
| | |
| 4. CONCLUSIONES..... | 68 |
| | |
| 5. TRABAJO FUTURO | 69 |
| | |
| 6. ABREVIATURAS | 70 |
| | |
| 7. REFERENCIAS..... | 71 |

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURAS

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 1 | Fuentes de energía | 6 |
| Figura 2 | Tipos de biomasa más comunes de las cuales se genera energía | 15 |
| Figura 3 | Producción de energía a partir de biomasa | 19 |
| Figura 4 | Estructura de la celulosa | 33 |
| Figura 5 | Sistema diseñado para el estudio de la devolatilización del bagazo | 46 |
| Figura 6 | Sistema de recolección de volátiles condensables | 51 |
| Figura 7 | Determinación de tamaño de partícula | 55 |
| Figura 8 | Determinación de rampa de calentamiento | 57 |
| Figura 9 a | Efecto del tiempo de residencia por isoterma (de 200-350 °C) | 58 |
| Figura 9 b | Efecto del tiempo de residencia por isoterma (de 350-550 °C) | 58 |
| Figura 10 | Determinación de k de la ecuación (12) para la generación de MV en la pirólisis del bagazo | 60 |
| Figura 11 | Pirólisis del bagazo de caña. Determinación de (a) k_{MVNC} y (b) k_{MVC} a 300 °C | 61 |
| Figura 12 | Determinación de la E/R de la ecuación (18) para la formación de MV | 62 |

TABLAS

| | | |
|-----------|--|----|
| Tabla 1. | Parámetros de funcionamiento y productos de un digestor | 22 |
| Tabla 2. | Contenido de humedad en el bagazo recién procesado. | 30 |
| Tabla 3. | Constituyentes estructurales del bagazo de caña de azúcar. | 30 |
| Tabla 4. | Análisis elemental del bagazo de caña de azúcar. | 31 |
| Tabla 5. | Análisis proximal del bagazo de caña de azúcar. | 31 |
| Tabla 6. | Análisis de la ceniza obtenida del bagazo de caña de azúcar. | 32 |
| Tabla 7. | Resultados de la caracterización fisicoquímica de bagazo | 56 |
| Tabla 8. | Compuestos identificados en la materia volátil condensable la pirólisis del bagazo de caña de azúcar | 59 |
| Tabla 9. | Datos de la fracción sólida, volátil condensable y no condensable | 60 |
| Tabla 10. | Valores de k_{MV} , k_{MVNC} y k_{MVC} a diferentes temperaturas en la pirólisis del bagazo | 61 |
| Tabla 11. | Energías de activación de la formación de MV, MVNC y MVC durante la pirólisis del bagazo de caña | 62 |
| Tabla 12. | Comparación de la cuantificación de la fracción sólida de la fracción MVNC y MVC | 64 |

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día la civilización moderna basa su desarrollo en el consumo de energía, la cual actualmente se obtiene en su mayoría de la explotación de los recursos fósiles (petróleo, gas natural y carbón). Desde el siglo pasado y hasta nuestros días el grado de desarrollo se incrementa exponencialmente conllevando a un excesivo consumo de energía que alcanza niveles de explotación indiscriminada de los recursos naturales y que amenaza seriamente al medio ambiente: efecto invernadero, destrucción de la capa de ozono, contaminación, etc. Por otro lado, al ser los recursos fósiles de naturaleza no renovable, se presenta un grave problema en el suministro energético a mediano y largo plazo. ¿Cuál será la fuente principal luego de 50 ó 60 años, cuando las reservas petroleras se agoten? Y ¿cuál será la tendencia en el incremento de los precios de estos combustibles durante su tiempo de agotamiento progresivo?

La problemática actual radica en que ante un crecimiento explosivo de la población que incide en un crecimiento económico y de la demanda energética, las medidas de protección ambiental deben también incrementarse, con el fin de mantener un adecuado equilibrio entre desarrollo y medio ambiente. El sector energético, sin embargo, no es el único que contribuye al incremento de los problemas ambientales en el mundo, no obstante interviene en la mayoría de dichos problemas: contaminación atmosférica, del agua, del suelo, erosión, etc.

Desde el punto de vista energético, afortunadamente existen diversas alternativas para dirigirse a un desarrollo que respete el entorno presente y futuro (desarrollo sustentable). Las fuentes de energía no convencionales, alternativas o de recursos renovables son a mediano y largo plazo las de mayor protección y potencial. Aparte de la energía hidráulica proveniente de los ríos que es la única aplicada a gran escala, el resto de fuentes como la energía solar directa (térmica y fotovoltaica), la biomasa, el viento, la geotérmica, los océanos, etc., son recursos renovables que, en términos generales el nivel de explotación actual es aún muy bajo.

1.1 Fuentes energéticas.

Las fuentes de energía se clasifican normalmente atendiendo al carácter de que se agoten al paso del tiempo o de que sean prácticamente inagotables. La generación de energía

actualmente es a partir de la explotación de fuentes renovables y no renovables y en la figura 1 se mencionan algunos ejemplos de fuentes de energía.

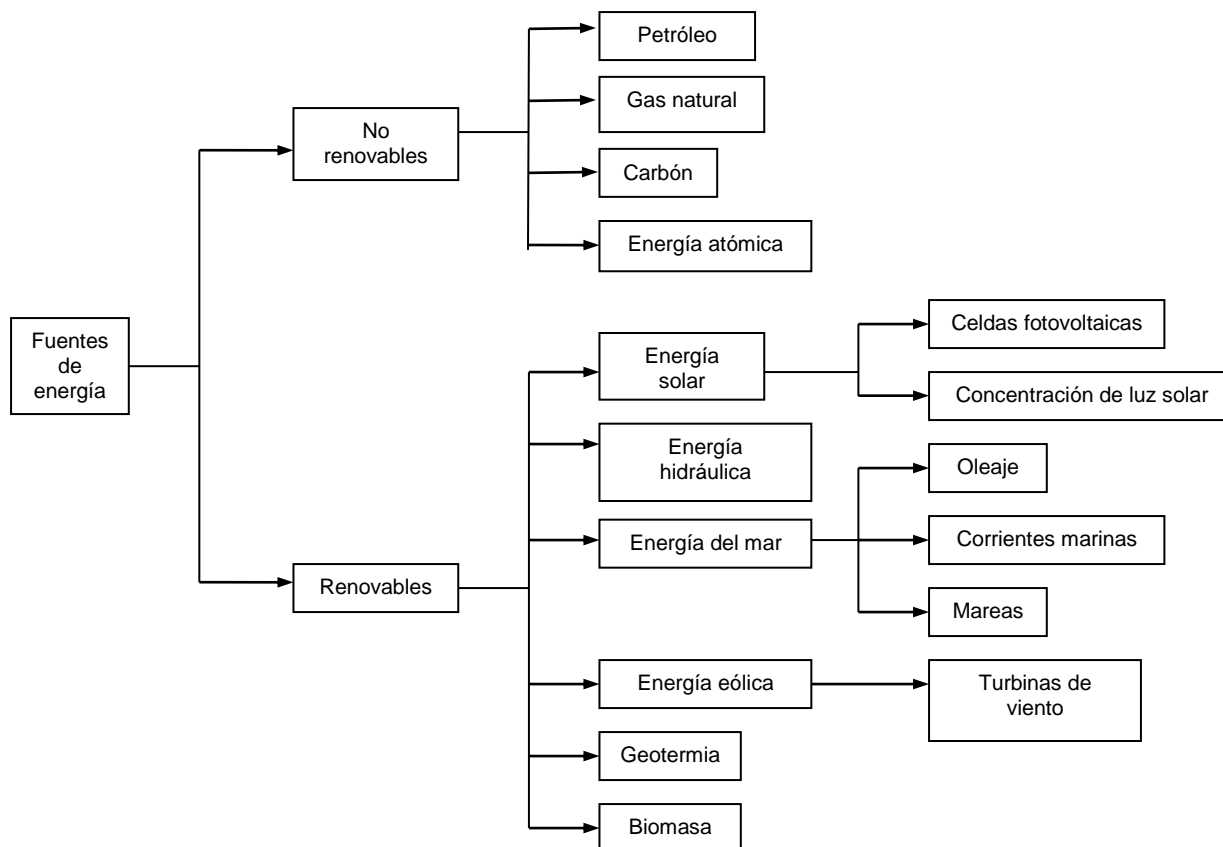


Figura 1. Fuentes de energía

1.2 Recursos energéticos no renovables

Las energías no renovables son aquellas que una vez extraídas de su fuente natural, no pueden regenerarse de forma natural en una escala de tiempo humana. El petróleo, el carbón y el gas natural han sostenido la mayor parte del crecimiento económico mundial, sin embargo su empleo también es responsable de gran parte de la degradación ambiental en el planeta. Se pensó que la energía nuclear iba a proporcionar gran parte de la energía requerida por el hombre, sin embargo, los problemas que conlleva esta tecnología han ocasionado que por lo pronto, a corto y mediano plazo se sigan utilizando los combustibles fósiles como proveedores de energía [Tyler, 1994].

1.2.1 Petróleo

El petróleo crudo es un líquido espeso que contiene principalmente hidrocarburos y pequeñas cantidades de compuestos con oxígeno, azufre y nitrógeno. Una vez extraído del suelo, la mayor parte del crudo se manda a la refinería, en donde se destila para separar sus distintas fracciones que tendrán un posterior uso [Tyler, 1994; Postigo, 1975].

Ventajas y desventajas del petróleo

El petróleo y sus derivados tienen un alto rendimiento de energía útil y además el petróleo se puede transportar con facilidad. Sin embargo presenta algunas desventajas: las reservas mundiales se pueden agotar en un período de 40 u 80 años. Además, su combustión emite dióxido de carbono gaseoso que puede alterar el clima del planeta (por el efecto invernadero), también emite dióxido de azufre, monóxido de carbono y dióxido de nitrógeno, que dañan a seres vivos terrestres y acuáticos, los derrames y los desechos originados en la extracción del petróleo, contaminan el agua marina y subterránea [Tyler, 1994].

1.2.2 Gas natural

Son depósitos subterráneos de gases compuestos por 50 a 90 % en peso de gas metano (CH_4) y por pequeñas cantidades de compuestos de hidrocarburos más pesados, como propano (C_3H_8) y butano (C_4H_{10}) [Tyler, 1994; Postigo, 1975]. En la naturaleza, el gas natural se encuentra por encima del petróleo en la mayor parte de los yacimientos petrolíferos (porque en ocasiones no es así), por lo que en las excavaciones al advertir la presencia de este gas es un claro indicio de que el petróleo está muy cerca. El metano es 25 veces más eficaz por molécula que el dióxido de carbono en cuanto a calentamiento global se refiere [Tyler, 1994]. En la extracción de gas natural, se licuan el propano y el butano para formar gas licuado de petróleo (gas LP) y así separarlo del metano [Tyler, 1994].

Ventajas y desventajas del gas natural

El gas natural al quemarlo produce menor cantidad de óxidos de nitrógeno (NO_x) y dióxido de carbono (CO_2) que la generada por otros combustibles fósiles pero, el problema se presenta en el cuidado de su manejo para evitar explosiones.

1.2.3 Carbón

Este mineral es una mezcla compleja de compuestos orgánicos, con 30 a 98 % de contenido de carbón en peso y cantidades variables de agua, nitrógeno y azufre. Existen tres tipos de carbón: lignito, hulla y antracita. Se quema en calderas para producir vapor y generar energía, también se utiliza para fabricar acero y es el combustible fósil más abundante en el mundo [Tyler, 1994]. Además de usarse en forma sólida, el carbón se puede convertir a combustibles gaseosos o líquidos, llamados sintéticos. La gasificación del carbón es la conversión de carbón sólido a gas natural sintético (GNS). La licuefacción del carbón es la conversión de este a compuestos líquidos como metanol o gasolina sintética [Tyler, 1994; Postigo, 1975].

Ventajas y desventajas del carbón

Tiene un alto rendimiento neto de energía útil y es el modo más barato de producir calor de alta temperatura para procesos industriales y la generación de energía. [Tyler, 1994]. Sin dispositivos para el control de la contaminación, la quema del carbón produce mayor cantidad de óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), polvo y cenizas, que los otros combustibles fósiles [Baldwin, 1992].

1.2.4 Energía atómica

La energía atómica o nuclear es aquella que se libera como resultado de una reacción nuclear. Se pueden obtener por el proceso de fisión (división de núcleos atómicos pesados) o bien por fusión (unión de núcleos atómicos muy livianos). En las reacciones nucleares se libera una gran cantidad de energía debido a que parte de la masa de las partículas involucradas en el proceso, se transforman directamente en energía. La energía de fisión es la utilizada en las centrales nucleares, en las cuales se inicia, mantiene y controla la reacción nuclear en cadena.

Ventajas y desventajas de la energía atómica

Tiene muchas ventajas. Las plantas nucleares no emiten partículas, dióxido de carbono, óxidos de azufre, ni óxidos de nitrógeno a la atmósfera. La contaminación de agua y la perturbación del terreno son de bajos a moderados si el ciclo nuclear completo trabaja en forma normal. Los múltiples sistemas de seguridad disminuyen mucho la probabilidad de un accidente [Tyler, 1994]. Sin embargo, también tiene desventajas, los costos de construcción y operación

son altos y a la alza, además se generan desechos radioactivos de larga vida, con el problema que esto representa de encontrar un lugar para confinarlos [Tyler, 1994].

1.3 Recursos energéticos renovables.

Las energías renovables son aquellas que se regeneran mediante procesos naturales, de manera que aunque sean utilizadas pueden seguir existiendo siempre que no se sobrepase su capacidad de regeneración. Los recursos energéticos como la energía solar, viento, corrientes de agua, calor proveniente del interior de la tierra y biomasa son en gran parte desaprovechados o aprovechados de manera parcial para la generación de energía [Tyler, 1994]. La figura 1 muestra algunos recursos energéticos renovables, de los que dispone el ser humano para sustentar su desarrollo industrial y económico en base a tecnologías aplicables a fuentes renovables de energía.

1.3.1 Energía solar

La energía solar es la energía radiante producida en el sol como resultado de radiaciones nucleares de fusión que llegan a la tierra en forma de cuantos de energía (fotones) que interactúan en la atmósfera y la superficie terrestre. La radiación solar constituye la principal fuente de energía renovable a nuestro alcance sin embargo, se distribuye de manera desigual sobre la superficie terrestre, ocasionando que sea más intensa para algunas regiones, por lo que los rendimientos más elevados se presentan en las zonas más soleadas, nuestro país goza de una insolación muy significativa, lo cual se debe aprovechar con muchas ventajas para la producción de energía. Actualmente se emplean dos tecnologías para la producción de energía: concentración y celdas fotovoltaicas.

Concentración de la energía solar

Existen tres formas de concentrar la energía solar [Rayner, 1999 b]:

Técnica del plano parabólico.

Técnica del plato parabólico.

Torre concentradora de energía solar.

Todas funcionan de igual manera, concentrando la luz en un punto, en donde es calentado un líquido (aceite, agua o salmuera) hasta la formación de vapor que a su vez mueve una turbina generadora produciendo energía [Rayner, 1999 b].

Celdas fotovoltaicas.

La energía solar puede transformarse directamente en energía eléctrica por medio de celdas fotovoltaicas. Casi todas las celdas solares se componen de capas de silicio purificado, se le agregan trazas de otras sustancias como arseniuro de galio, o sulfuro de cadmio de modo que el semiconductor resultante emita electrones y produzca un pequeño flujo de los mismos cuando los rayos solares incidan sobre él [Baldwin, *et al*, 1992; Tyler, 1994; Carr, 1999].

Ventajas y desventajas de la energía solar.

Las celdas solares son confiables y silenciosas, no tienen partes móviles y duran 30 años o más si se les recubre con vidrio o plástico. No producen dióxido de carbono durante su uso. Sin embargo también presentan inconvenientes, los costos actuales para su instalación son elevados y dependen totalmente de la naturaleza y de condiciones ambientales para su funcionamiento [Tyler, 1994; Baldwin *et al*, 1992].

1.3.2 Energía hidráulica

El agua es acumulada y adquiere energía potencial; se deja fluir de un nivel superior a otro muy bajo, adquiriendo el agua energía cinética, impulsando turbinas y generando energía a partir del movimiento de agua. A la energía desarrollada por el agua al caer se le conoce como energía hidráulica. Los tres tipos de turbina que más se utilizan son: rueda pelton, kaplan y de francis. La generación de energía depende de 2 factores principales: la caída de agua y la cantidad de flujo y se pueden construir tanto para producir a gran escala como para la producción a pequeña escala [O'Mara, 1999 a; Tyler, 1994; Postigo, 1975].

Ventajas y desventajas de las hidroeléctricas

La hidroenergía a gran escala tiene una producción energética neta de moderada a elevada y costos de operación y mantenimiento bajos. No producen dióxido de carbono u otros contaminantes. Tienen una vida útil, de dos a diez veces la vida de plantas térmicas nucleares y de carbón. Ayudan a controlar inundaciones y proporcionan un fluido regulado de agua de riego

en áreas situadas corriente abajo de la presa, sin embargo, los costos de construcción para nuevos sistemas a gran escala son elevados [Tyler, 1994; Postigo, 1975].

1.3.3 Energía mareomotriz

Debido a las acciones conjuntas del sol y la luna, se producen alteraciones tales como las corrientes marinas, las mareas, las ondas y las olas sobre la superficie del mar, siendo las mareas y las olas las de más potencial para generar energía. Sin embargo, también se presenta el calentamiento de la superficie del mar por la acción del sol, a diferencia del fondo marino que permanece frío, dándose una diferencia de temperatura aprovechable para la generación de energía mediante la técnica llamada conversión de la energía térmica del océano [Jennings, 1999 a; Postigo, 1975; Tyler, 1994].

Energía de las mareas

Las mareas se refieren a las variaciones sufridas por el nivel del mar ya que dos veces al día, un gran volumen de agua fluye hacia adentro y hacia fuera de bahías debido a las mareas altas y bajas, que son producidas por la atracción del sol y de la luna. Se puede aprovechar esta entrada y salida de agua en las bahías para la generación de energía [Postigo, 1975; Tyler, 1994].

Energía del oleaje

Las olas se forman por la acción del viento, pudiendo aprovecharlas para la generación de energía [Jennings, 1999 b].

Conversión de la energía térmica del océano

Utiliza la diferencia de temperatura entre la superficie tibia del mar y el agua fría de las profundidades del océano para generar energía. Esta diferencia de temperatura debe ser muy grande (se busca que haya 20 °C de diferencia al menos), por lo que las plantas generadoras de energía se deben de instalar en las regiones ecuatoriales y tropicales [Jennings, 1999 a; Postigo, 1975].

Ventajas de la energía mareomotriz.

La energía mareomotriz no contamina y es silenciosa. La materia prima es de bajo costo y está disponible en cualquier época de año y en cualquier clima.

Desventajas de la energía mareomotriz.

El impacto visual y estructural sobre el paisaje entero. Tiene una gran dependencia de la amplitud de las mareas. Afecta negativamente a la ecología del lugar y es de potencia limitada.

1.3.4 Energía eólica

El viento se ha utilizado para bombear agua, moler grano y se conocen otras necesidades mecánicas que han sido satisfechas con el viento [Baldwin and et. al, 1992]. Es una forma indirecta de la energía solar ya que entre el 1 – 2 % de la radiación solar que llega a la tierra se convierte en energía eólica. Una parte de la energía solar es absorbida por el aire, pero la mayor parte es absorbida por la tierra y después transferida al aire por convección, por lo que, los vientos son el resultado de un desigual calentamiento de las diferentes regiones de la superficie de la tierra [O'Mara, 1999 b, Tyler, 1994].

Ventajas de la energía eólica.

El viento es una fuente de energía ilimitada en los sitios favorables. Estos sistemas no emiten dióxido de carbono u otros contaminantes del aire durante su operación. No necesitan de agua para enfriamiento. Su manufactura y uso causan poca contaminación del agua. La energía generada puede almacenarse en baterías o usada directamente.

Desventajas de la energía eólica.

La máxima eficiencia teórica de los generadores de viento es de 59 %, pero en la práctica la eficiencia es menor y el mejor diseño tiene una eficiencia del 35 - 45 %. No se asegura un suministro regular o constante dadas las variaciones en la velocidad del viento.

1.3.5 Energía geotérmica

Es la energía calorífica que se origina en el interior de la tierra, calentando el agua subterránea que tiende a salir a la superficie en forma de vapor o de agua caliente. Esto se puede utilizar como fuente de energía térmica, por lo que el recurso a explotar es extenso sin embargo, la energía geotérmica se concentra en regiones que son por lo general áreas de terremotos y de actividad volcánica. Estos recursos también se utilizan en aplicaciones directas del calor en la calefacción de espacios y en procesos industriales [Baldwin *et al*, 1992; Fletcher *et al*, 1999; Tyler, 1994].

Ventajas y desventajas de la energía geotérmica

La energía geotérmica es abundante, segura y utilizada correctamente, es una fuente inagotable de energía [Fletcher *et al*, 1999]. Produce agentes contaminantes, principalmente el dióxido de carbono (CO₂), el ácido sulfhídrico (H₂S), el dióxido de azufre (SO₂) y el metano (CH₄) compuestos gaseosos no condensables [Fletcher *et al*, 1999; Baldwin *et al*, 1992; Tyler, 1994]. El líquido geotérmico condensado contiene metales pesados (mercurio y boro), sodio, cloruros y a veces carbonatos de potasio. Puede haber contaminación en el agua subterránea por la salinidad (y algunos tóxicos) de fluidos geotérmicos y la generación de excedentes líquidos de alta temperatura conteniendo metales y sólidos disueltos [Baldwin *et al*, 1992; Fletcher *et al*, 1999; Tyler, 1994]. Los controles de emisión y las técnicas modernas de reinyección de los líquidos geotérmicos condensados han reducido estos impactos a un mínimo teniendo un impacto positivo neto en el ambiente [Fletcher *et al*, 1999].

1.3.6 Energía de la biomasa.

La biomasa (palabra derivada de masa biológica) es considerada como toda la materia orgánica renovable de origen vegetal o animal incluyendo los materiales procedentes de su transformación natural o artificial. Las fuentes de la biomasa se clasifican de la siguiente forma:

Biomasa natural: es la que se produce sin la intervención humana.

Biomasa residual: es la que se genera en cualquier actividad humana, principalmente en los procesos agrícolas, ganaderos y los del propio hombre.

Biomasa producida: es la cultivada con el propósito de obtener biomasa transformable en combustible.

Una buena parte de la energía solar es absorbida por las plantas por medio de la fotosíntesis para el crecimiento de la materia orgánica, esta energía absorbida es almacenada por la biomasa en forma de energía química. La cadena alimenticia hace que parte de esta biomasa vegetal se transforme en biomasa animal.

La biomasa es el recurso natural máspreciado y versátil de la tierra: provee comida, energía, materiales para construcción, papel, telas y tejidos, medicinas y sustancias químicas. La biomasa es utilizada para proporcionar energía desde que el hombre descubrió el fuego y sus fuentes son diversas, tales como los residuos agrícolas (bagazo de la caña de azúcar, fibra del maíz, cáscaras de arroz, de café, de nuez y otros), los residuos de la industria maderera

(aserrín, astillas y corteza, entre otros), el papel y los desechos de los jardines urbanos (restos de los árboles de rápido crecimiento como los álamos y sauces, además también se cuenta como fuentes de biomasa a los desechos animales (estiércol) [Werther *et al*, 2000; Rayner, 1999 (a); FAE, 1998; Dobson, 1993].

La biomasa se considera como uno de los recursos renovables dominantes del futuro a niveles pequeño y grande. Provee entre el 14 y 15 % de la energía primaria para consumo mundial y el 38% de la energía primaria en los países subdesarrollados [Werther *et al*, 2000; Bain *et al*, 1998; Dobson, 1993; Tyler, 1994]. Sin embargo, se usa tan ineficazmente que solamente entre 5 a 15 % de su energía útil es aprovechada [FAE, 1998; Werther *et al*, 2000]. La energía de la biomasa puede ser utilizada en forma limpia y sustentable [Bain *et al*, 1998]. La energía neta disponible en diferentes tipos de biomasa es del rango aproximado de 5000 KJ/Kg hasta 20 000 KJ/Kg [FAE, 1998; Rayner, 1999 a; Tyler, 1994; Liang *et al*, 2000].

La densidad de energía para la biomasa es más baja que para el carbón, sin embargo la biomasa posee atributos químicos que benefician al medio ambiente, haciéndola superior en muchos aspectos que al carbón [Bain *et al* , 1998; FAE, 1998; Tyler, 1994].

1.4 Biomasa

La biomasa por su origen presenta una gran diversidad de características que la hacen muy diferente una de otra. En la figura 2 se presentan los diferentes tipos de biomasa:

Residuos agrícolas.

Grandes cantidades de estos residuos son generados anualmente alrededor del mundo, pero estos residuos son mal aprovechados o simplemente no se les utiliza, por mencionar algunos ejemplos de estos, se encuentra el bagazo de caña, la paja de cereales, la cascarilla de arroz, la cáscara de coco y de cacahuate, etc., estos residuos pueden ser aprovechados para generar energía y calor, también son fuentes de combustible líquido, por ejemplo el etanol y el biodiesel [Rayner, 1999 a].

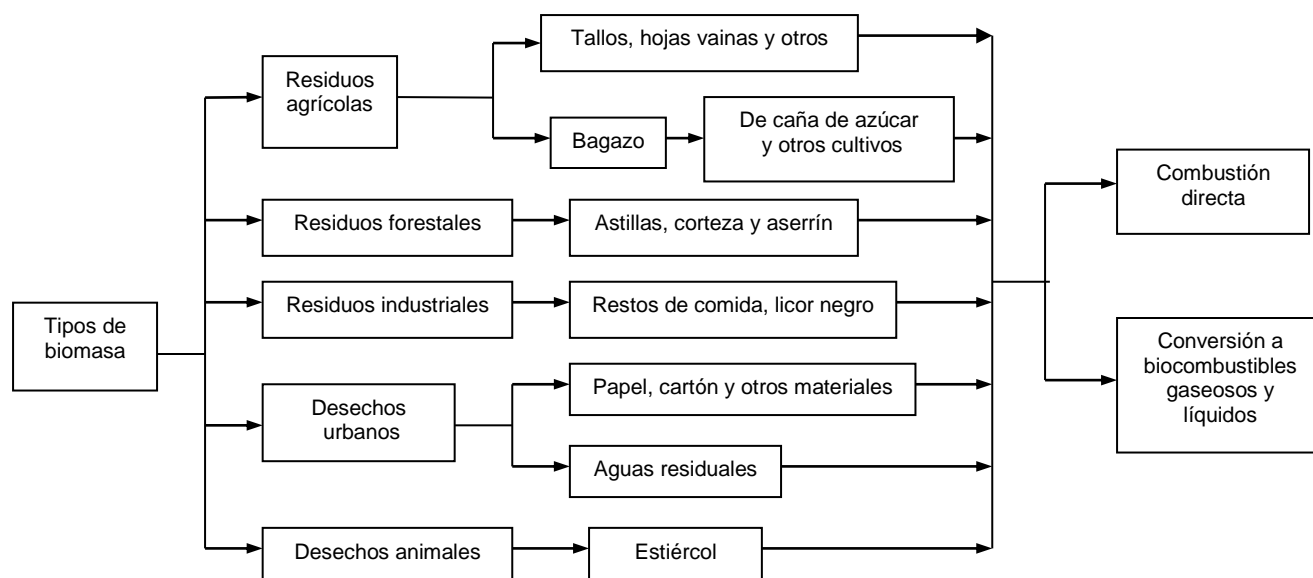


Figura 2. Tipos de biomasa más comunes de las cuales se genera energía.

Residuos forestales.

Los residuos forestales son generados por operaciones tales como la limpieza de montes y el procesamiento de la madera, que generan grandes volúmenes de residuos como aserrín, restos de corteza y trozos pequeños de madera rechazados, entre otros, los cuales se pueden quemar para la generación de vapor, calor o para producir carbón de leña [Rayner, 1999 a].

Residuos industriales.

De la industria en general se obtienen una gran variedad de residuos, los cuales pueden ser destinados a la generación de algún tipo de energía por ejemplo, la industria de la comida genera una serie de productos y subproductos que incluyen a las cáscaras y rechazos de muchas frutas y vegetales o la comida que ya no tiene la calidad para su consumo y que por medio de la digestión anaerobia pueden ser aprovechadas [Rayner, 1999 a].

Desechos sólidos municipales.

Es la basura recolectada de los hogares familiares y su composición por lo regular es de 46 % materia orgánica, 24 % papel, 26 % plástico, vidrio y metal y 4 % de otros. Estos residuos pueden ser convertidos en energía por medio de la combustión directa o por medio de la digestión anaerobia en un relleno sanitario [Rayner, 1999 a].

Desechos animales.

Las más comunes fuentes de energía son el estiércol de puercos, pollos, vacas y caballos, los cuales tienen gran potencial para la generación de energía por medio de la digestión anaerobia produciendo biogás que puede ser usado como un combustible en los motores de combustión interna para generar energía o por medio de la combustión directa generando calor o simplemente pueden ser utilizados para fertilizar las tierras de cultivo [Bain *et al*, 1998; Rayner, 1999 a].

Aguas residuales.

La energía procedente de este residuo puede ser obtenida mediante la digestión anaerobia para la producción de biogás. Los lodos obtenidos durante el tratamiento de limpieza de las aguas residuales pueden ser incinerados bajo una atmósfera de pirólisis para producir biogás y bioaceite [Rayner, 1999 a; Werther *et al*, 1999].

Puesto que el presente trabajo es acerca del bagazo, el cual es un residuo agrícola de aquí en adelante cuando se mencione biomasa se referirá específicamente a biomasa vegetal.

1.4.1 Características de la biomasa

La composición química de la biomasa varía por cada especie, pero las plantas verdes por lo regular contienen 25 % de lignina y 75 % de carbohidratos o azúcares. Estos carbohidratos están constituidos de una gran cantidad de moléculas de azúcar conectadas en cadenas o polímeros largos [Casey, 1991].

Dos grandes categorías de carbohidratos presentes en la composición de la biomasa son la celulosa y hemicelulosa formando ambas la holocelulosa. La lignina consiste de moléculas sin azúcar. La naturaleza utiliza la celulosa para construir las fibras que dan a una planta su fuerza y la lignina actúa como un pegamento que mantiene unidas a las fibras de la celulosa [Casey, 1991].

La biomasa al originarse de vegetales por lo general, contiene humedad, material inorgánico y componentes orgánicos. Los componentes orgánicos e inorgánicos pueden variar de acuerdo al lugar de donde es originaria la planta [Shafizadeh, 1981].

Contenido de humedad

La madera y residuos madereros pueden contener desde 30 a 60 % de humedad antes de secar y desciende hasta un 20% en promedio después de secarse con aire caliente, mientras que en el bagazo la humedad varía entre 40 y 60 % de humedad antes de secarlo con aire caliente o al aire libre, la paja de trigo tiene de 8 a 20 % y el abono animal tiene un 75 % de humedad [Werther *et al*, 2000; Shafizadeh, 1981; FAE, 1998].

Contenido de inorgánicos.

La proporción de minerales presentes varía sustancialmente de acuerdo a la especie, situación geográfica y por las técnicas empleadas en la recolección de las cosechas [Shafizadeh, 1981; Werther *et al*, 2000; Dobson, 1993]. El contenido de ceniza en la biomasa es mucho menor que en el carbón ya que la ceniza de la biomasa está generalmente libre de metales tóxicos y de otros contaminantes por lo que se puede utilizar como fertilizante [FAE, 1998; Dobson, 1993].

Para el bagazo de caña la ceniza varía desde un 1.6 hasta 9.7 % en peso, mientras que para la cáscara de arroz tiene un rango entre 18 y 25 %. Por lo general, los residuos agrícolas tienen un rango aceptable de ceniza para su uso como combustibles ya que no se requieren sistemas que separen la ceniza de sus emisiones generadas en su combustión. Los contenidos de azufre y nitrógeno son bajos en comparación con los combustibles fósiles, esto asegura que las emisiones de estos elementos a la atmósfera sean nulas o poco significativas [Werther *et al*, 2000; Liang *et al*, 2000].

Contenido de orgánicos

La celulosa se presenta entre un 25 a 40 %, la hemicelulosa existe de 25 a 50 % y la lignina va de un 10 a 30 % siendo los principales componentes orgánicos de la biomasa [Shafizadeh, 1981, Cargnelutti, 1994]. Sobre esta matriz de tres componentes se deposita una mezcla de compuestos de bajo peso molecular llamados extraíbles [Casey, 1991]. Los extraíbles son componentes que se hallan en los vegetales, pero no forman parte de los elementos estructurales del vegetal. Los extraíbles pueden ser removidos de la biomasa con solventes tales como éter, alcohol y agua. Entre los extraíbles se pueden mencionar a las ceras, grasas, resinas, taninos, gomas, almidón y pigmentos [Morrison & Boyd, 1976].

Densidad de masa

Los residuos agrícolas tienen bajas densidades de masa, por ejemplo, la densidad de la paja está entre 50 y 120 Kg/m³ y la cáscara de arroz tiene 122 Kg/m³ de densidad. Estos valores son bajos comparándolos con las densidades de masa de los diferentes tipos de carbón, los cuales tienen un rango de 560 – 600 Kg/m³ para lignito y entre 800 y 900 Kg/m³ para la hulla (carbón bituminoso). Las bajas densidades de los residuos agrícolas complican su procesamiento, transportación, almacenamiento y quemado [Werther *et al*, 2000].

Materia volátil

Comparándolos con el carbón, los residuos agrícolas se caracterizan por un alto contenido de materia volátil, el cual va desde un 30 hasta un 80 % en peso [Werther *et al*, 2000; Liang *et al* 2000]. Lo que hace que su combustión sea rápida y difícil de controlar, pero si se realiza de forma adecuada, se logra una combustión muy eficiente y una baja emisión de CO e hidrocarburos [Werther *et al*, 2000].

1.5 Generación de energía a partir de la biomasa

Desde hace mucho tiempo el hombre aprendió a generar energía a partir de diferentes tipos de biomasa (particularmente de la madera seca) mediante su combustión directa. Sin embargo con el paso de tiempo descubrió otras formas de convertir la biomasa en energía, las cuales se basan en la generación de combustibles. Para la producción de energía, la biomasa puede seguir cualquiera de los procesos que se presentan en la figura 3.

1.5.1 Generación de combustibles

La generación de combustibles se realiza por medio de las siguientes técnicas:

Fermentación

La fermentación es un proceso biológico en el cual se degradan moléculas orgánicas complejas como los azúcares de la biomasa vegetal con la ayuda de microorganismos (moho, bacterias o levaduras).

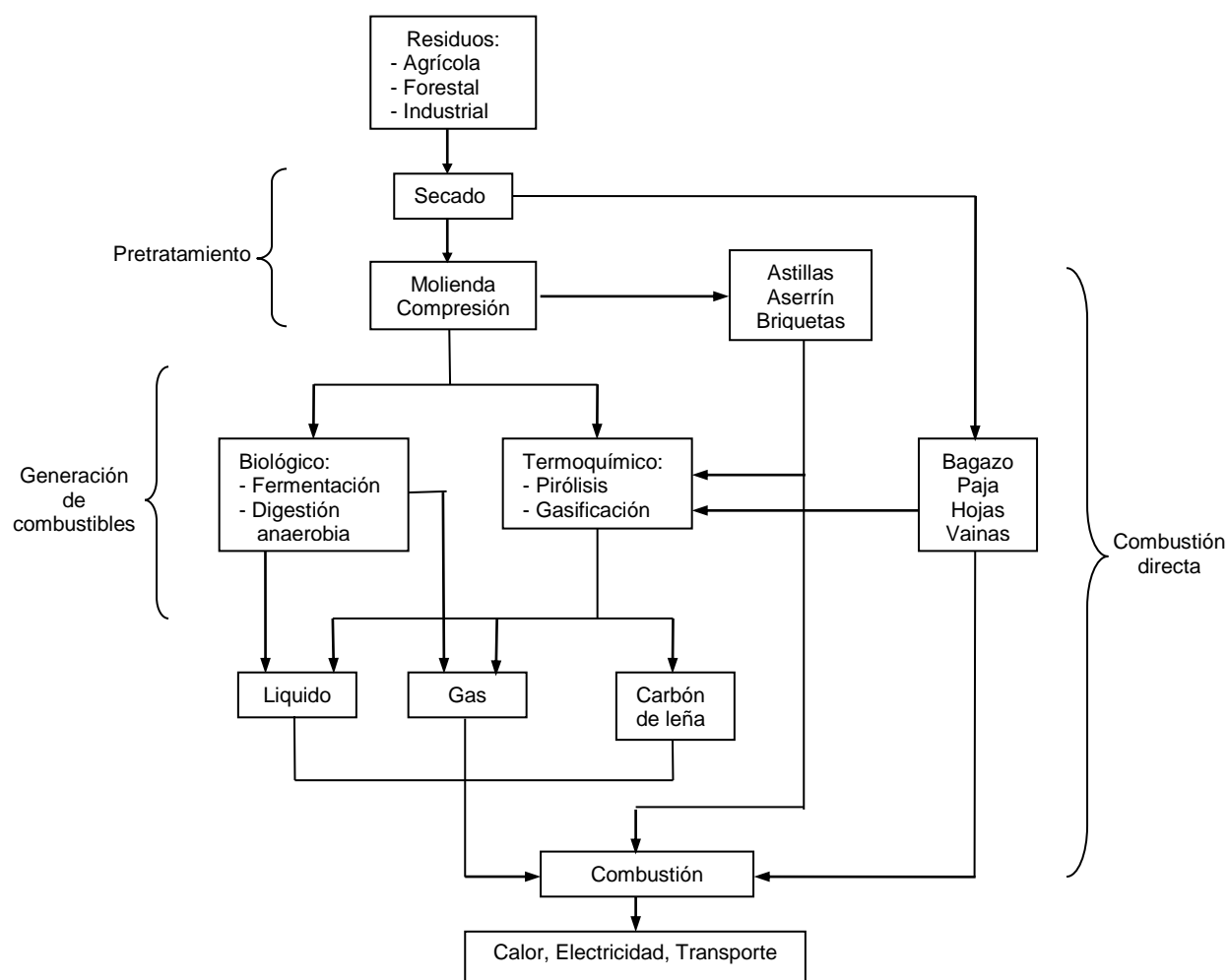
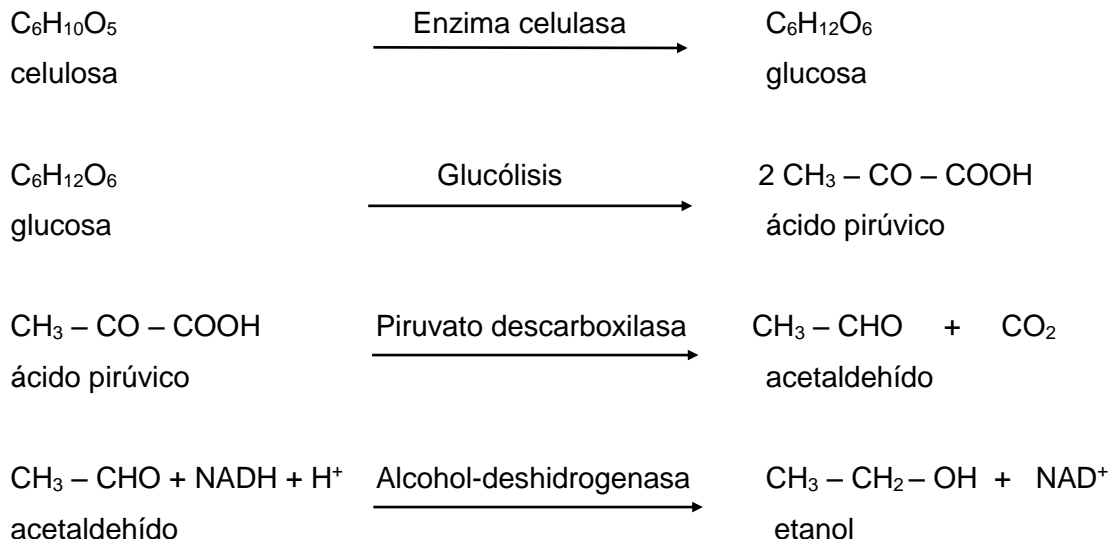


Figura 3. Producción de energía a partir de biomasa.

La fermentación se lleva a cabo por medio de ciertas enzimas (que son catalizadores químicos complejos específicos producidos por células vivas) que generan la descomposición de azúcares, almidones y bajo ciertas condiciones, también de celulosa [Dickson, 1997].

El producto que se genera en mayor proporción de la fermentación de la biomasa es el etanol (C_2H_5OH), siguiéndole el metanol (CH_3OH). Este último se produce a partir de desechos madereros, desechos agrícolas y lodos de aguas negras [Tyler, 1994; FAE, 1998; OAS, 1990; Dickson, 1997]. Mientras que el etanol se obtiene a partir de biomasa que contenga azúcares (como la caña de azúcar y la remolacha) y almidones [Rayner, 1999 a; Tyler, 1994; Jong, 2000].

En la fermentación alcohólica, la molécula de glucosa se divide y rinde dos moléculas de etanol y dos moléculas de CO₂. El proceso anterior lo realizan microorganismos como la levadura, presentándose con esto las reacciones de fermentación siguientes:



siendo:

NADH = Dinucleotido de nicotin-amida-adenina reducido.

NAD⁺ = Dinucleotido de nicotin-amida-adenina.

El etanol y el CO₂ son, por lo tanto, los productos finales de la fermentación alcohólica, cuya ecuación global puede escribirse del modo siguiente:



siendo:

ADP = adenosin-di-fosfato

ATP = adenosin-tri-fosfato

Pi = fosfato

El etanol se puede usar como combustible para transporte [Rabah *et al*, 2000, Goldstein, 1978], tiene un valor calorífico de 24 000 KJ/Kg, siendo más bajo que el del petróleo (de 39 000 a 42 000 KJ/Kg), sin embargo la combustión del etanol produce una insignificante contaminación en comparación con la gasolina y produce 20% más de energía, aunque la

mezcla de etanol-gasolina puede reducir el promedio de toxicidad de este combustible fósil en un 25 %, el incremento del uso de esta mezcla reduce las emisiones, especialmente las de hidrocarburos y CO. El etanol reduce los gases de invernadero que afectan el cambio climático [Rabah *et al*, 2000].

Digestión Anaeróbica.

La naturaleza puede destruir y disponer de la basura orgánica existente en los desechos agrícolas, agropecuarios y humanos por medio de bacterias que realizan esta descomposición produciendo una mezcla compuesta principalmente por metano y dióxido de carbono (biogas). Presentándose este proceso en los pantanos (gas de pantano), en los lodos de las aguas residuales y en la basura enterrada en los rellenos sanitarios [FAE, 1998; Rayner, 1999 a].

En las actividades humanas el biogas es más común generarlo utilizando como materia prima todo tipo de desperdicios como los desechos agrícolas, restos animales, orgánicos urbanos (basura y desagües) y orgánicos industriales (de fábricas de alimentos) mezclados con agua, los cuales son agitados y calentados dentro de un contenedor llamado digestor, los cuales varían de tamaño desde 1 m³ (de uso casero) hasta 2000 m³ (de uso comercial) [FAE, 1998; Rayner, 1999 a; OAS, 1990; McKendry, 2002; Lastella *et al*, 2002].

Un digestor anaerobio es diseñado para favorecer el crecimiento de bacterias anaerobias, particularmente las bacterias metanogénicas que transforman los sólidos orgánicos a gases, siendo en su mayor parte metano y dióxido de carbono (quedando un lodo que contiene los componentes difíciles de degradar, así como los minerales presentes inicialmente en la biomasa) [FAE, 1998; Rayner, 1999 a; McKendry, 2002; Lastella *et al*, 2002].

La digestión anaerobia ocurre en ausencia de aire y la descomposición de la materia orgánica es causada por la acción bacteriana en condiciones calientes y húmedas. También depende de diversos factores como el pH, temperatura y la hermeticidad del digestor (ausencia de oxígeno) [FAE, 1998; Rayner, 1999 a; McKendry, 2002; Lastella *et al*, 2002]. El proceso anaerobio es realizado por dos tipos de bacterias: las formadoras de ácido y las formadoras de metano.

Las formadoras de ácido son bacterias facultativas y anaerobias e incluyen organismos que solubilizan los sólidos orgánicos a través de la hidrólisis. Los productos solubles son entonces fermentados a ácidos y alcoholes de bajo peso molecular. Las bacterias formadoras

de metano son estrictamente anaerobias que convierten los ácidos y alcoholes junto con hidrógeno y dióxido de carbono a metano. Es difícil mantener la estabilidad del proceso anaerobio ya que las bacterias productoras de metano son las más sensibles a variaciones en las condiciones de pH y temperatura. La fuerte naturaleza de las bacterias formadoras de ácido y la sensible naturaleza de las formadoras de metano crean un sistema que es fácilmente alterable. El proceso de digestión anaerobia consiste de tres fases [Lastella *et al*, 2002]:

Hidrólisis: macromoléculas orgánicas, carbohidratos, proteínas y grasas, son depolimerizadas por enzimas. Los monómeros producidos son degradados produciendo ácido acético, ácidos grasos de cadena larga y CO₂.

Formación de ácido acético: Degradación de los ácidos de cadena larga para producir ácido acético, hidrógeno molecular y CO₂. El ácido acético puede ser incluso producido a partir de CO₂ y H₂ y de ácidos grasos, alcoholes y carbohidratos. Las bacterias que producen las enzimas para tales reacciones son generalmente llamadas acetogénicas.

Producción de metano: el ácido acético es finalmente degradado por medio de bacterias metanogénicas produciendo metano.

La digestión anaerobia es inhibida por la presencia de oxígeno en el sistema, además de elevadas concentraciones de amoníaco, sales minerales, detergentes y diversas sustancias contenidas en la biomasa como metales pesados y compuestos clorados. En la tabla 1 se muestran las condiciones requeridas para el funcionamiento óptimo de un digestor anaeróbico.

Tabla 1. Parámetros de funcionamiento y productos de un digestor.

| | | |
|-------------------------------|--------------------|------------|
| Temperatura | óptimo | 35 °C |
| | rango general | 29 a 37 °C |
| pH | óptimo | 7.0 a 7.1 |
| | rango general | 6.7 a 7.4 |
| Composición del biogas | metano | 50 a 70 % |
| | dióxido de carbono | 30 a 50 % |
| | ácido sulfhídrico | trazas |

El biogas puede ser quemado para generar energía o usado como combustible y se genera como subproducto un residuo inofensivo compuesto de diversos productos orgánicos e inorgánicos y de elevado poder nutritivo que puede ser utilizado para enriquecer el suelo [FAE, 1998; Rayner, 1999 a; Jong, 2000].

Gasificación.

La gasificación es un proceso en el cual la materia orgánica es descompuesta a través de reacciones térmicas en la presencia de cantidades estequiométricas de agentes oxidantes. El proceso genera una mezcla de gases combustibles esencialmente compuestos de monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, vapor y en pequeñas proporciones se generan alquitranes e hidrocarburos pesados [Thermie, 1995].

El proceso está dirigido a la conversión de la energía potencial de un combustible sólido en un producto gaseoso, cuyo contenido de energía tiene la forma de energía química con la capacidad de generar trabajo [Thermie, 1995]. Según se utilice aire u oxígeno puro, se desarrollan dos procesos de gasificación sustancialmente distintos en cuanto al uso posterior de los productos obtenidos.

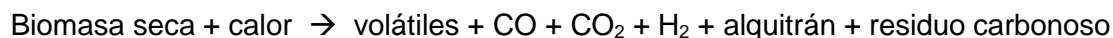
Al utilizar aire y vapor como agentes oxidantes se genera gasógeno o “gas pobre” llamado también gas de aire, el cual es una mezcla de monóxido de carbono (25 a 30 %), nitrógeno (50 a 55 %) e hidrógeno (10 a 15 %). El gas pobre posee un poder calorífico de 7 000 KJ/Kg y se puede utilizar en equipos de combustión [Jong, 2000; Bonato, 2000]. Por otro lado, cuando se opera un gasificador con oxígeno y vapor de agua como agentes oxidantes se genera “gas de síntesis” (es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno) el cual tiene un poder calorífico de 15 000 KJ/Kg. La importancia de este gas radica en que es una materia prima muy útil para la manufactura de diversos compuestos orgánicos, por ejemplo en combustibles líquidos: metanol y gasolina [Jong, 2000; Bonato, 2000].

Durante el proceso de gasificación, la biomasa esta sujeta a una secuencia compleja de reacciones las cuales pueden ser agrupadas en tres etapas: secado, pirólisis y gasificación: [Thermie, 1995; Jong, 2000; Bonato, 2000]:

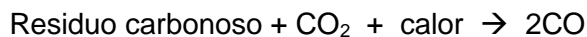
Secado: la humedad contenida en el combustible es liberada en forma de vapor de agua sin haber descomposición química de la biomasa.

Biomasa húmeda + calor → Biomasa seca + vapor

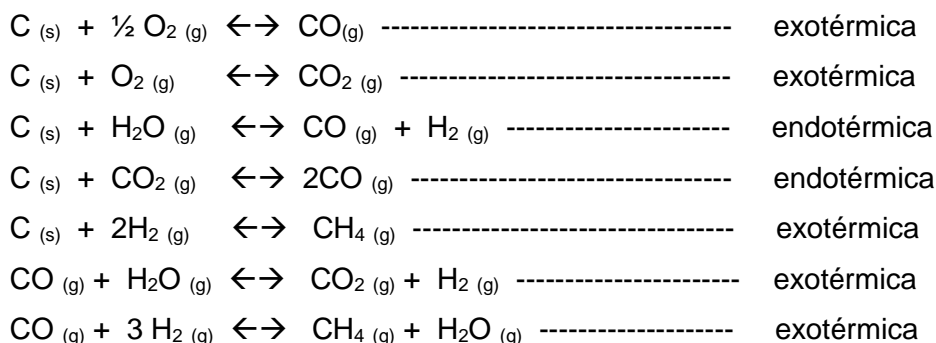
Pirólisis: en ausencia de aire, la estructura molecular del combustible biomásico es degradada mediante la aplicación al sistema de calor externo liberando metanol, ácido acético e hidrocarburos pesados. El residuo sólido resultante de esta operación consiste principalmente de carbón en la forma de carbón de leña, el cual se utiliza en las reacciones de la etapa de gasificación.



Gasificación: que consiste de dos reacciones combustión y reducción. Durante la combustión (u oxidación) el oxígeno es mezclado con el carbón del combustible en el área del gasificador en donde los agentes oxidantes (aire, vapor, oxígeno) son admitidos para generar dióxido de carbono. El flujo caliente de gases con un alto contenido de CO₂ (más agua si es usado vapor) es conducido al área de reducción. Una vez en esta área, los gases incombustibles son convertidos en productos combustibles a través de una serie de reacciones en ausencia de oxígeno. Generando en la reacción principal monóxido de carbono.



El residuo carbonoso en el área de gasificación presenta las siguientes reacciones [Jong, 2000]:



En un gasificador las fases ocurren en secuencia y cada fase puede ocupar un área específica en donde las diferentes reacciones térmicas y químicas tienen lugar.

Pirólisis.

La pirólisis es el proceso termoquímico básico para convertir la biomasa sólida en combustibles sólidos (carbón de leña que posee una alta densidad energética), líquidos (alquitrán) y una mezcla de gases y vapores orgánicos mediante el calentamiento indirecto de la biomasa hasta altas temperaturas en ausencia de oxígeno [Koufopoulos *et al*, 1989; Bain *et al*, 1998; Rayner, 1999 a; Goldstein, 1978]. Puede ser definida como el rompimiento térmico de los constituyentes originales de la biomasa bajo la influencia de calor, resultando la formación de materia volátil combustible y carbón. Con excepción de los extraíbles, la biomasa no tiene componentes que sean combustibles en la forma que existe.

El mecanismo de pirólisis ha sido establecido a partir de los estudios de devolatilización en el cual se estiman la velocidad y el carácter de los volátiles generados por la biomasa cuando está sujeta al calor. La velocidad de devolatilización es definida como el porcentaje en pérdida en peso por el incremento en la temperatura. Los factores que influyen en la devolatilización son: velocidad de calentamiento, temperatura, el tiempo de residencia, la forma física y tamaño de las partículas de la biomasa. Los procesos de pirólisis pueden ser descritos como sigue:

La primera etapa de pirólisis es la transformación de la celulosa a un intermediario rico en oxígeno identificado como levoglucosan.

Después de esto la reacción puede proceder a varias formas alternativas dependiendo de los parámetros de control, algunos de estos pueden ser:

- 1).- Producción de un grupo de compuestos llamados en conjunto alquitrán.
- 2).- Formación de carbón debido a la depolimerización, craqueo o entrecruzamiento.
- 3).- Depolimerización a productos volátiles ligeros incluyendo CO, CO₂, cetonas, ésteres, aldehídos, ácidos orgánicos y radicales libres.

El rendimiento relativo de cada producto dependerá de las condiciones de la pirólisis y de la composición del sustrato [Goldstein, 1978]. Resumiendo, los productos de la pirólisis de la biomasa comprenden:

a) Gases: principalmente CO₂, H₂, CH₄, CO y otros como etano, eteno, propano, metanol, butano, pentano y otros en pequeñas proporciones. Generándose monóxido y dióxido de carbono a temperatura superior de 200 °C, alrededor de 400 °C los gases generados podrían contener metano y otros hidrocarburos, hidrógeno, ácido acético, acetona y metanol.

b) Líquidos orgánicos condensables: alquitrán (hidrocarburos oxigenados complejos, ácido acético, ácido propanoico, fenol y otros).

c) Sólidos: carbón de leña y cenizas: El carbón de leña obtenido por este proceso tiene el mismo valor calorífico que el carbón, pero sin contaminar la atmósfera con azufre al ser quemado. Los gases no condensables son usados para generar vapor y electricidad. En general la biomasa convertida a combustibles mediante pirólisis produce aproximadamente 27 % de carbón de leña, 14 % de aceite y 59 % de gases

1.5.2 Combustión directa de la biomasa

La combustión es un proceso fisicoquímico que convierte la energía química almacenada en el combustible en calor. Esta transformación se realiza mediante la reacción del oxígeno con los constituyentes de la biomasa para producir dióxido de carbono, agua y ceniza, con liberación de energía en forma de calor.

La cantidad de energía liberada depende de la temperatura, presión, productos de reacción y el estado físico del agua producida. Estos dos últimos factores son importantes ya que la combustión incompleta resultaría en la producción de CO y otros materiales combustibles generando pérdida de energía potencial del combustible. En el proceso de combustión los procesos de devolatilización, craqueo y oxidación tienen lugar casi simultáneamente. La reacción química de la combustión puede ser descrita brevemente de la siguiente manera:



La combustión directa es la manera más común de extraer energía de la biomasa, dando un flujo de gases calientes que generan vapor en intercambiadores de calor [Bain *et al*, 1998]. Dada la naturaleza heterogénea de la biomasa, este proceso utiliza un exceso de oxígeno (del 20 al 40 % superior al teórico) para asegurar una alta turbulencia dando con esto la mezcla completa de la biomasa y los gases de combustión y así poder llegar a todas las partes del residuo, para lograr una combustión completa [Bonato, 2000].

La temperatura de operación en una combustión tiene un rango que va desde 600 hasta 1300 °C. Durante el proceso de combustión, la materia orgánica se descompone en fases: secado, pirólisis, ignición de sustancias volátiles y combustión del residuo carbonoso.

Generalmente estas fases corresponden a dos reacciones: liberación de sustancias volátiles y su respectiva combustión, seguida de la combustión del residuo carbonoso [Thermie, 1995].

a).- Etapa 1.- Arriba de 170 °C, las moléculas de hemicelulosa y lignina empiezan a degradarse y la humedad higroscópica de la biomasa ya se perdió.

b).- Etapa 2.- De 170 a 270 °C, comienza la actividad de la pirólisis, en la cual se fomenta la descomposición de hemicelulosa y lignina, así como también se pierden volátiles extraíbles. Durante esta etapa, la estructura de la hemicelulosa se degrada, pero la estructura de la lignina experimenta una degradación lenta y progresiva. Los productos pirolíticos pueden ser encendidos pero no tienen suficiente concentración para sostener la flama.

c).- Etapa 3.- De 270 a 500 °C, el principio de esta etapa es la muy rápida descomposición endotérmica de la celulosa, la cual se degrada a anhidroglucosa sobre un corto rango de temperatura, el cual ocurre entre 414 y 452 °C de manera aproximada, de 452 hasta 500 °C se forman sustancias estables Aproximadamente a 330 °C, la madera podría arder espontáneamente.

d).- Etapa 4.- Arriba de 500 °C, el residuo carbonoso es consumido. Esta reacción es exotérmica.

Beneficios de la biomasa

El uso de la biomasa para generar energía mediante su combustión, no altera el nivel de CO₂ en la atmósfera, debido a que el CO₂ que absorbió la biomasa durante su crecimiento es el mismo que libera durante su combustión. [Werther *et al*, 2000; Bain *et al*, 1998].

Las producciones de SO₂, CO₂ y ceniza provenientes de la combustión de la biomasa son en menor cantidad que los producidos por la combustión del carbón. [Bain *et al*, 1998; FAE, 1998; Tyler, 1994].

La ceniza de la biomasa posee fósforo y potasio, por lo que se puede reciclar adicionándola al suelo para enriquecerlo y así ayudar a rehabilitar campos de cultivo degradados [FAE, 1998; Tyler, 1994].

La conversión de residuos forestales y de residuos sólidos municipales para la producción de energía es un uso efectivo para los productos de desecho, con esto se reduce el problema de la disposición de estos residuos en las áreas municipales.

Las emisiones tóxicas provenientes de la combustión de la biomasa requieren de una caracterización, pero son un problema menor que las emisiones tóxicas al aire por la combustión de carbón [Bain *et al*, 1998]. Los residuos de biomasa tienen muchas aplicaciones, incluyendo el uso como alimento de ganado, entre otros [Bain *et al*, 1998].

Desventajas de la biomasa

Tiene baja densidad energética comparada con los combustibles fósiles. El uso generalizado de los desechos forestales puede causar deforestación, con los problemas que esto conlleva ya que es un recurso muy accesible y de bajo costo, pero en ocasiones tiene un costo negativo asociado a su disposición. [Bain *et al*, 1998]. Su principal desventaja es que se necesita de una gran área de terreno para cultivar la biomasa destinada para combustible (además del área que se destina para la producción de alimentos) y sin controles eficaces en el uso de tierras y replantación, la propagación de la tala de árboles y plantas puede agotar los nutrientes del suelo y causar su erosión, contaminación del agua, anegamiento y pérdida del hábitat de la vida silvestre. Si bien los residuos agrícolas se generan en gran cantidad, su uso como combustible es bajo, ya que se hace incosteable el uso de estos si se tienen que transportar del lugar de origen al de consumo lo que implica un costo adicional [Werther *et al*, 2000].

1.6 Bagazo de caña de azúcar

Caña de azúcar.

La caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) es cultivada en más de 127 países [Rabah *et al*, 2000]. Aproximadamente una superficie de 4000 m² sembrada de caña de azúcar remueven del aire 33 toneladas de CO₂ y regresan 21 toneladas de oxígeno fresco a la atmósfera por año. La caña de azúcar es eficiente en la conversión de CO₂ a carbohidratos mediante la fotosíntesis [Rabah *et al*, 2000].

En los últimos 3 años el promedio de producción mundial de azúcar fue de 115 millones de toneladas, de esta producción aproximadamente el 65 % provino de la caña de azúcar que se cultivó en países de América, Asia, África y Oceanía [ISO, 2000]. La producción de caña de azúcar en México durante la zafra de 2000 – 2001, fue de 44 478 654 toneladas sembradas en

una superficie de 602 625 hectáreas, por lo que se obtuvo un rendimiento de 73.82 toneladas de caña/hectárea [Sagarpa, 2001]. Del total de caña producida en México se generó una cantidad de 13.5 millones de toneladas de bagazo con una humedad de 50 % que posee una densidad de 190 Kg/m³ lo que significa que se generó un volumen de 71 052 631.58 m³ de residuo [Sagarpa, 2001].

Proceso de transformación de la caña de azúcar.

El proceso de producción de azúcar y la generación del subproducto llamado bagazo es el siguiente:

Cuando la caña de azúcar está lista para cosecharse, se quema el sembradío eliminando todos los residuos agrícolas de la caña que son los barbojos (se le llama así al conjunto de hojas, vainas y las puntas de la caña, a las que se les llama cogollos) [Rasul *et al*, 1999; Rabah *et al*, 2000; Villegas *et al*, 2000; Bilba *et al*, 1996], los cogollos y demás restos vegetales que no son aprovechables para la producción de azúcar [EPA, 1996; Schembri *et al*, 1997; Gabra, 1995].

En el sembradío quedan solamente las cañas parcialmente quemadas (se les llama bastones), de esta forma se evita que la caña se fermente y disminuya la cantidad de azúcar que se produce. Después se recogen los bastones del campo y se someten a un lavado para quitarles la superficie quemada antes de entrar a una molienda y a un prensado de donde se obtienen dos productos: el bagazo y el jugo [EPA, 1996; Schembri *et al*, 1997; Gabra, 1995]. El jugo entra a un evaporador y después a un cristizador en donde se forman tres capas [Peña, 1999 b].

Una capa es miel que no cristaliza a la cual se le llama melaza la cual es utilizada como alimento de ganado y como productora de etanol.

Otra capa es miel que si cristaliza y de la cual se obtiene el azúcar.

La ultima capa es la cachaza y es un precipitado lodoso color negruzco, el cual contiene cenizas, partes quemadas de la caña que no se limpiaron bien antes de entrar al proceso, tierra y una cierta cantidad de azúcares.

En el transcurso de la zafra se generan (además del azúcar) una serie de subproductos aprovechables en la generación de energía [Peña, 1999 b], los cuales a continuación se mencionan:

a).- Bagazo.

- b).- Melazas.
- c).- Cachazas.
- d).- Grasas (ceras naturales).
- e).- Barbojos

Bagazo de caña de azúcar.

El bagazo de caña de azúcar es el residuo que se obtiene de la extracción del jugo de la misma por medio de su molienda y prensado [Luo, *et al* 1992; Rasul *et al*, 1999; Bilba *et al*, 1996; Villegas *et al*, 2000]. Su composición, consistencia y poder calorífico varían dependiendo del tipo de suelo, métodos de cosecha y origen [EPA, 1996]. El bagazo de caña de azúcar es una fuente de energía renovable y se caracteriza por tener fibras vegetales insolubles en agua, siendo la composición del bagazo en su mayoría celulosa, hemicelulosa, lignina y otros constituyentes minoritarios [Luo *et al*, 1992; Shafizadeh, 1981; Bilba *et al*, 1996; Villegas *et al*, 2000; Rabah *et al*, 2000].

El procesamiento de una tonelada de caña en el ingenio azucarero deja un subproducto entre 270 a 300 Kg de bagazo [Luo *et al*, 1992; García-Pérez *et al*, 2001 b; Drummond *et al*, 1996]. El bagazo es fibroso, su densidad es baja y tiene un amplio rango de tamaño de partícula y un alto contenido de humedad [Rasul *et al*, 1999; Rabah *et al*, 2000; Villegas *et al*, 2000; Bilba *et al*, 1996]. Las fibras del bagazo son cortas y largas, las cuales pueden ser separadas para darles usos distintos: como fabricación de papel para la fibra larga y para la fibra corta como alimento de ganado o para la generación de electricidad y vapor mediante su combustión [Bain *et al*, 1998; Schembri, 1997; Peña, 1999 b; Rabah *et al*, 2000].

1.6.1 Caracterización fisicoquímica del bagazo de caña

Las propiedades del bagazo para su uso como combustible se podrían citar las siguientes: dimensiones y densidad, composición y poder calorífico.

Dimensiones y densidad.

Las fibras largas del bagazo provienen de las células exteriores del tallo de la caña y las fibras de menor longitud provienen de la parte más blanda. Sus características son las de un material fibroso de aspecto de paja, con poros y capilares, acompañado por una fracción significativa con aspecto de polvo fino [Luo *et al*, 1992].

El 80 % del bagazo presenta diámetros que van desde 0.177 hasta 0.474 mm y densidades de partícula que pueden presentarse desde 150 Kg/m³ hasta 220 Kg/m³ [Rasul, 1999; Luo *et al*, 1992; García-Pérez *et al*, 2001 b; Zandersons *et al*, 1999].

Composición.

Los datos que se reportan de la caracterización química del bagazo de caña de azúcar de diferentes países son mostrados en las siguientes tablas.

La humedad que se presenta en los bagazos recién obtenidos del proceso de transformación de la caña de azúcar se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Contenido de humedad en el bagazo recién procesado.

| Origen | % | Referencia |
|-----------|------|----------------------------|
| Australia | 45.0 | Luo <i>et al</i> , 1992 |
| Brasil | 49.9 | Cortez <i>et al</i> , 1997 |
| EE.UU. | 55.0 | EPA, 1996 |

En la tabla 3 se condensan los datos reportados para los constituyentes estructurales (celulosa, hemicelulosa y lignina). Sin embargo, además de estos componentes, existen en menor proporción otros compuestos tales como: lípidos, terpenos, compuestos fenólicos, carbohidratos y proteínas [Shafizadeh, 1981].

Tabla 3. Constituyentes estructurales del bagazo de caña de azúcar.

| Origen | Celulosa (%) | Hemicelulosa (%) | Lignina (%) | Referencia |
|--------|--------------|------------------|-------------|--------------------------------|
| Brasil | 40.0 – 50.0 | 20.0 – 30.0 | 20.0 – 25.0 | Drummond <i>et al</i> , 1996 |
| Egipto | 38.7 | 23.4 | 21.7 | Kansoh <i>et al</i> , 1999 |
| China | 30.6 | 27.0 | 14.3 | Rafiqul <i>et al</i> , 2000 |
| Cuba | 50.0 | 24.0 | 25.0 | Roque-Díaz <i>et al</i> , 1985 |

El bagazo dada su estructura química de carbohidrato, se encuentra altamente oxigenado con respecto a los combustibles fósiles convencionales. La composición elemental que ha sido reportada por diferentes países se presenta en la tabla 4.

Tabla 4. Análisis elemental del bagazo de caña de azúcar.

| Origen | C (%) | H (%) | O (%) | N (%) | S (%) | Referencia |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------------|
| Brasil | 45.3 | 6.8 | 45.4 | - | - | Cortez <i>et al</i> , 1997 |
| Cuba | 46.9 | 5.6 | 46.3 | 1.2 | 0.0 | Villegas <i>et al</i> , 2000 |
| EE.UU. | 49.6 | 6.0 | 43.9 | 0.5 | - | García-Pérez <i>et al</i> , 2001a |
| India | 44.1 | 5.3 | 44.1 | - | - | Jorapur <i>et al</i> , 1997 |
| Nigeria | 47.2 | 5.9 | 46.4 | 0.46 | - | Lutz <i>et al</i> , 1998 |
| Australia | 47.6 | 5.5 | 46.3 | 0.31 | 0.28 | Lian Tan <i>et al</i> , 2000 |
| Sudan | 45.2 | 5.40 | 41.8 | 0.20 | 0.02 | Gabra <i>et al</i> , 2001a, 2001b |

El análisis proximal, que consiste en los contenidos (% en peso) de carbón fijo, materia volátil, ceniza y humedad después de procesos de secado; son concentrados en la tabla 5.

Tabla 5. Análisis proximal del bagazo de caña de azúcar

| Origen | Carbón fijo (%) | Materia Volátil (%) | Humedad (%) | Ceniza (%) | Referencia |
|-----------|-----------------|---------------------|-------------|------------|------------------------------------|
| Brasil | 15.7 | 81.7 | 12.0 | 2.5 | Cortez <i>et al</i> , 1997 |
| Australia | 7.9 | 82.4 | - | 9.7 | Lian Tan <i>et al</i> , 2000 |
| EE.UU. | 16.3 | 82.1 | 5.7 | 1.9 | García-Pérez <i>et al</i> , 2001 a |
| India | 20.1 | 75.8 | 6.0 | 4.2 | Jorapur <i>et al</i> , 1997 |
| Cuba | 12.3 | 84.9 | - | 2.8 | Villegas <i>et al</i> , 2000 |
| China | - | - | 6.5 | 2.3 | Rafiqul <i>et al</i> , 2000 |
| Sudán | - | - | 5.9 | 7.4 | Gabra <i>et al</i> , 2001 a |
| Egipto | - | - | - | 1.4 | Kansoh <i>et al</i> , 1999 |
| Nigeria | - | - | - | 1.8 | Lutz <i>et al</i> , 1998 |

El material inorgánico presente en el bagazo de caña puede pertenecer a una de dos diferentes fracciones, una inherente al material y la otra adventicia, que se añade durante las etapas del proceso industrial que sufre la caña. Se estima que esta última fracción es el mayor aporte a la ceniza presente en las calderas de los ingenios donde se quema el bagazo de caña y que proviene de la incorporación de arenas, arcillas u otros materiales del suelo en el campo

y durante la manipulación de la caña desde su recolección hasta su ingreso al ingenio [Luo *et al*, 1992; Shafizadeh; 1981].

La composición de la ceniza reportada de los bagazos de los principales países que procesan caña de azúcar se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. Análisis de la ceniza obtenida del bagazo de caña de azúcar.

| Origen | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | P ₂ O ₅ | Referencia |
|--------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|-----|------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|
| EE.UU. | - | 46.6 | 2.63 | 14.2 | 4.5 | 3.33 | 0.8 | 0.15 | 2.08 | 2.72 | Jenkins <i>et al</i> , 1998 |
| Brasil | 8.11 | 80.5 | -- | 5.2 | 3.3 | 0.16 | 0.3 | 1.53 | 0.60 | -- | Zandersons <i>et al</i> , 1999 |
| Sudan | 8.0 | 72.3 | 0.60 | 6.2 | 4.2 | 2.30 | 1.0 | 4.50 | 1.90 | 0.9 | Gabra <i>et al</i> , 2001a |

Poder calorífico

El calor liberado por la combustión completa de un combustible, expresado por unidad de masa, es su poder calorífico. Luo *et al* (1992), reportan 7400 KJ/Kg como poder calorífico del bagazo de caña y la EPA reporta un rango de 6980 a 9300 KJ/Kg comparándolo con el poder calorífico del petróleo que es de 42 000 KJ/Kg, lo que coloca a la industria azucarera en posición de poder disponer de su propia fuente de energía.

1.6.2- Principales componentes del bagazo de caña

La celulosa, hemicelulosa y lignina son los compuestos predominantes en el bagazo.

Celulosa

La celulosa pertenece a un grupo de compuestos orgánicos llamados carbohidratos [Mortimer, 1983]. Los carbohidratos son las principales sustancias constituyentes de las paredes celulares de las plantas. Los carbohidratos más sencillos son los monosacáridos o azúcares simples. El monosacárido más importante es la glucosa y es el azúcar más abundante que se encuentra en los vegetales y en los animales [Mortimer, 1983; Morrison & Boyd, 1976].

La celulosa es un polisacárido (término que significa que su molécula de carbohidrato está formada por unidades repetidas del monómero glucosa) y es el constituyente principal de

las paredes de las fibras del bagazo, además de que es insoluble en agua. La hidrólisis de la celulosa solo produce D-glucosa como único monosacárido. Se calcula que el número de unidades de D-glucosa en la estructura molecular de la celulosa sea por lo menos de 1500 unidades, por lo que tiene un peso molecular extremadamente elevado que oscila entre 250 000 y 1 000 000 g/mol y su fórmula es $(C_6H_{10}O_5)$. [Casey, 1991; Goldstein, 1978; Morrison&Boyd, 1976; Mortimer, 1983]. Estas largas cadenas de celulosa presentan un arreglo en zigzag, lo que permite un arreglo casi plano con los planos de los anillos de glucosa formando ángulos de aproximadamente 10 grados con respecto al plano horizontal. Además, el arreglo en zigzag coloca el grupo oxidrilo (-OH) del carbono 3 tan cerca del oxígeno de la glucosa vecina que se forman enlaces de hidrógeno. Así se origina un anillo adicional que contribuye a impedir la rotación mutua de los residuos de glucosa contiguos. Estas uniones se tuercen entre si formando estructuras semejantes a cuerdas que junto con la hemicelulosa y lignina generan estructuras comparables al concreto armado [Morrison & Boyd, 1976]. Las unidades de D-glucosa de la celulosa están unidas en cadenas largas como se muestra en la figura 4:

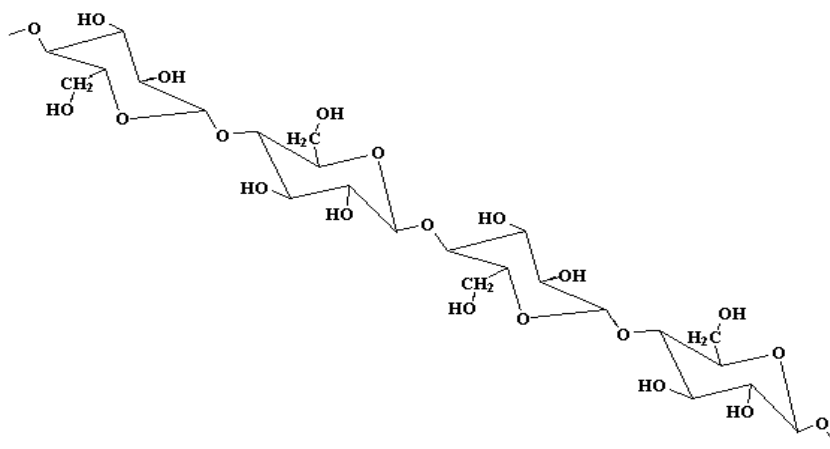


Figura 4. Estructura de la celulosa.

Hemicelulosa

La celulosa y la lignina de las paredes de la planta están unidas por una mezcla de polisacáridos denominado hemicelulosa. Comparada con la celulosa, las hemicelulosas son polímeros de cadena más corta o ramificada de sacáridos con cinco átomos de carbono (pentosas), tales como la xilosa, o de seis átomos de carbono (hexosas) con un peso molecular más bajo que la celulosa [Goldstein, 1978]. La hemicelulosa es de naturaleza amorfa y con la lignina forman la matriz en la cual se incrustan las fibrillas de celulosa [Goldstein, 1978].

Cuando el bagazo es liberado de extraíbles y lignina, queda un producto fibroso llamado holocelulosa, que representa la suma de la celulosa y hemicelulosa [Casey, 1991; Goldstein, 1978]. La hemicelulosa se puede separar de la holocelulosa por medio de un tratamiento con una solución acuosa de hidróxido de sodio o de potasio [Casey, 1991; Goldstein, 1978]. Dependiendo de cómo se hicieron las separaciones, el residuo fibroso de la celulosa aún retiene, mayor o menor cantidad, de las unidades de manosa y xilosa [Casey, 1991; Goldstein, 1978]. La hemicelulosa es insoluble en agua, su solubilidad en álcalis le permite ser extractado con soluciones alcalinas leves y es más fácil de hidrolizar por ácidos que la celulosa. [Basile, 1994].

Lignina

Las paredes celulares de la planta están formadas por celulosa y hemicelulosa entrelazadas con la lignina, que es un polímero aromático altamente oxigenado, amorfo y de alto peso molecular, que se forma a partir de unidades fenilpropánicas unidas por enlaces carbón – carbón (C – C) y enlaces éter (C – O – C) que se han desarrollado aleatoriamente formando una molécula grande y compleja con diferentes clases de ligamentos entre los bloques estructurales [Goldstein, 1978; Casey, 1991; Tanaka *et al*, 1999]. La lignina es la parte no carbohidratada del vegetal y tiene dos funciones: como pegamento de las fibras de la celulosa y le da resistencia a los ataques microbianos [Casey, 1991; Goldstein, 1978; Basile, 1994].

1.7 Estudios previos de devolatilización

Aunque Shafizadeh (1981) no trabajó en bagazo de caña, sino con varias especies de madera es uno de los pioneros en el establecimiento de los mecanismos de la pirólisis de biomasa; él planteó que la degradación térmica de esta inicia por la deshidratación de la muestra y la formación de volátiles, los cuales consisten de una fracción gaseosa no condensable que contiene CO, CO₂, H₂ y varios hidrocarburos; también de una fracción condensable, compuesta de agua y componentes orgánicos de bajo peso molecular tales como aldehídos, ácidos, cetonas y alcoholes; finalmente, una fracción de alquitrán conteniendo residuos de gran peso molecular y compuestos fenólicos.

Roque-Díaz *et al*, (1985) investigaron la cinética de descomposición térmica y combustión del bagazo con análisis termogravimétrico en el rango de temperatura de 20 – 600 °C. Comparan análisis de procesos en ambientes inertes y oxidantes y la influencia de estos en la liberación de volátiles. Los autores reportan que la descomposición térmica del bagazo es un proceso de seis etapas, en donde son observadas reacciones exotérmicas y endotérmicas propias de la degradación de componentes orgánicos con la liberación de componentes volátiles y cambios en las estructuras moleculares.

En la etapa I (20–110 °C) se presenta la evaporación de la humedad libre y la remoción de sustancias adsorbidas.

En la etapa II con el aumento de temperatura se libera la humedad adsorbida y empieza la hidrólisis de polisacáridos, un bajo orden de reacción en el rango de 110–170 °C muestra que el proceso de descomposición térmica es complicado por la difusión de componentes volátiles.

En la etapa III (170–250 °C) se presentan cambios en la estructura molecular, porque se rompen los enlaces débiles para formar unos más fuertes tienen lugar. Los grupos que primero se degradan son los que tienen oxígeno tales como los hidroxilos, carboxilos y metoxilos, durante esta etapa son formados CO, CO₂ y H₂O.

La etapa IV (250–310 °C) resulta en la degradación de carbohidratos y la liberación de productos volátiles. El proceso exotérmico de la degradación de la celulosa ocurre con la liberación de CO₂ y CO así como también de hidrocarburos. Un producto intermediario de la degradación de la celulosa llamado levoglucosan es formado.

En la etapa V (310–380 °C) la descomposición exotérmica de la lignina y extraíbles tienen lugar. La cinética de esta etapa corresponde a un orden uno. Los productos gaseosos tienen un alto contenido de CO.

Entre las temperaturas 450–900 °C (etapa VI) el proceso endotérmico del rompimiento de enlaces C–C ocurren.

Ouensanga *et al*, (1988) hicieron una degradación térmica del bagazo de caña de azúcar y de sus componentes (celulosa y lignina) desde temperatura ambiente hasta 700 °C en varias atmósferas (nitrógeno, aire seco y oxígeno) usando análisis termogramétrico. Los componentes

del bagazo se pirolizan independientemente, la lignina es más estable térmicamente que la hemicelulosa.

Mencionan que la composición del bagazo y de la ceniza dependen en grande de la variedad de la caña, además la composición de la ceniza varía por su edad y origen, tipo de suelo y de fertilizante utilizado.

Los autores determinaron que a 210 °C inicia la pérdida en peso del bagazo y de la lignina atribuible a la pirólisis, pero no así a la celulosa que fue hasta 255 °C. Arriba de 235 °C la pirólisis de la celulosa es muy rápida mientras que la de la lignina es más lenta. Los autores afirman que la pérdida de peso del bagazo durante la pirólisis puede ser expresada como la suma de las correspondientes pérdidas de peso de sus componentes, por lo que a temperaturas más altas que 325 °C, la descomposición de la lignina y celulosa ocurren conjuntamente en el bagazo y debajo de 325 °C, la descomposición de la lignina y hemicelulosa dominan la pirólisis del bagazo.

Koufopoulos *et al*, (1989) proponen un modelo cinético en el cual la velocidad de la pirólisis de un material lignocelulósico puede ser representada por la suma de las velocidades de descomposición correspondientes a los principales componentes del material (celulosa, hemicelulosa y lignina). También establecieron que el efecto del tamaño de la partícula en la velocidad de su pirólisis es crucial. Sugieren que para evitar el efecto de la transferencia de calor y de masa, el proceso debe ser controlado solo por la cinética de la reacción por lo que el diámetro de la partícula debe ser menor a 1 mm.

Stubington *et al*, (1994) estudiaron la velocidad de la pirólisis a velocidades altas de calentamiento (200 – 10 000 °C/s) para obtener datos aplicables a modelos computacionales y quemadores. Los autores hicieron los experimentos usando atmósfera de nitrógeno a presión atmosférica y los rendimientos de residuo carbonoso, alquitrán, componentes gaseosos individuales y agua fueron medidos como una función de: la temperatura máxima, de los rangos de velocidad de calentamiento, tiempo de residencia a temperatura máxima y tamaño de partícula. Observaron que la humedad en la atmósfera incrementó el craqueo de los alquitranes en la fase vapor fuera de la partícula de bagazo produciendo con esto más gases (predominantemente CO), lo cual sugiere una interacción entre el agua de la fase vapor y las reacciones de craqueo del alquitrán.

Los autores concluyeron que a velocidades altas de calentamiento (200–10 000 °C/s), los productos de descomposición primaria de la pirólisis del bagazo (atmósfera de nitrógeno) fueron alquitrán, agua y dióxido de carbono, siendo el alquitrán en mucho el producto primario en su mayoría. Las reacciones secundarias de algunos de los alquitranes ocurrieron a temperaturas altas.

Drummond *et al*, (1996) estudiaron la pirólisis de bagazo de caña de azúcar secado, molido y cribado (100 – 150 µm) en un reactor Wire Mesh. Investigaron la importancia de parámetros de operación de la pirólisis como la temperatura y velocidad de calentamiento para el rendimiento del alquitrán. Los autores obtuvieron 54.6 % en peso del total de líquidos condensables del bagazo en base seca a una temperatura de 500 °C y a una rápida velocidad de calentamiento de 1000 °C/s.

En el estudio termogravimétrico de la pirólisis del bagazo realizado por Bilba *et al*, (1996) la estructura y evolución de la composición química de la pirólisis de las fibras de bagazo de caña de azúcar, fue estudiada en un rango de temperatura de 200 hasta 800 °C y los principales puntos a los que llegaron fueron:

a).- Las modificaciones estructurales en la muestra aparecieron a 200 °C y se intensificaron en el intervalo de 300 a 400 °C.

b).- Entre 300 y 400 °C hay una pérdida de oxidrilos (OH^{-1}) de los constituyentes del bagazo de caña de azúcar. Estas modificaciones están caracterizadas por la desaparición de enlaces C-O, OH y C=C.

- Las temperaturas de 300 hasta 320 °C favorecen la pérdida de (OH^{-1}) de los carbohidratos. A 320 °C, se observa la saturación de enlaces C=C en los anillos bencénicos. También se observa la carboxilación y/o carbonilación de carbohidratos y lignina además de la formación de enlaces C-O-C en las diferentes estructuras.

- A 340 °C la pérdida de (OH^{-1}) en los carbohidratos cesa, se incrementa la aromaticidad de la lignina y hay incremento de los enlaces C-O en los carbohidratos indicando liberación de hidrógeno.

- A 360 °C se presenta la ruptura de enlaces C-O-C formados a 320 °C (dando la formación de monóxido de carbono).

- A 380 °C la aromaticidad de la lignina se incrementa por la pérdida total de (OH^{-1}) y a la vez sufre carboxilación y carbonilación.

c).- A 500 °C, la lignina presenta un número muy reducido de anillos aromáticos.

d).- A 800 °C, el SiO₂ es el mayor constituyente de la ceniza del bagazo. La descomposición térmica del bagazo se realizó hasta la desaparición de todos los enlaces químicos quedando carbón devolatilizado esencialmente y óxidos inorgánicos.

Brossard *et al*, (1997) pirolizaron bagazo en un reactor continuo a 50 Kg/h, encontrando que el 30 % es residuo carbonoso, 45 % ácido piroleñoso, 5 % alquitrán y 20 % gas (% en peso base seca).

Zandersons *et al*, (1999) llevaron a cabo experimentos a escala laboratorio usando un reactor de lecho fijo y 500 g de bagazo. Ellos demostraron que la pirólisis del bagazo produce 23–28 % de residuo carbonoso en un bagazo seco. También encontraron que la emisión de materia volátil empieza a 205 °C y la máxima velocidad de descomposición de la hemicelulosa y celulosa tuvieron lugar a 305 y 350 °C respectivamente. Vieron que la depolimerización de las partículas finas de celulosa ocurrieron en el rango de 200–300 °C. Con lo cual se demostró que si la velocidad de calentamiento de las partículas de celulosa era alta prevalecían las reacciones de depolimerización. Una velocidad baja de calentamiento promueve la pérdida de (OH⁻¹) y de esta manera se forman estructuras cíclicas, las cuales son precursoras las estructuras aromáticas del residuo carbonoso formadas durante el calentamiento de la biomasa de 350–400 °C.

García-Pérez *et al*, (2001) realizaron una pirólisis al vacío de bagazo de caña a escala laboratorio y piloto. Encontraron que la pirólisis hecha a escala laboratorio rindió más materia condensable, menos residuo carbonoso y menos cantidad de gas que la escala piloto. Los líquidos que condensaron son ricos en componentes orgánicos derivados principalmente de lignina.

El gas producido en la pirólisis está principalmente compuesto de CO₂, CO, CH₄, H₂ y C₃H₆. Estos compuestos representan entre el 87.5 y 92.4 % del volumen total de los no condensables. El alto contenido de CO₂ es debido a la gran cantidad de oxígeno en el bagazo. Ambos gases que se generaron en escala piloto y de laboratorio tienen similitud en su composición. Del aceite pirolítico encontraron que tiene un poder calorífico de 22 400 KJ/Kg y comparándolo con el petróleo que tiene 42 000 KJ/Kg, dedujeron que se requiere 1.55 litros o 1.88 Kg de aceite para proveer la misma densidad energética que 1 Kg de petróleo. Entre el 30 y 34 % del aceite puede ser recuperado por pirólisis en vacío.

1.8 Objetivo general

Determinar las características del bagazo de caña de azúcar y medir la cinética de su pirólisis.

1.8.1 Objetivos específicos

- Proveer una base de datos del bagazo de caña de azúcar de origen mexicano sobre su caracterización fisicoquímica.
- Determinar la cantidad de materia volátil condensable y no condensable generada bajo la influencia de la temperatura y una atmósfera de nitrógeno (condiciones de devolatilización).
- Establecer la cinética de la generación materia volátil condensable y no condensable.
- Encontrar la energía de activación del procesos de devolatilización del bagazo.

1.8.2 Metas

Las metas específicas para alcanzar los objetivos del estudio son:

- Diseñar y construir un sistema para realizar las pruebas de devolatilización del bagazo de caña de azúcar.
- Determinar las condiciones que afectan la pirólisis del bagazo.
- Establecer un método para la identificación de los compuestos mayoritarios de la fases condensable y no condensable.
- Realizar las pruebas de devolatilización del bagazo.
- Medir la masa del residuo sólido y de la volátil en sus dos fases.
- Calcular la cinética de la devolatilización del bagazo de caña de azúcar bajo pirólisis.

2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

Se emplearon muestras de bagazo de caña procedentes del ingenio Mahuistlan, ubicado en el estado de Veracruz, México; las cuales fueron acondicionadas previamente a los estudios; se secaron a 105 °C hasta peso constante y se homogeneizaron moliendo y tamizando.

2.1 Caracterización fisicoquímica del bagazo de caña de azúcar.

Análisis elemental porcentual en peso de carbón, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno (CHNS-O).

Determinación de la densidad de biomasa (ASTM E 873-82).

Determinación de humedad (ASTM D 1348-94).

Determinación de la cantidad de extraíbles solubles en alcohol etílico (ASTM E 1690-95) y solubles en agua (ASTM D1110-84).

Determinación de la cantidad de lignina (ASTM D 1721-95)

Determinación de la cantidad de celulosa y hemicelulosa (ASTM D 1696-95).

Determinación de la cantidad de cenizas (ASTM D 1755-95).

Análisis elemental de las cenizas por AES – ICP

Determinación de la cantidad de materia volátil (ASTM E 872 – 82).

Determinación de la cantidad de carbón fijo.

Determinación del poder calorífico de la biomasa (ASTM D 2015).

2.1.1 Análisis elemental porcentual en peso (CHNS-O)

El análisis cuantitativo de los elementos carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre (CHONS) se realizó en un analizador elemental Carlo Erba modelo EA 1110. El principio de operación del equipo está basado en una secuencia de 3 pasos: la muestra es oxidada produciendo una mezcla de gases, los cuales son pasados a través de una columna cromatográfica, para después hacerlo por un detector de conductividad térmica (DCT) que genera una señal eléctrica de salida proporcional a la cantidad de gas presente. Esta señal es alimentada a una estación de trabajo automática que proporciona la composición elemental.

2.1.2 Determinación de la densidad del bagazo

Para determinar la densidad de masa del bagazo se utilizó el método propuesto en la norma ASTM D 873-82. Este método cubre el procedimiento para la determinación de la densidad de masa de partículas combustibles de biomasa con un volumen máximo de partículas de 1 pulg³.

2.1.3 Determinación de la humedad

Para determinar la proporción de la humedad presente en el bagazo de caña de azúcar se utilizó la norma ASTM E 871-82 (aprobado de nuevo en 1998). La humedad es determinada por la pérdida en peso ocurrida en la muestra cuando se calienta bajo condiciones controladas de temperatura, tiempo y atmósfera. Este método cubre la determinación del peso total en base húmeda en los análisis de partículas de madera que pueden ser astillas, polvo, aserrín u otras. El volumen de partículas máximo es de 1 pulg³. La humedad se determina gravimétricamente al tener la diferencia en peso de la muestra antes y después de secar.

2.1.4 Determinación de la cantidad de extraíbles

Para determinar la proporción de las sustancias químicas extraíbles con etanol presentes en el bagazo de caña de azúcar se aplicó la norma ASTM E 1690-95. Los extraíbles son cualquier material encontrados en la biomasa que son solubles en etanol. Ellos no son considerados como parte de los componentes estructurales de la biomasa y pueden ser removidos antes de cualquier análisis químico de la muestra. La extracción prolongada remueve materiales no estructurales que pueden incluir ceras, grasas, resinas, taninos, gomas, azúcares, almidones y pigmentos. Este método cubre la determinación de los extraíbles solubles en etanol, expresados como un porcentaje de biomasa seco, de maderas duras y blandas, materiales herbáceos, residuos agrícolas y papel de desecho. Todos los resultados reportados son relativos al peso seco de la muestra (105 °C). La cantidad de extraíbles en etanol puede determinarse gravimétricamente comparando los pesos de la biomasa antes y después de la aplicación del método.

Para determinar los extraíbles del bagazo solubles en agua se utilizó la norma ASTM D1110-84. El agua a 23 °C ± 2 °C remueve materiales como taninos, gomas, azúcares y

materiales colorantes. El agua caliente a temperatura de ebullición, remueve el almidón y todos los anteriores. Estos métodos cubren la determinación de las sustancias solubles en agua.

Método A: Solubles en agua fría.

Método B: Solubles en agua caliente.

2.1.5 Determinación de la cantidad de lignina

Para calcular la proporción presente de lignina en el bagazo se utilizó el método planteado en la norma ASTM E 1721-95. La lignina a diferencia de los otros componentes de la biomasa, es insoluble en ácidos minerales, de aquí que, la cantidad de lignina puede determinarse gravimétricamente después de hidrolizar la celulosa y hemicelulosa con ácido sulfúrico. Este método cubre la determinación de lignina insoluble en ácido de maderas duras y suaves, residuos agrícolas, materiales herbáceos, papel de desecho, biomasa pretratada con ácido y álcali y residuos sólidos de fermentación. Todos los resultados reportados son relativos al peso seco de la muestra (a 105 °C). La lignina insoluble en ácido es definida como el residuo retenido en un crisol-filtro de porosidad media después de hidrolizar en H₂SO₄.

2.1.6 Determinación de la cantidad de celulosa

Para determinar la cantidad de celulosa del bagazo es necesario realizarle inicialmente un tratamiento de remoción de extraíbles y deslignificado. El bagazo (seco, molido y cribado) fue sometido a extracción sucesiva con una mezcla de benceno-metanol (2:1 v/v) y acetona en un soxhlet por 24 horas. El bagazo (10 g) libre de extraíbles fue suspendido en agua destilada (500 ml) y calentado a 75 °C. Esta suspensión fue tratada con ácido acético glacial (0.6 ml) y clorito de sodio (7.5 g) con agitación ocasional. La adición de ácido y clorito de sodio fue repetida por dos veces más a intervalos de 30 min. El material residual fue enfriado, filtrado y lavado sucesivamente con agua y etanol (Probhu *et al*, 1999). Después del procedimiento anterior se procede a calcular la proporción presente de celulosa y hemicelulosa siguiendo el método de la norma: ASTM D 1696-95. La medición de los componentes oxidables solubles de celulosa en hidróxido de sodio es indicativo de la pureza de la muestra de celulosa, porque la celulosa pura es insoluble en hidróxido de sodio. Los componentes extraídos son por lo regular hemicelulosas, la cual se presenta naturalmente en la madera. Las diferencias en la pureza de la pulpa pueden tener un impacto dramático en el procesamiento y propiedades de los derivados de la celulosa producida de la pulpa.

Este procedimiento no es directamente aplicable a pulpas no refinadas para usarlas en procesos de conversión química porque la solubilidad puede no ser atenuada dentro del tiempo de extracción especificado.

2.1.7 Determinación de la cantidad de ceniza

Para determinar la proporción de ceniza presente en el bagazo se procedió a utilizar el siguiente método propuesto en la norma ASTM E 1755-95. El contenido de ceniza es una medida de la cantidad de minerales y otros materiales inorgánicos presentes en la biomasa. Este método cubre la determinación de ceniza, expresada como el porcentaje de residuos remanentes después de una oxidación seca (a 575 ± 25 °C), de maderas duras y suaves, materiales herbáceos, residuos agrícolas, papel de desecho, biomasa pretratada con ácidos y álcalis y la fracción sólida de residuos de fermentación. Todos los resultados son relativos al peso seco de la muestra (a 105 °C). La cantidad de ceniza puede ser determinada por gravimetría después de estar la biomasa (previamente seca) a alta temperatura (575 ± 25 °C) por un periodo de tiempo suficiente para calcinar la muestra totalmente. Esta prueba fue realizada a muestras con diferente tamaño de partícula ($tp < 420$ μm , $420 < tp < 840$ μm , $tp > 840$ μm).

2.1.8 Análisis elemental de la ceniza

Para determinar los componentes inorgánicos de la ceniza se realizó un análisis elemental por medio de un espectrómetro de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (AES – ICP por sus siglas en inglés). El AES - ICP es un equipo con el cual se puede identificar elementos basándose en su longitud de onda emitida y por medio de su intensidad o brillantes se determina su proporción presente. El rango de longitudes de onda que el AES - ICP detecta es de 190 – 800 nm por lo que puede identificar elementos alcalinos y alcalinotérreos, metales de transición y los elementos del grupo III A con excepción del boro [Willard *et al*, 1991].

Los componentes inorgánicos presentes en las cenizas del bagazo de caña obtenidas con el método propuesto en ASTM E 1755-95 fueron analizadas por la técnica de espectroscopia de emisión atómica en plasma acoplada inductivamente con un equipo ICP Thermo Jarrel Ash, IRIS/AP DUO.

2.1.9 Determinación de la cantidad de materia volátil

La norma ASTM E 872 – 82 determina la cantidad de materia volátil en el análisis de partículas de madera. Este método determina el porcentaje de productos gaseosos, que son liberados bajo condiciones específicas, de partículas de madera.

2.1.10 Determinación de la cantidad de carbón fijo.

El carbón fijo es el contenido de carbón que permanece después de que los volátiles han sido liberados. El carbón fijo es calculado por diferencia después de determinar la humedad, materia volátil y ceniza [FAO, 1993].

2.1.11 Determinación del poder calorífico

Para determinar el poder calorífico del bagazo se procedió a utilizar el procedimiento que dicta la norma ASTM D 2015. El calor liberado por la combustión completa de un combustible, expresado por unidad de masa, es su poder calorífico. Es importante conocer este valor para aplicarse en la generación de energía calorífica o eléctrica. Cuando el material es biomasa, debido a su poca densidad, no se puede trabajar con muestras de 1 g por ser muy voluminosas por lo que puede traer problemas de combustión imperfecta. Por ello se deben preparar “pastillas”, mediante molido y compactado del material, de menos de 1 gramo de peso.

2.2 Devolatilización del bagazo

2.2.1 Determinación de parámetros para los estudios de devolatilización del bagazo de caña de azúcar.

Los parámetros a determinar son para los factores que influyen directamente en la devolatilización: temperatura, tamaño de partícula, velocidad de calentamiento y tiempo de residencia. El criterio que se siguió para la determinación fue el de generar mayor cantidad de materia volátil. Las pruebas de devolatilización del bagazo para determinar los parámetros de operación fueron realizados por termogravimetría bajo atmósfera inerte (N₂). El análisis termogravimétrico (ATG) proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso de la muestra asociado a transiciones térmicas inducidas [Willard *et al*, 1991]. El equipo de ATG

utilizado en este estudio fue Hi-Res TGA 2950, Thermogravimetric Analyzer, TA Instruments; el cual registra directamente la modificación en el peso como función de la temperatura o del tiempo, bajo atmósferas controladas, puede operar de dos modos: la forma dinámica, en la cual se incrementa la temperatura con una velocidad lineal y la forma isotérmica en la cual la temperatura permanece constante.

Para determinar el tamaño de partícula (t_p) se analizaron muestras con dimensiones de: $t_p < 420 \mu\text{m}$, $420 < t_p < 840 \mu\text{m}$ y $t_p > 840 \mu\text{m}$ bajo un flujo de N_2 de $150 \text{ cm}^3/\text{min}$ y calentando de temperatura ambiente hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$ con una rapidez de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Para encontrar el intervalo de temperatura en el cual se presenta la pérdida en peso representativa de la devolatilización, se analizó una muestra de bagazo bajo una atmósfera inerte (N_2 a $150 \text{ cm}^3/\text{min}$) y una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Para verificar el efecto de la velocidad de calentamiento en la generación de materia volátil, a 3 muestras de bagazo con un mismo tamaño de partícula, bajo un flujo de N_2 ($150 \text{ cm}^3/\text{min}$) y con diferente rampa de calentamiento para cada muestra (10 , 20 y $40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) fueron analizadas desde temperatura ambiente hasta $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

El tiempo de residencia, el cual se definió como el tiempo que requiere el material para devolatilizarse en un 90%. Para modificarlo se aplicaron diferentes tiempos de permanencia en determinadas temperaturas y se determinó efectuando una pirólisis en etapas [Uden, 1993]; para esto el ATG se realizó combinando los modos dinámico e isotérmico, bajo las siguientes condiciones: tamaño de partícula de $420 < t_p < 840 \mu\text{m}$, rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, flujo de N_2 de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, isoterma a 200 , 250 , 300 , 350 , 400 , 450 , 500 , $550 \text{ }^\circ\text{C}$ y tiempos de permanencia para cada isoterma de 15 , 60 y 120 minutos.

2.2.2 Pruebas de devolatilización.

2.2.2.1 Identificación de los compuestos mayoritarios que se encuentran en la materia volátil.

La identificación de los compuestos mayoritarios que se encuentran en la materia volátil de la pirólisis del bagazo fue realizada mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (CG – EM). La pirólisis se llevó a cabo bajo un flujo de N_2 ($300 \text{ cm}^3/\text{min}$), en un sistema

que básicamente consiste en una zona de reacción y en una de condensación. La cromatografía de gases – espectrometría de masas combina la separación de componentes con un sistema de detección altamente eficiente. La técnica que el cromatógrafo de gases emplea para separar es la de elusión la cual consiste en que la velocidad con la que viajan los componentes a través de la columna es determinada por su retención sobre el sólido empacado [Grob, 1995].

La función básica del espectrómetro de masas es medir las masas de los componentes individuales que llegan del cromatógrafo, que se han convertido en iones por una carga eléctrica [Grob, 1995]. Los equipos utilizados para la identificación fue un espectrómetro de masas modelo Voyager marca Finnigan acoplado a un cromatógrafo de gases GC 8000 CE Instruments.

Descripción del sistema

En la figura 5 se esquematiza el sistema utilizado para la identificación de los compuestos mayoritarios que se encuentran en la materia volátil.

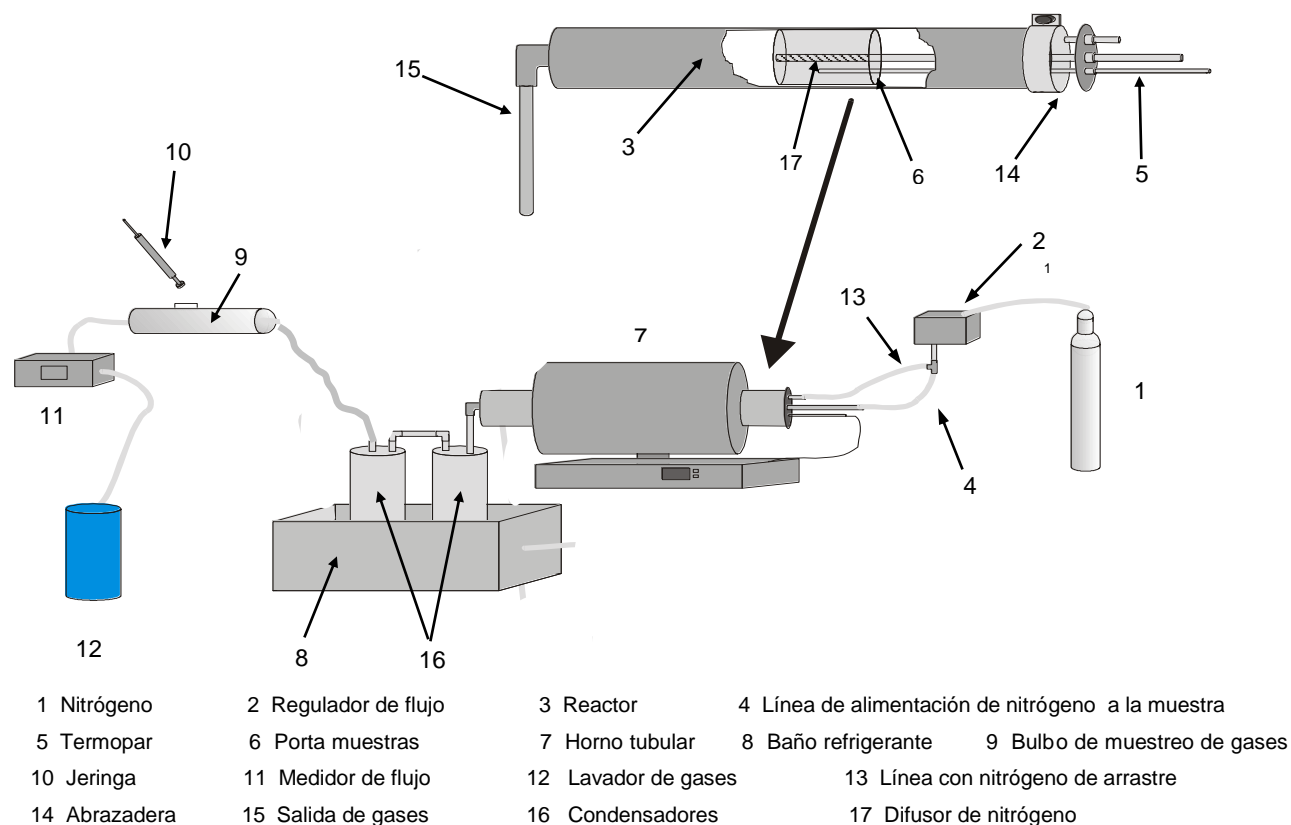


Figura 5. Sistema diseñado para el estudio de la devolatilización del bagazo.

Zona de reacción

El principal elemento de esta zona es el reactor de acero inoxidable (diámetro interno de 5 cm y una longitud de 50 cm), el cual cuenta con un portamuestras cilíndrico de malla de acero inoxidable (diámetro de 4.5 cm y una longitud de 13 cm), que está provisto con un difusor de gas y un termopozo que se encuentran colocados concéntricamente.

El reactor esta colocado horizontalmente en un horno tubular eléctrico (Tipo Tube Furnace 21 100, Termolyne), equipado con un monitor y controlador de temperatura. Para abastecer el consumo de nitrógeno es por medio de cilindros de alta presión y la regulación de su caudal se logró mediante un controlador de flujo másico.

Zona de condensado

La zona de reacción esta conectada inmediatamente a una zona de condensado, la cual debe proporcionar un enfriamiento rápido de la materia volátil. Los vapores orgánicos y el agua son recolectados en una serie de dos condensadores enfriados por CO₂ sólido (hielo seco).

Procedimiento

La identificación de los compuestos mayoritarios que se encuentran en la materia volátil se llevó a cabo realizando los siguientes pasos:

Se pesaron ~5.0 g de bagazo (previamente acondicionado).

Se carga el portamuestras con el bagazo.

Se coloca el portamuestras en el reactor y se cierra herméticamente.

Se coloca el reactor en el horno y se efectúan las conexiones necesarias.

Se verifica la ausencia de fugas.

Se ajusta el flujo de nitrógeno a 300 cm³/min y se activa el horno con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde ambiente hasta 550 °C.

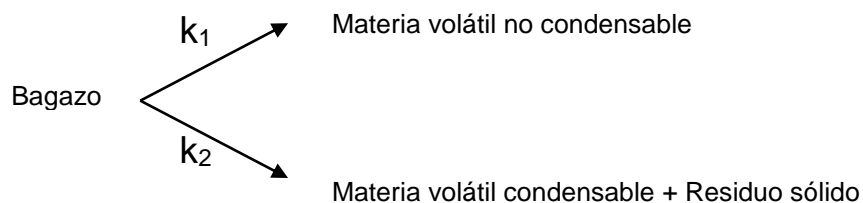
Al llegar a 200 °C se conecta el tren de condensación y se inicia la identificación de los no condensables por CG-EM.

Finalizada la pirólisis (T = 550 °C) el condensado se analiza en el CG-EM para la identificación de sus componentes.

2.2.2.2 Determinación de la cinética para la generación de volátiles condensables y no condensables en la pirólisis del bagazo.

En estudios previos de cinética, modelos de reacción de primer orden han sido utilizados para evaluar los datos obtenidos de la pirólisis de carbón y un gran número de materiales lignocelulósicos [Di Blasi C, 1998]. Los principales modelos suponen que el proceso de pirólisis se desarrolla a través de reacciones paralelas y simultáneas considerando que el bagazo se descompone directamente a productos finales mediante reacciones independientes y unimoleculares [Drummond *et al*, 1996; Encinar *et al*, 1997].

En este estudio se consideró el modelo de Broido-Shafizadeh, que describe la pirólisis de la celulosa, el cual se ajusta a la descomposición del bagazo: [Di Blasi C, 1998].



Conociendo que la reacción global de la pirólisis del bagazo tiene un comportamiento de primer orden, se asume que las reacciones paralelas que la conforman también son de primer orden [Smith, 1965].

La velocidad de formación de la materia volátil no condensable se expresa:

$$\frac{d(MVNC)}{dt} = k_1(MB - MV) \quad (1)$$

donde:

$MVNC$ = masa volátil no condensable

MV = masa volátil total

k_1 = constante de la velocidad de reacción específica para $MVNC$

MB = masa de bagazo

Para la materia volátil condensable es:

$$\frac{d(MVC)}{dt} = k_2(MB - MV) \quad (2)$$

donde:

MVC = masa volátil condensable

k_2 = constante de la velocidad de reacción específica para MVC .

La reacción global de la descomposición de bagazo es $MB \rightarrow MV + MR$ siendo MR la masa del residuo sólido. La expresión para la velocidad de la reacción global es:

$$\frac{d(MB)}{dt} = k(MB - MV) \quad (3)$$

donde:

k = constante de la velocidad de reacción para la descomposición del bagazo

Tomando en cuenta que las reacciones paralelas forman la reacción global su valor de la velocidad es la suma de las velocidades específicas de las dos reacciones **(1)** y **(2)**.

$$k(MB - MV) = k_1(MB - MV) + k_2(MB - MV) \quad (4)$$

y para las constantes de reacción es:

$$k = k_1 + k_2 \quad (5)$$

Con objeto de determinar k_1 y k_2 separadamente, se parte de las ecuaciones **(1)** y **(2)** y en cualquier tiempo la relación de las concentraciones puede ser definida como:

$$\frac{MVNC}{MVC} = \frac{k_1}{k_2} \quad (6)$$

Despejando k_2 de **(6)** y sustituyendo en **(5)** resulta:

$$k = k_1 + k_1 \left(\frac{MVC}{MVNC} \right) \quad (7)$$

Despejando k_1 de **(7)**

$$k_1 = k \left(\frac{MVNC}{MVNC + MVC} \right) \quad (8)$$

Obteniendo k_2 de igual manera, queda expresada como:

$$k_2 = k \left(\frac{MVC}{MVNC + MVC} \right) \quad (9)$$

Para determinar los valores de k_1 y k_2 es necesario conocer k , $MVNC$ y MVC . Para esto, el valor de k se obtiene integrando la ecuación **(3)** y aplicando el limite inferior ($t_i = 0$, $MV = 0$). Resultando

$$\ln \left(\frac{MB}{MB - MV} \right) = kt \quad (10)$$

Del mecanismo de la reacción global la expresión para el residuo sólido es:

$$MR = MB - MV \quad (11)$$

Sustituyendo en **(10)** MR queda:

$$\ln \left(\frac{MB}{MR} \right) = kt \quad (12)$$

De acuerdo al mecanismo de las reacciones de primer orden y a la ecuación **(12)** la gráfica de $\ln (MB/MR)$ vs t genera una línea recta cuyo valor de la pendiente corresponde al valor de k .

2.2.2.2a Cuantificación de la masa de residuo sólido (MR)

El porcentaje de la masa del residuo sólido remanente de la pirólisis del bagazo fue obtenido por ATG en etapas con las siguientes condiciones: velocidad de calentamiento 10 °C/min, N₂ a 100 cm³/min, isothermas a 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 y 550 °C y tiempo de permanencia para cada isoterma de 60 minutos.

2.2.2.2b Cuantificación de la masa volátil condensable (MVC)

La materia condensable obtenida de la pirólisis del bagazo realizada en etapas, fue cuantificada gravimétricamente. Dicha pirólisis fue llevada a cabo en un sistema semejante al anterior pero con un flujo de N₂ de 100 cm³/min. La descripción del sistema se presenta en la figura 6.

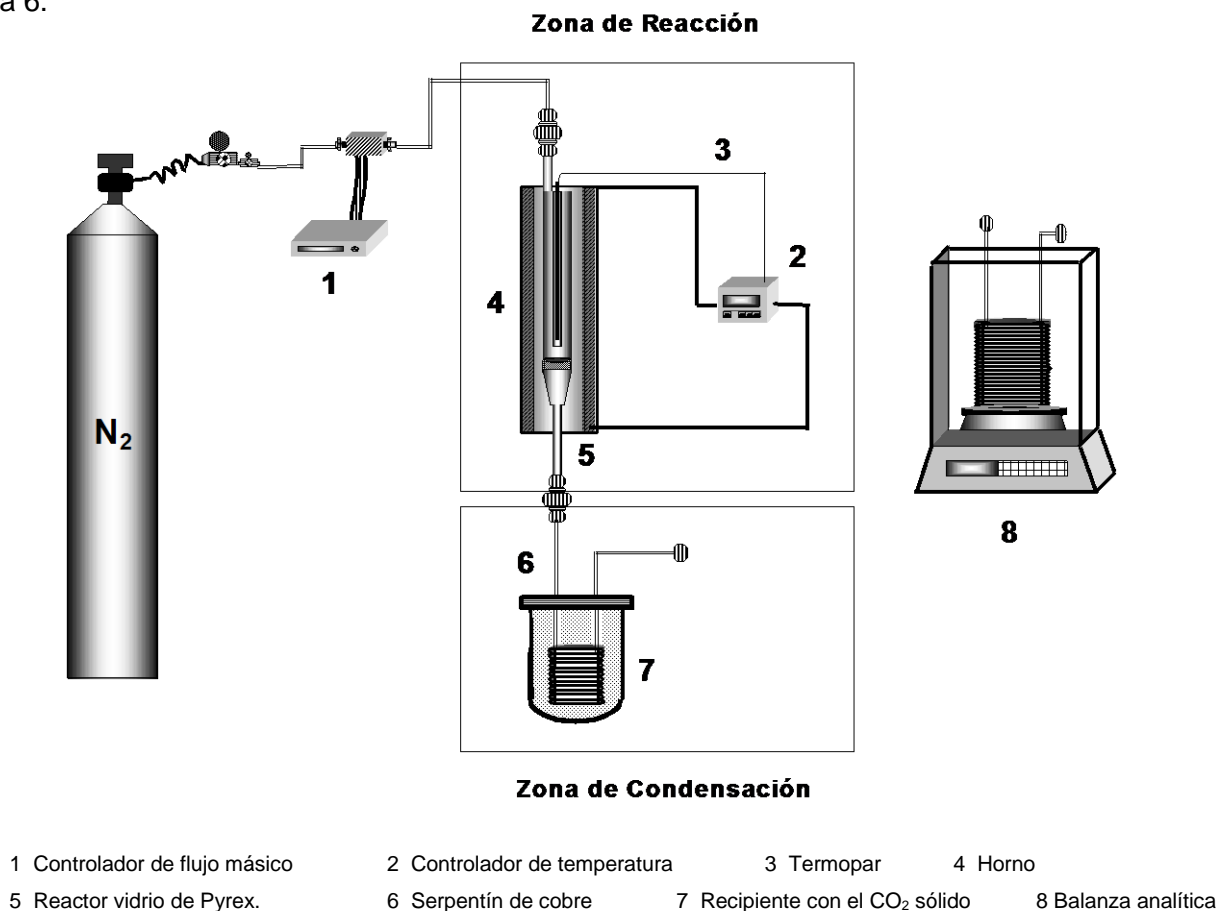


Figura 6. Sistema de recolección de volátiles condensables.

Zona de reacción

Para este sistema el reactor tubular es construido de vidrio Pyrex (diámetro interno de 2 cm y una longitud de 27 cm), el cual cuenta con un termopozo concéntrico (0.3 cm de diámetro) y una placa de vidrio poroso para sostener la muestra. El reactor está insertado verticalmente en un horno tubular eléctrico, también equipado con un monitor y controlador de temperatura. El suministro de nitrógeno es por medio de cilindro de alta presión y la regulación de su caudal se logró mediante un controlador de flujo másico.

Zona de condensado

En este caso la condensación se realiza en un intercambiador de calor con una longitud de 40 cm y un diámetro de 0.4 cm, en forma de serpentín, construido de cobre y enfriado con CO₂ sólido (hielo seco, T~ -80 °C). El serpentín es pesado antes y después de cada etapa de la pirólisis en una balanza analítica, para determinar la cantidad de masa volátil condensable.

Procedimiento

La cuantificación de la masa volátil condensable se determinó realizando los siguientes pasos:

Se pesaron ~0.7 g de bagazo (previamente acondicionado).

Se carga el reactor con el bagazo.

Se coloca el reactor en horno y se efectúan las conexiones necesarias.

Se verifica la ausencia de fugas.

Se establece el flujo de nitrógeno 100 cm³/min y se activa el horno con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Una vez alcanzada la temperatura predeterminada se conecta el serpentín que previamente ha sido pesado y se sumerge en el refrigerante.

Transcurridos los 60 minutos, que es el tiempo determinado experimentalmente para cada isoterma se desconecta el serpentín y se procede a pesarlo.

Concluida la isoterma, se modifica la temperatura y se repiten los dos últimos pasos hasta obtener los datos requeridos.

Expresión de los resultados de cuantificación de la materia volátil condensable

El porcentaje de materia volátil condensable (% MVC) para cada isoterma está expresada de acuerdo con:

$$\% MVC = \frac{MVC}{MB_i} * 100 \quad (13)$$

donde:

MB : masa del bagazo inicial.

2.2.2.2c Cálculo de la masa volátil no condensable (MVNC)

Para el cálculo del porcentaje de la masa volátil no condensable se parte del balance de materia de la pirólisis del bagazo, el cual se expresa:

$$MB = MVNC + MVC + MR \quad (14)$$

donde:

MR = masa del residuo sólido

Normalizando **(14)** y expresando en porcentaje resulta

$$100\% = \%MVNC + \%MVC + \%MR \quad (15)$$

Despejando $\% MVNC$ de **(3)** se obtiene

$$\% MVNC = 100\% - \%MVC - \%MR \quad (16)$$

2.2.2.3 Determinación de la energía de activación para la devolatilización del bagazo

La energía de activación es la energía adicional que requieren las moléculas para llevar a cabo una reacción química. Se determina a partir de los valores de la constante de velocidad específica de reacción a dos o más temperaturas. La dependencia de la constante de velocidad con la temperatura se expresa por la ecuación de Arrhenius:

$$\frac{d \ln k}{dt} = \frac{E}{RT^2} \quad (17)$$

Su forma integrada

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + A \quad (18)$$

donde:

k = Constante de velocidad de reacción

A = Constante

E = Energía de activación

T = Temperatura (K)

R = Constante general de los gases

Siendo válida esta relación solo cuando el diagrama de $\ln k$ vs $1/T$ es una línea recta y cuya pendiente se correlaciona al cociente de $-E/R$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización fisicoquímica del bagazo

En la tabla 7 se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica realizada al bagazo en estudio; los cuales se encuentran dentro de los intervalos reportados para los bagazos de Brasil, Australia, India, Egipto, Cuba, Nigeria, EE.UU., China y Sudan [Cortez *et al*, 1997; Drummond *et al*, 1996; Jorapur *et al*, 1997; Minkova *et al*, 2000, 2001; Jenkins *et al*, 1998; Lian Tan *et al*, 2000; Villegas *et al*, 2000; García-Pérez *et al*, 2001 a, 2001 b; Lutz *et al*, 1998; Skrifvars *et al*, 1998; Bilba *et al*, 1996; Gabra *et al*, 2001 a, 2001 b; Darmstadt *et al*, 2001; Rasul, 1999; Luo *et al*, 1992; Zandersons *et al*, 1999; Kansoh *et al*, 1999; Rafiquil *et al*, 2000].

3.2 Determinación de los parámetros de operación de la devolatilización

En la figura 7 se muestran las curvas de ATG dinámicas, donde se observa el efecto del tamaño de partícula en la generación de volátiles. Resultando que el tamaño de las partículas de bagazo apropiado es el intervalo de 420 a 840 μm .

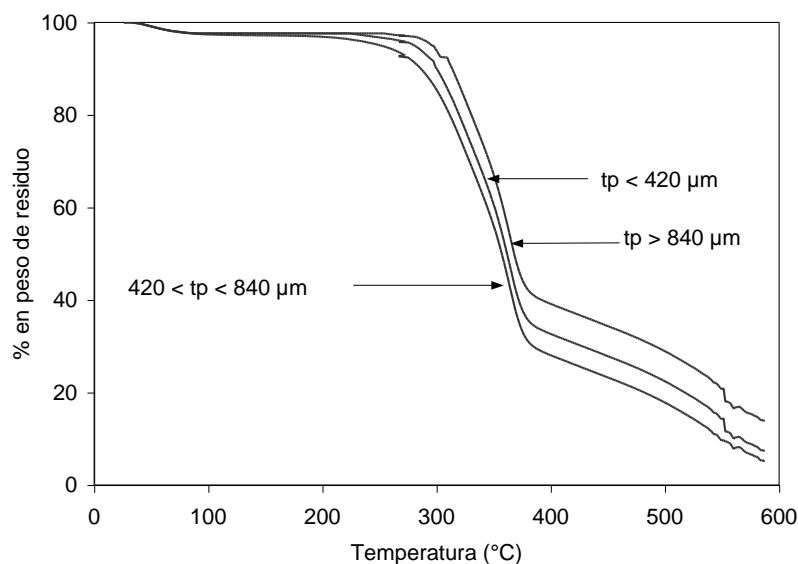


Figura 7. Determinación de tamaño de partícula

Tabla 7. Resultados de la caracterización fisicoquímica del bagazo

| Parámetro | Unidades | Magnitud |
|--|-------------------|------------------------|
| Análisis elemental ^a | | |
| C | % | 44.62 |
| H | % | 5.99 |
| N | % | 0.51 |
| S | % | 0.25 |
| O | % | 48.62 |
| Análisis composicional ^{a,b} | | |
| Celulosa | % | 40.88 |
| Hemicelulosa | % | 20.70 |
| Lignina | % | 22.80 |
| Análisis proximal ^c | | |
| Humedad ^d | % | 4.42 |
| Materia volátil | % | 81.66 |
| Carbón fijo | % | 8.82 |
| Ceniza (tp<420, 420 < tp < 840, tp>840) | % | (8.00 , 5.10 , 2.94) |
| Composición de la ceniza | | |
| Al ₂ O ₃ | % | 6.64 |
| SiO ₂ | % | 65.30 |
| TiO ₂ | % | 0.21 |
| Fe ₂ O ₃ | % | 2.93 |
| CaO | % | 1.87 |
| MgO | % | 1.81 |
| Na ₂ O | % | 1.26 |
| K ₂ O | % | 10.02 |
| SO ₃ | % | 1.97 |
| P ₂ O ₅ | % | 1.79 |
| Extraíbles | | |
| Etanol | % | 3.10 |
| Agua | % | 3.00 |
| Propiedades físicas | | |
| Densidad | Kg/m ³ | 184.48 |
| Poder calorífico | KJ/Kg | 7639.18 |

a Base seca **b** Libre de extraíbles

c Provee las cantidades relativas de compuestos ligeros (orgánicos volátiles) comparada a el carbón fijo (orgánicos no volátiles) [FAO, 1993].

d Base húmeda

Las curvas experimentales de los ATG obtenidas para el bagazo bajo diferentes velocidades de calentamiento son presentadas en la figura 8 en las que se observa que la velocidad de 10 °C/min es la que produce mayor cantidad de volátiles.

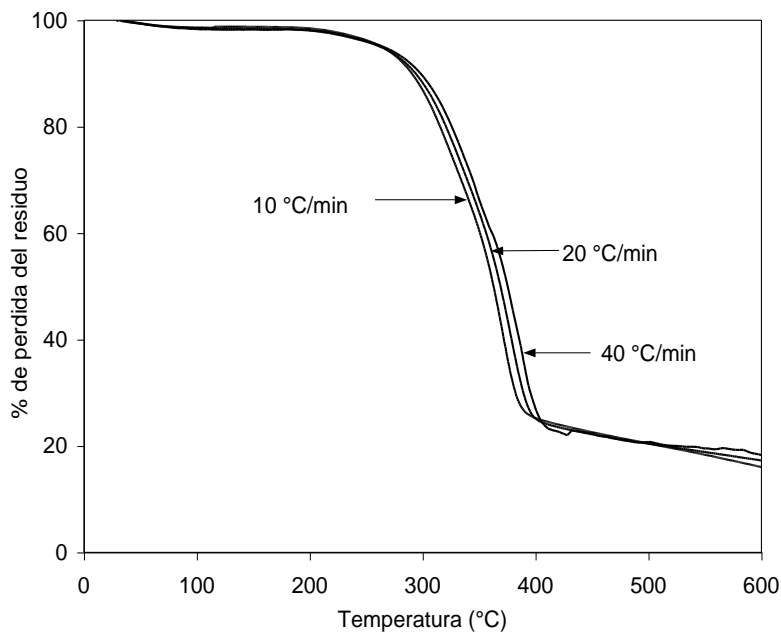


Figura 8. Determinación de la rampa de calentamiento

Analizando la curva del ATG con una rampa de calentamiento de 10 °C/min de la figura 8, se encuentra que a partir de 200 hasta 550 °C se tiene la mayor pérdida de peso de la muestra, atribuida al proceso de devolatilización.

En la figura 9 a y b se ve el efecto que ejerce el tiempo de residencia por isoterma en la pirólisis del bagazo. No obstante, que la mayor cantidad de volátiles generados se presentó a 120 minutos, se observa que, la influencia significativa en la velocidad de devolatilización se tiene a un tiempo cercano a 60 minutos.

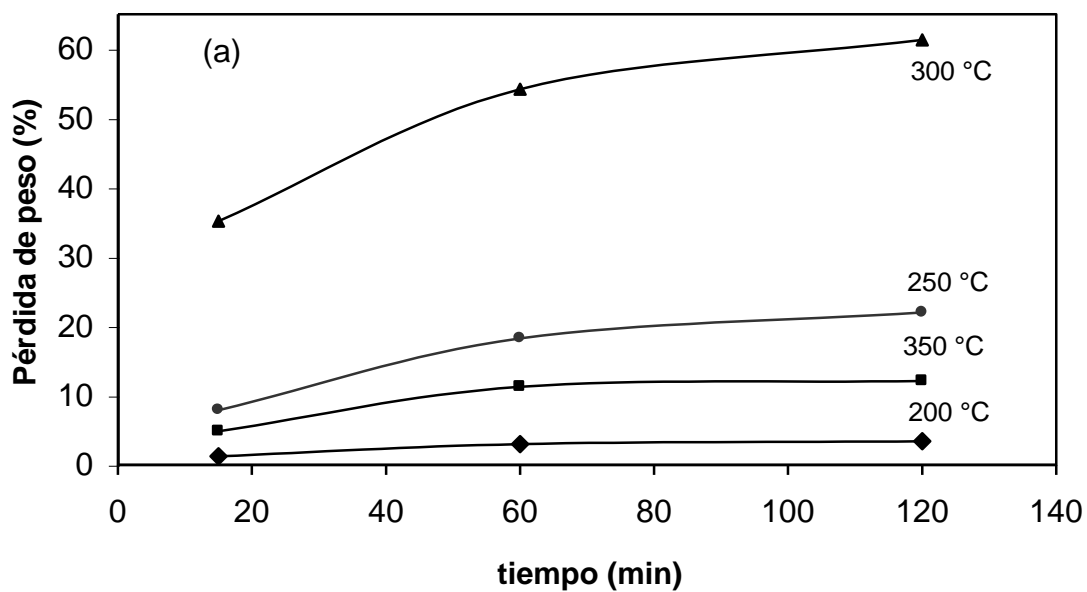


Figura 9 a. Efecto del tiempo de residencia por isoterma (de 200 – 350 °C)

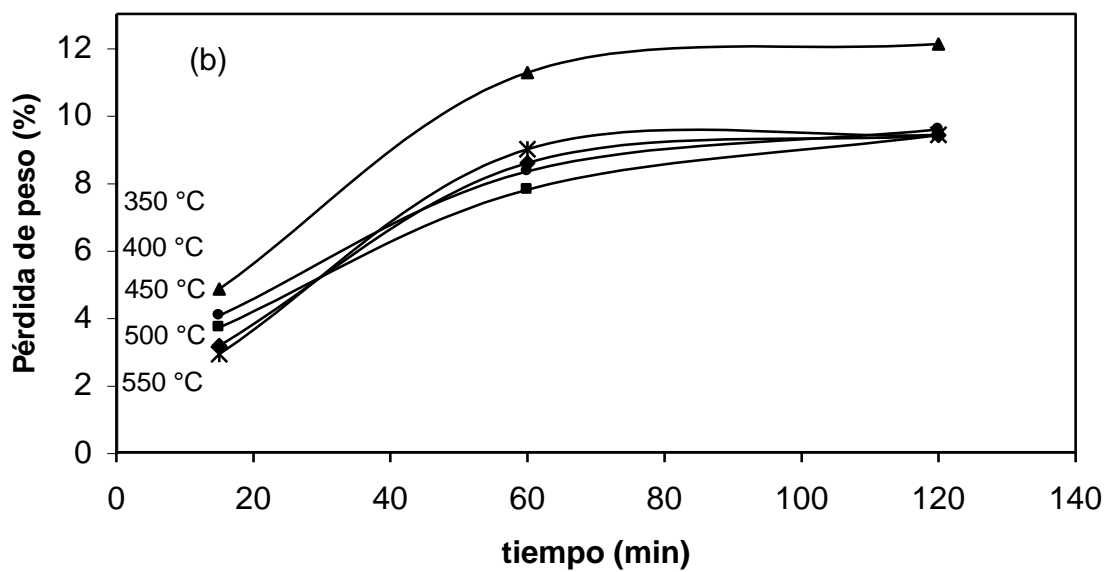


Figura 9 b. Efecto del tiempo de residencia por isoterma (de 350– 550 °C)

3.3 Identificación de los compuestos mayoritarios de la materia volátil

Los componentes detectados en la materia volátil no condensable fueron CO₂ y CO, representando aproximadamente el 75 % del total producido. Mientras que de la masa volátil condensable se identificaron los compuestos mostrados en la tabla 8.

Tabla 8. Compuestos identificados en la materia volátil condensable de la pirólisis del bagazo de caña de azúcar.

| Compuesto | |
|-------------------------------------|--|
| Ácido acético | 1,2 Benzenediol |
| Ácido propanoico | 2,3 Dihidroximetil-2-furancarboxaldehido |
| 2-Furancarboxaldehído | 3-Metil-1-2-benzenediol |
| 1-(2-Furanil) etanona | 4-Etil-2- metoxifenol |
| Furanona | 2,6- Dimetoxifenol |
| Butenal | Eugenol |
| 5 Metil-2-furoncarboxaldehído | Ácido vainílico |
| 3 Metil 2-furanona | 2 Metoxi-4(1-propenil) fenol |
| Fenol | 1-(4 Hidroxi-3- metoxifenol) etanona |
| 3 Metil-2,4 imidazolidinediona | 1-6 Anhidro-β-glucopironosa |
| Ácido Metiléster-3-furancarboxílico | Hidroquinona |
| 2-Metoxifenol | 2,6 Dimetoxi-4(2-propenil) fenol |
| Maltol | Ácido hexadecanoico |
| 1,4:3,6Dianhidro αD-glucopiranososa | 1,2,4-Trimetoxi-5-(1propenil)benceno |
| 2,3 Dihidrobenzofurano | 5 Hidroximetil-2-furancarboxaldehido |

3.4 Determinación de la proporción de los productos de la pirólisis del bagazo.

En la tabla 9 se presentan los datos del residuo sólido obtenidos del ATG por etapas, además la cantidad de masa condensable encontrada con el sistema de devolatilización y también los resultados de los cálculos de la masa volátil no condensable.

Tabla 9. Datos de la fracción sólida, volátil condensable y no condensable.

| Temperatura (° C) | No condensables (%) | Condensables (%) | Residuo (%) |
|------------------------|--------------------------|-----------------------|------------------|
| 200 | 2.76 | 1.43 | 95.81 |
| 250 | 17.58 | 6.97 | 75.45 |
| 300 | 47.46 | 21.37 | 31.17 |
| 350 | 32.12 | 43.04 | 24.84 |
| 400 | 32.69 | 44.96 | 22.35 |
| 450 | 24.85 | 54.86 | 20.29 |
| 500 | 25.11 | 56.60 | 18.29 |
| 550 | 26.14 | 57.43 | 16.43 |

3.5 Cinética de la pirólisis del bagazo de caña de azúcar.

La recta formada por la gráfica de $\ln (MB/MR)$ vs t se muestra en las figuras 10, 11 (a) y (b) para los datos de la generación de MVNC, MVC y la total de la devolatilización para la pirólisis del bagazo de caña de azúcar a la temperatura de 300 °C, siendo similar este comportamiento para la cinética a otras temperaturas. Los valores de k_{MV} , k_{MVNC} y k_{MVC} , se obtienen del análisis de mínimos cuadrados para las líneas graficadas. La tabla 10 presenta los resultados de los valores de k_{MV} , k_{MVNC} y k_{MVC} a diferentes temperaturas.

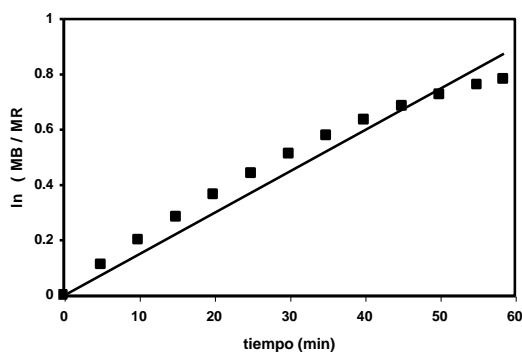


Figura 10. Determinación de k de la ecuación (12) para la generación de MV en la pirólisis del bagazo.

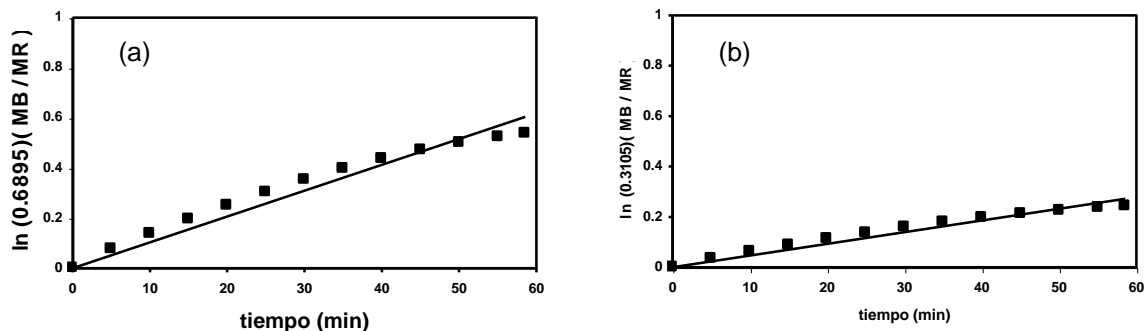


Figura 11. Pirólisis del bagazo de caña. Determinación de (a) k_{MVNC} y (b) k_{MVC} a 300 °C.

Tabla 10. Valores de k_{MV} , k_{MVNC} y k_{MVC} a diferentes temperaturas en la pirólisis de bagazo.

| Temperatura (°C) | $k \times 10^{-4} (s^{-1})$ | | |
|------------------|-----------------------------|-------|-------|
| | MV | MVNC | MVC |
| 200 | 4.34 | 2.86 | 1.48 |
| 250 | 31.79 | 22.80 | 9.03 |
| 300 | 133.10 | 91.77 | 41.33 |
| 350 | 16.18 | 6.91 | 9.26 |
| 400 | 13.32 | 4.11 | 9.21 |
| 450 | 12.63 | 3.94 | 8.69 |
| 500 | 14.43 | 4.43 | 9.99 |
| 550 | 15.06 | 4.71 | 10.35 |

Finalmente, la energía de activación para las generaciones de MVNC, MVC y MV fueron obtenidas de los valores de k a diferentes temperaturas. De la ecuación (18), una gráfica de $\ln k$ vs $1/T$ cuya pendiente corresponde ser E/R para la formación de MV en la pirólisis de bagazo, figura 12. La tabla 11 proporciona los resultados del análisis de mínimos cuadrados de la ecuación de Arrhenius correspondiente.

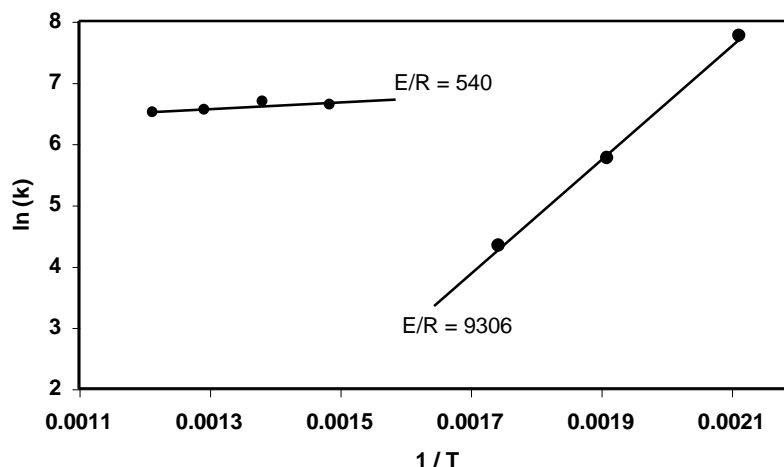


Figura 12. Determinación de la E/R de la ecuación (18) para la formación de MV.

Tabla 11. Energías de activación de la formación MV, MVNC y MVC durante la pirólisis del bagazo de caña.

| Temperatura (°C) | Ea (KJ / mol) | | |
|------------------|---------------|-------|-------|
| | MV | MVNC | MVC |
| T < 350 °C | 77.37 | 78.48 | 75.05 |
| T > 350 °C | 4.49 | 4.71 | 4.39 |

3.6 Discusión de resultados

Una variable importante en la pirólisis de biomasa es el tamaño de partícula. La diferencia en la generación de volátiles, por el efecto de dimensión se origina por dos razones principales. En partículas mayores de 840 μm durante su proceso de devolatilización se presentan problemas de transferencia de masa y de calor [Koufopoulos *et al*, 1989]. Y para las menores de 420 μm , la disminución en la producción de volátiles se debe a la existencia de mayor contenido de material inorgánico inherente, como se observó en la determinación de la cantidad de ceniza. Esto coincide con las observaciones de Lou y Stanmore (1992).

Otro factor significativo que influye en el proceso de pirólisis es la rampa de calentamiento, como se muestra en la figura 8. La consecuencia importante que se muestra es en la cantidad de materia volátil producida con relación al residuo carbonoso. Cuando la velocidad de calentamiento disminuye, el tiempo necesario para alcanzar cierta temperatura aumenta, facilitando las reacciones de deshidratación, depolimerización, carbonilación, carboxilación y transglicosilación y por consecuencia la cantidad de materia devolatilizada alcanzada a esta temperatura también aumenta. Las tres curvas obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento, después de una etapa de descomposición de alta velocidad, alcanzan un valor común para la masas de residuo sólido. Estos comportamientos concuerdan con lo reportado en la literatura [Yorgun *et al*, 2001].

Analizando la curva generada con la rampa de 10 °C/min de la figura 8, la pérdida de peso que comienza a los 200 °C, se relaciona según la literatura, al inicio de la pirólisis de la lignina y la hemicelulosa contenidas en el bagazo. A partir de 250 y hasta ~ 400 °C, se tiene la etapa de descomposición de alta velocidad donde se encuentra la máxima devolatilización de la hemicelulosa, celulosa y lignina; las moléculas remanentes de estos compuestos generan la siguiente pérdida de peso hasta los 550 °C que corresponde a la temperatura en la que la reacción termina [Ouensanga *et al*, 1988].

Analizando el comportamiento que se tiene con los diferentes tiempos de residencia (figura 9), se observa que a una temperatura dada y a mayor tiempo, la cantidad de volátiles generada es mayor, sin embargo se observa también, que la relación de la cantidad devolatilizada con respecto al tiempo se reduce drásticamente después de 60 minutos; esto puede ser explicado por la consideración de que pasado este tiempo y ha dicha temperatura la cantidad de material volatilizable se ha consumido casi en su totalidad.

Otro punto a destacar y que confirma la consideración anterior, es el hecho de que a partir de la isoterma de 350 °C los cambios de peso en los tiempos de permanencia se reducen considerablemente (~ 5 veces) presentándose el mismo comportamiento para la de 400 °C, continuando hasta la isoterma final con una tendencia casi constante.

La degradación térmica del bagazo a productos volátiles y residuo sólido en atmósfera inerte involucra una serie de reacciones una variedad de productos. De los cuales los mayoritarios fueron identificados (tabla 8) y concuerdan con los reportados en la literatura

[Shafizadeh, 1987; García-Pérez, 2001b]. La serie de reacciones incluyen: inicialización del radical libre deshidratación, depolimerización, por ejemplo la producción de 1,6 anhidro- β -glucopiranosos provenientes de la celulosa; formación de grupo carbonilos y carboxilo tal como la desacetilación de la hemicelulosa siendo en la pirólisis el principal precursor del ácido acético, mientras que para los derivados fenólicos su formador es la lignina.

La evolución de CO_2 y CO , condensación de los productos insaturados y división de cadenas laterales a través de mecanismos de radicales libres conduce a residuo carbonoso.

En la mayoría de la literatura sobre pirólisis del bagazo de caña, reportan datos sobre la cuantificación de las fracciones obtenidas pero solo a la temperatura máxima de trabajo, que por lo general para la pirólisis convencional se encuentra entre 500 y 600 °C. En este trabajo se reportó la cuantificación de las fracciones volatilizadas y el residuo sólido para cada una de las isoterms establecidas (tabla 9) y el comparativo con los datos de referencia se muestran en la tabla 12, encontrándose que los experimentales son muy cercanos a los publicados a pesar de pequeñas diferencias en las condiciones de operación (temperatura, rampa de calentamiento y tiempo de permanencia)

Tabla12. Comparación de la cuantificación de la fracción sólida, volátil condensable y no condensable a ~550 °C.

| Parámetro | Zandersons (1999) | García-Pérez (2001) | Experimentales |
|------------------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Temperatura (°C) | 520 | 530 | 550 |
| Rampa de cal. (°C/min) | 10 | 12 | 10 |
| Tiempo de permanencia (min) | 45 | 60 | 60 |
| MVNC (%) | 21.6 | 18.6 | 26.2 |
| MVC (%) | 57.7 | 62.0 | 57.4 |
| MR (%) | 20.7 | 19.4 | 16.4 |

Con los datos de la proporción de fase, los del ATG dinámico-isotérmico y considerando el modelo de reacción de primer orden, se logra encontrar una constante de velocidad específica por fase y por isoterma. El ajuste al modelo tiene una alta correlación, como se puede ver para la isoterma de 300 °C, tanto para la reacción global (figura 10) como para sus

reacciones paralelas (figuras 11 a y b) y este mismo comportamiento lo presentan las demás isoterma.

Analizando los valores de las constantes de velocidad específica (k_{MV} , k_{MVNC} y k_{MVC}) que se presentan en la tabla 10, se observa que alcanzan valores significativos por debajo de 350 °C, esto se debe a que en este rango de temperatura se llevan a cabo las principales reacciones de la pirólisis, ocasionando que la hemicelulosa y celulosa se consuman casi en su totalidad y parcialmente la lignina [Beall *et al*, 1970].

Puesto que la reacción global esta constituida por las reacciones paralelas, se puede ver que el contribuyente mayoritario en este intervalo de temperatura es la generación de materia volátil no condensable, así mismo se observa que la influencia de la temperatura en las constantes de velocidad es más significativa para la formación de MVNC que para la de MVC.

Este hecho sugiere que la energía de activación para la generación de MVNC es más alta que para la formación de MVC, o lo que significa que, para este intervalo de temperatura un incremento de ésta promueve la producción de MVNC más que de MVC. Y al analizar los valores de las energías de activación (tabla 11) para cada fase se observa que, efectivamente la energía de activación para la generación de MVNC es mayor que para la de MVC.

Por otra parte, regresando al análisis de los valores de las constantes de velocidad específica para el intervalo de temperatura de 350 °C en adelante, se muestra una disminución drástica de los valores de las constantes de velocidad, atribuida a que el proceso de devolatilización de los compuestos del bagazo ha sido casi concluido [Roque-Díaz *et al*, 1985; Ouensanga *et al*, 1988].

A excepción de la isoterma de 350 °C, se tienen valores de constantes de velocidad similares, tanto para la formación de MVNC como para la de MVC. El comportamiento anterior es adjudicado a que a temperaturas menores a 400 °C se completa la reacción de devolatilización de la lignina remanente y para las mayores, a la continua devolatilización del residuo carbonoso [Koufopoulos *et al*, 1989].

El decremento en las constantes de velocidad marca el cambio de la contribución a la constante de velocidad global para la generación de productos, siendo ahora la MVC el mayor

contribuyente y por ende el más favorecido. Sin embargo, al aumentar la temperatura no se presenta incremento en el valor de las constantes de velocidad, originando que sus energías de activación sean considerablemente bajas.

Los valores estimados, en este trabajo, para las energías de activación infieren que para el intervalo de temperatura de 200 a 300 °C, las reacciones son muy sensibles a la temperaturas. El valor numérico obtenido de 77 KJ/mol es comparable con los reportados en la literatura de 70 a 90 KJ/mol [Luo *et al*, 1992].

Sin embargo, para el siguiente intervalo, la influencia de la temperatura en la reacción de devolatilización disminuye drásticamente, siendo de ~5 KJ/mol. Este segundo valor para la energía de activación de la pirólisis de bagazo de caña de azúcar no tiene referencia de comparación, no obstante que para la pirólisis de la haya se reportan los valores para antes y después de 280 °C [Beal *et al*, 1970].

4. CONCLUSIONES

Las aportaciones del presente estudio para la cinética de la pirólisis del bagazo de caña de azúcar de origen mexicano son las siguientes:

- Se generó información suficiente acerca del bagazo de caña de azúcar nacional para establecer su base de datos. Entre las características más importantes a citar son:
 - Los principales componentes del bagazo son: celulosa, hemicelulosa y lignina.
 - Su composición elemental esta formada principalmente por: carbón, oxígeno e hidrógeno.
 - El valor promedio del contenido de ceniza se encuentre en 5 % en peso.
 - Se determinó que las partículas con tamaño pequeño presentan mayor contenido de ceniza.
 - Y su poder calorífico es de ~7600 KJ/Kg.
- Se establecieron los parámetros de operación para el tamaño de partícula, intervalo de temperatura, velocidad de calentamiento y tiempo de residencia en función de la mayor cantidad de materia volátil generada, resultando: $420 < t_p < 840$; 200 a 500 °C y 10 °C/min respectivamente.
- Para fijar el tiempo de residencia, también influyó la relación de la cantidad devolatilizada con respecto al tiempo, determinando a 60 minutos como el tiempo de permanencia a emplear.
- Los productos volátiles condensables y no condensables identificados corresponden a los generados por la pirólisis de los componentes del bagazo de caña.
- Se obtuvo por isoterma, la cuantificación del rendimiento de los productos por fase de la pirólisis. Para 550 °C la masa volátil no condensables 26 %; masa volátil condensable 57 % y masa del residuo sólido 16 %.
- El mecanismo que se consideró para el proceso de pirólisis del bagazo fue el de Broido – Safizadeh. El ajuste se realizó a un modelo cinético de reacción de primer orden, que se desarrolla a través de reacciones paralelas y simultáneas.

- Se determinó la cinética de los productos de la pirólisis del bagazo, en el rango de 200 a 550 °C, estimándose las constantes de velocidad específicas por isoterma, tanto para la reacción de devolatilización global como para las reacciones paralelas (MVNC y MVC)
- Se encontraron dos valores para la energía de activación; 77 KJ/mol para las temperaturas menores a 350 °C y 5 KJ/mol para las superiores.
- En base a los valores de las constantes de velocidad y de la energía de activación para el intervalo de 200 a < 350 °C, se infiere que las reacciones son muy sensibles a la temperatura.

5. TRABAJO FUTURO

Los datos generados en este trabajo proveen información importante para el diseño y modelaje de sistemas de combustión del bagazo de caña de azúcar sin embargo, aún requieren del conocimiento de otras variables tales como: composición del residuo carbonoso y temperaturas de ignición de la mezcla de volátiles, el estudio de estas variables es importante para mejorar la combustión del bagazo, incrementando su rendimiento energético y disminuyendo las emisiones contaminantes a la atmósfera.

Otro punto importante de los procesos pirolíticos de la biomasa es la aplicación en la industria de los componentes de su materia volátil condensable (aceite pirolítico), de manera semejante a los compuestos derivados del petróleo, llegando a ser una alternativa muy atractiva a estudiar, proponiéndose inicialmente la cuantificación de los componentes del aceite pirolítico, y la determinación de los factores a considerar para la purificación de éste.

6. ABREVIATURAS

| | |
|------------------|---|
| A | Constante de la ecuación de Arrhenius |
| ADP | Adenosin di fosfato |
| AES-ICP | Espectrometría de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| ATG | Análisis termogravimétrico |
| ATP | Adenosin tri fosfato |
| CG – EM | Cromatógrafo de gases - espectrómetro de masas |
| DTC | Detector de conductividad térmica |
| E | Energía de activación |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| Gas LP | Gas licuado de petróleo |
| GNS | Gas natural sintético |
| k | Constante específica de velocidad de descomposición |
| k_{MV} | Constante específica de velocidad de materia volátil |
| k_{MVC} | Constante específica de velocidad de materia volátil condensable |
| k_{MVNC} | Constante específica de velocidad de materia volátil no condensable |
| MB | Masa del bagazo |
| MR | Masa del residuo |
| MV | Masa volátil |
| MVC | Masa volátil condensable |
| MVNC | Masa volátil no condensable |
| NAD ⁺ | Dinucleotido de nicotin-amida-adenina |
| NADN | Dinucleotido de nicotin-amida-adenina reducido |
| NO _x | Óxidos de nitrógeno |
| Pi | Fosfato |
| R | Constante general de los gases |
| SO _x | Óxidos de azufre |
| T | Temperatura |
| tp | Tamaño de partícula |

7. REFERENCIAS

- Bain Richard L, Ralph P. Overend and Kevin R. Craig; "*Biomass-Fired Power Generation*"; Fuel processing technology 54 (1998) 1–16.
- Baldwin Sam, and Colleagues, "*Fueling Development: Energy Technologies For Development Countries; Chapter 6: Energy Conversion Technologies*", The U.S. Office of Technology Assessment (OTA), Renewable Energy & Energy Efficiency Reports, Congress of the United States, 1992.
- Basile de Castro, Fernando; "*The Use Of Treatment To Upgrade Lignocellulosic Materials For Animal Feed*"; B. Sc., Agronomy-University of Sao Paulo; M. Sc., Animal nutrition – University of Sao Paulo; Brazil, Tesis sumitada para el grado de Doctor de Filosofía en la Universidad de Aberdeen; Septiembre,1994.
- Beall F.C., H.W. Eickner; "*Thermal Degradation of Wood Components*"; Forest Products Laboratory; Forest Service; U.S. Department of Agriculture; May 1970.
- Bilba Ketty and Alex Ouensanga; "*Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study Of Thermal Degradation Of Sugar Cane Bagasse*"; Journal of analytical and applied pyrolysis 38 (1996) 61–73.
- Bonato Fabio, "*Tecnologías Para El Tratamiento De Residuos Industriales Por Termodestrucción*"; Seminario, La gestión integral de los residuos sólidos, Asociación para el estudio de los residuos sólidos (ARS, Buenos Aires, Argentina) e International solid waste association (ISWA, Copenhagen, Denmark), 2000.
- Brossard Perez L. E, Cortez L. A. B; "*Potential For The Use Of Pyrolytic Tar From Bagase In Industry*"; Biomass and bioenergy; 12, 5 (1997) 363 – 366.
- Cargnelutti, M., Cornejo S., L., Merino T., A. (CIATEQ), "*Temperatura, Composición Y Propiedades De Los Gases Producto De La Combustión De Biomasa*". Ciateq;. Querétaro, México, 1994.
- Carr Anna, Fletcher Serena, Katrina O'Mara, and Mark Rayner with assistance John Todd and Philip Jennings; "*Solar Cell Principles And Applications*;" Murdoch University; ACRE, Australian CRC for Renewable Energy Ltd, June, 1999.
- Casey James P.; "*Pulpa Y Papel: Química Y Tecnología Química. Vol. 1*"; Editorial Limusa; Noriega Editores; 1991.
- Cortez L.A.B. and E.O. Gomez; "*A Method For Energy Analysis Of Sugarcane Bagasse Boilers*"; Brazilian Journal of Chemical Engineering; School of Agricultural Engineering State of Campinas CEP 13083-970-Campinas, SP - Brazil; 1997.
- Darmstadt Hans, Manuel García-Pérez, Abdelkader Chaala, Nai-Zhen Cao, Christian Roy; "*Co-Pyrolysis Under Vacuum Of Sugar Cane Bagasse And Petroleum Residue. Properties Of The Char And Activated Char Products*"; Carbon 39 (2001) 815-825.

- Di Blasi Colomba; "Comparison Of Semi-Global Mechanisms For Primary Pyrolysis Of Lignocellulosic Fuels"; Journal of analytical and applied pyrolysis 47 (1998) 43 – 64.
- Dickson, T.R; "Química: Enfoque Ecológico"; Editorial Limusa, S.A. de C.V.; Grupo Noriega Editores, México D. F. 1997.
- Dobson Larry; "Biomass Energy; State Of The Technology Present Obstacles & Future Potential"; A Report for: United States Department of Energy; 1993.
- Drummond Ana Rita F. and Drummond Ian W.; "Pyrolysis Of Sugar Cane Bagasse In A Wire-Mesh Reactor", Ind. Eng. Chem. Res. (1996) 35, 1263-1268.
- Encinar José M, Fernando J. Beltrán, Antonio Ramiro, Juan F. González; "Catalized Pyrolysis Of Grape And Olive Vagase. Influence Of Catalyst Type And Chemical Treatment"; Ind. Eng. Chem. (1997), 36, 4176 – 4183.
- EPA; "CHAPTER 1.8: Bagasse Combustion In Sugar Mills" Technology transfer network clearinghouse for inventories and emission factors"; 1996.
<http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch01/final/c01s10.pdf>
- FAE; Foundation for Alternative Energy; "Cap.3: Biomass"; Non - governmental organization committed to environmental protection through the promotion of sustainable energy development; Slovak; 1998.
- FAO Regional Wood Energy Development Programme in Asia; "Improved Solid Biomass Burning Cookstoves: A Development Manual"; Bangkok, Thailand; 1993.
- Fletcher Serena, Katrina O'Mara, and Mark Rayner; "Geothermal Energy Systems;" Murdoch University; ACRE, Australian CRC for Renewable Energy Ltd, June, 1999.
- Gabra Mohamed, Esbjörn Petterson, Rainer Backman, Björn Kjellström; "Evaluation Of Cyclone Gasifier Performance For Gasification Of Sugar Cane Residue – Part 1: Gasification Of Bagasse"; Biomass and Bioenergy 21 (2001 a) 351–369.
- Gabra Mohamed, Esbjörn Petterson, Rainer Backman, Björn Kjellström; "Evaluation Of Cyclone Gasifier Performance For Gasification Of Sugar Cane Residue – Part 2: Gasification Of Cane Trash"; Biomass and Bioenergy 21 (2001 b) 371–380.
- Gabra Muhammad; "Sugarcane Residual Fuels – A Viable Substitute For Fossil Fuels In The Tanzanian Sugar Industry"; Stockholm Environment Institute; Luleá University of Technology; Vol. 8, No. 2, August 1995.
- García-Pérez M, A. Chaala, J. Yang, C. Roy; "Co-Pyrolysis Of Sugarcane Bagasse With Petroleum Residue. Part I: Thermogravimetric Analysis"; Fuel 80 (2001 a) 1245 – 1258
- García-Pérez M, A. Chaala, C. Roy; "Vacuum Pyrolysis Of Sugarcane Bagasse"; Journal of analytical and applied pyrolysis (2001 b) sumitado a publicación.
- Goldstein Irving; "Productos Químicos Derivados De La Madera"; Departament of wood and paper science; North Carolina University; EE.UU; 1978

- Grob, Robert L; "*Modern Practice Of Gas Chromatography*"; Third edition; A Wiley – Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc; 1995.
- ISO, International Sugar Organization; 2000 [http:// www.sugarinfo.co.uk](http://www.sugarinfo.co.uk)
- Jenkins B.M, Baxter L.L, Miles Jr. T.R. and Miles T.R; "*Combustion Properties Of Biomass*", Fuel processing technology 54 (1988) 17-46
- Jennings Philip and Katrina O'Mara (Murdoch University); "*Ocean Thermal Energy Conversion*;" ACRE, Australian CRC for Renewable Energy Ltd, June, 1999 (a)
- Jennings Philip and Katrina O'Mara (Murdoch University); "*Wave Energy Systems*;" ACRE, Australian CRC for Renewable Energy Ltd, June, 1999 (b)
- Jong Wiebren; "*Biomass, Fuel For Energy Supply*"; Background, conversion techniques, emissions and state of the art technology; Fuel conversion course; Delt University of Technology; Netherlands; 2000
- Jorapur, Rajeev and Anil K. Rajvashi; "*Sugarcane Leaf-Bagasse Gasifiers For Industrial Heating Applications*"; Biomass and bioenergy, 13 (1997) 3, 141-146.
- Kansoh Amany, S. A. Essam, A. N. Zeinat; "*Biodegradation And Utilization Of Bagasse With Trichoderma Reesie*"; Polymer degradation and stability 63 (1999) 273 – 278.
- Koufopoulos C. A., Maschio G. and A. Lucchesi; "*Kinetic Modelling Of The Pyrolysis Of Biomass And Biomass Components*"; The Canadian journal of chemical engineering, 67 (1989) 75 – 84
- Lastella G, C. Testa, G. Cornacchia, M. Notornicola, F. Voltasio, Vinod Kumar Sharma; "*Anaerobic Digestion Of Semi-Solid Organic Waste: Biogas Production And Its Purification*"; Energy conversion and management 43 (2002) 63 – 75
- Li Lian Tan and Chun-Zhu Li; "*Formation Of NO_x And SO_x Precursors During The Pyrolysis Of Coal And Biomass. Part I. Effects Of Reactor Configuration On The Determinated Yields Of HCN And NH₃ During Pyrolysis*"; Fuel 79 (2000) 1883-1889
- Liang, X. H, and J. A. Kosinski; "*Numerical Modeling Of Combustion And Pyrolysis Of Cellulosic Biomass In Thermogravimetric Systems*"; Fuel 79 (2000) 1477 – 1486
- Luo, M and Stanmore; "*Combustion Characteristics Of Bagasse*"; Proceedings of Australian Society of Sugar Cane Technologists; Department of Chemical Engineering, University of Queensland, St. Lucia, Australia; 1992.
- Lutz Harald, Kayode Esuoso, Mohamed Kutubuddin and Ernst Bayer; "*Low Temperature Conversion Of Sugar-Cane By-Products*"; Biomass and Bioenergy; 15, 2, (1998) 155–162.
- McKendry Peter; "*Energy Production From Biomass (Part Ii): Conversion Technologies*"; Bioresource technology 83 (2002) 47–54.

- Minkova V, S. P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova and L. Lakov; *"Thermochemical Treatment Of Biomass In A Flow Of Stean Or In A Mixture Of Steam And Carbon Dioxide"*; Fuel processing Technology 62 (2000) 45-52.
- Minkova V, M. Rasvigorova, E. Bjornbom, R. Zanzi, T. Budinova and N. Petrov; *"Effect Of Water Vapour And Biomass Nature On The Yield And Quality Of The Pyrolysis Products From Biomass"*; Fuel processing technology 70 (2001) 53-61.
- Morrison Robert Thornton and Boyd Robert Neilson; *"Química Orgánica"*; Fondo educativo interamericano, S.A. de C.V; 1976.
- Mortimer Charles; *"Química"*; Grupo Editorial iberoamericana; Paginas 727 y 728; 1983.
- OAS; *"Fuentes De Energía Renovable Y No Convencional"*; Capítulo 15; 1990
<http://www.oas.org/usde/publications/Unit/oea27s/ch18.htm>
- O'Mara Katrina, Mark Rayner, Serena Fletcher, Philip Jennings with assistance from JOHN TODD; *"Hydro-Electric Power;"* Murdoch University; ACRE, Australian CRC for Renewable Energy Ltd, June, 1999 (a)
- O'Mara Katrina, Mark Rayner, Philip Jennings of Murdoch University; *"Wind Energy Systems"*; ACRE, Australian CRC for Renewable Energy Ltd, June, 1999 (b)
- Ouensanga A, Picard C; *"Thermal Degradation Of Sugar Cane Bagasse"*; Thermochemica acta, 125 (1988) 89 - 97
- Peña, Américo Julio; *"Usos De Los Residuos De La Cosecha De La Caña"*; CEPIS; 1999 (a)
<http://www.cepis.org.pe/eswww/fulltext/resisoli/residuos/residuos.html>
- Peña, Américo Julio; *"Los Residuos De La Industria Azucarera Y El Medio Ambiente "*; CEPIS; 1999 (b) <http://www.cepis.org.pe/eswww/fulltext/resisoli/cosecha/cosecha.html>
- Postigo, Luis; *"El Mundo De La Energía"*; Editorial Ramón Sopena, S. A.; Barcelona, España; 1975.
- Prabhu K Ashok, Armes Maheshwari; *"Biochemical Properties Of Xylanases From A Thermophilic Fungus, Melanocarpus Albomyces, And Their Action On Plant Cel Walls"*; Department of biochemistry, Indian Institute of science, Bangalore, India, 1999.
- Rabah, Kefa; *"Application Of Sugarcane Residues As Biofuel For Cogeneration Of Electricity In Kenya"*; Department of physics, Eastern Mediterranean University Gazimagusa, North Cyprus, Via Mersin 10; Turkey (2000).
- Rafiqul Islam, Bai Lugang, Yongjie Yan, Tingchen Li; *"Study On Co-Liquefaction Of Coal And Bagasse By Factorial Experiment Design Method"*; Fuel processing technology 68 (2000) 3–12.
- Rasul, M.G, Rudolph V, Carsky M; *"Physical Properties Of Bagase"*; Fuel 78 (1999) 905 – 910.

- Rayner Mark, O'Mara Katrina, Fletcher Serena and Jennings Philip (Murdoch University, Australia), and John Todd (University of Tasmania); "*Biomass Energy Systems*"; ACRE, Australian CRC for Renewable Energy Ltd, 1999 (a).
- Rayner Mark, Katrina O'Mara, and Philip Jennings of Murdoch University, Australia; "*Solar Thermal Electrical Energy Systems*"; ACRE, Australian CRC for Renewable Energy, Ltd, Australia, 1999 (b).
- Roque-Diaz P, Shemet V, Lavrenko A, Khristich V; "*Studies On Thermal Descomposition And Combustion Mechanism Of Bagasse Under Non-Isothermal Conditions*"; *Thermochemica acta*, 93 (1985) 349–352.
- SAGARPA; Secretaría de Agricultura, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación; 2001
<http://www.sagarpa.gob.mx>.
- Schembri M. and C.A. Carson; "*The Challenge Of Harvesting Green Cane*"; International Cane Energy News; Sugar Research Institute; Australia; 1997.
- Shafizadeh F; "*Basic Principles Of Direct Combustion*"; S.S. and ZABOR, O.R. (EDS); Biomass Conversion Process for Energy and Fuels, Plenum Press; 1981.
- Skrifvars Bengt-Johan, Rainer Backman, Mikko Hupa; "*Characterization Of The Sintering Tendency Of Ten Biomass Ashes In Fbc Conditions By A Laboratory Test And By Phase Equilibrium Calculations*"; *Fuel processing technology* 56 (1998) 55-67
- Smith J. M; "*Chemical Engineering Kinetics*" Editorial Novaro, Mexico; 1965.
- Stubington J. F, Aiman S; "*Pyrolysis Kinetics At High Heating Rates*"; *Energy & Fuels* 8, (1994), 194–203.
- Tanaka, k, R.C.R. Calanag, T. Hisanaga; "*Photocatalyzed Degradation Of Lignin On TiO₂*"; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 138 (1999) 287–294.
- Thermie Joule; "*Combustión And Gasification Of Agroccultural Biomass –Technologies And Applications*"; Thermie Programme Action BM 40; CEEETA-PARTEX; Portugal, 1995.
- Tyler Miller, Jr. G; "*Ecología Y Medio Ambiente*", Gpo. Edit. Iberoamérica, S.A. de C.V. 1994.
- Uden Peter; "*Nomenclature And Terminology For Analytical Pyrolysis*"; *Pure Appl. Chem.*, Vol. 65, No. 11, (1993), 2405-2409, IUPAC.
- Villegas P. J, P. R. Bonelli, M. C. Casanello, A. L. Cukierman, B. Bucki, M. Quincoces, J. C. Llópez; "*Estudio Cinético De La Gasificación De Residuos Fibrosos De La Industria Azucarera Bajo Condiciones No – Isotermicas*"; Cuba y Argentina, 2000.
- Werther J, M. Saenger, E.-U. Hartge, T. Ogada and Z. Siagi; "*Combustion Of Agricultural Residues*"; Pergamon; *Progress in energy and combustion science* 26 (2000) 1–27.
- Werther J. and T. Ogada; "*Sewage Sludge Combustion*"; *Progress in energy and combustion science* 25 (1999) 5–116.

Willard Hobart H, Merritt Lynne, Dean John and Frank Settle; "*Métodos Instrumentales De Análisis*"; Grupo Editorial Iberoamérica, México; 1991.

Yougun S., Sensöz S., Ö.M. Kockar; *Biomass and Bioenergy* 20 (2001) 141-148.

Zandersons, J., Gravits, J, Kokorevics, Azhurinsh A, Bikovens O, Tardenaka A, Spince, B; "*Studies Of The Brazilian Sugarcane Bagasse Carbonisation Process And Products Properties*"; *Biomass and Bioenergy* 17 (1999) 209-219.