



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**PIROLISIS A BAJA TEMPERATURA DE LA POMASA DE MANZANA PARA LA
PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES**

**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Presenta:
MARÍA DEL ROSARIO BARAY GUERRERO**

**ASESOR:
Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez
COASESOR
Dr. Alejandro López Ortiz**

CHIHUAHUA, CHIH.

JUNIO, 2016

RESUMEN

La transformación de la biomasa residual en compuestos valiosos de energía es un campo de investigación que se considera de gran importancia en la actualidad debido a los problemas de la crisis energética y la contaminación ambiental, los biocombustibles producidos a partir de diversos materiales ligno celulósicos tales como madera, residuos agrícolas o forestales, residuos agroindustriales, etc. Tienen el potencial de ser un sustituto valioso a los combustibles líquidos o gaseosos para el sector del transporte.

Los residuos agroindustriales representan una fuente de energía renovable, como se obtiene en grandes cantidades como resultado de industrial procesamiento de frutas y verdura, convirtiéndose en una materia prima barata para la conversión a biocombustibles estos además reducir las concentraciones de gases contaminantes, problemas de disposición y de efecto invernadero emitidos a la atmósfera.

Los residuos agroindustriales son de carácter orgánico (biomasa residual) cuyo objeto de estudio, fue: la pomasa de la manzana de Cuauhtémoc, Chihuahua, específicamente la presente investigación tiene como objetivo determinar las condiciones óptimas de la pirólisis lenta y a baja temperatura para generar el mayor rendimiento de materia volátil de la pomasa de manzana; además de cuantificar la Materia Volátil Condensable (MVC) y la Materia Volátil No Condensable (MVNC) obtenida de la reacción pirolítica, así como la determinación de los parámetros cinéticos (energía de activación y factor pre- exponencial) de la reacción de pirólisis bajo una atmósfera de nitrógeno usando los modelos

diferencial y modelos iso- conversional no isotérmicas integrales. Además, los modelos que se emplearon en la presente investigación fueron: el diferencial Friedman y dos integrantes Flynn-Wall-Ozawa (FWO) y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) modelos de datos de TGA para la pomasa de la manzana; se le realizó a la pomasa de manzana un análisis de infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Los resultados obtenidos han sido comparados con otros estudios demostrando que el bajo contenido de cenizas y el alto contenido de materia volátil hacen de la pomasa de la manzana un candidato con un alto potencial para la producción de biocombustibles demostrando que el rendimiento más alto de materia volátil durante la pirólisis la temperatura final debe ser superior a 350°C, empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, un tiempo de residencia de 60 minutos y un tamaño de partícula de 150 micras. Además la cinética de la pirólisis de la pomasa mediante TGA mostro una buena correspondencia con los datos experimentales del reactor nos permite tomar los datos como una base para diseñar, construir y operar un reactor a escala industrial a partir de la pomasa de la manzana. Los termogramas de TGA y parámetros cinéticos revelaron un buen ajuste de los modelos cinéticos a los datos experimentales, con EA = 197.7, 213.0 y 201,7 kJ/mol para los modelos cinéticos de F, FWO y KAS, respectivamente. Reflejan que el proceso consta de varias etapas de comportamiento complejo. La mayor pérdida de masa (descomposición pirolítica) se produce en el rango de 150-550 °C. Los principales gases producidos fueron en la MVC CO, CO₂, CH₄ y pequeñas cantidades de otros hidrocarburos y vapor de agua. De acuerdo con los resultados del reactor, TGA y FTIR el CO es mayormente generado en un rango de temperatura de 150 a 300 °C y está relacionado con la degradación de la

hemicelulosa. El CO_2 es preferentemente generado en el rango de temperatura de 250 a 450 °C y está relacionado con la degradación de la celulosa. El CH_4 es generado mayoritariamente entre 350-550°C en el proceso de pirolisis y está relacionada con la descomposición de la celulosa y la lignina.

Mediante la pirolisis lenta de la pomasa de la manzana y a una temperatura (150-550 °C) se generan volátiles condensables y no condensables en cantidades considerables (50% y 35%) que pueden ser aplicados como biocombustibles líquidos y gaseosos, respectivamente.

CONTENIDO

RESUMEN	ii
CONTENIDO.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	ix
AGRADECIMIENTOS	x
RECONOCIMIENTOS.....	xi
1. Introducción.....	13
2. Antecedentes	16
2.1. Energías Renovables	17
2.2. Biomasa	19
2.2.1 Biomasa disponible con fines energéticos.....	20
2.2.2 Composición química y propiedades físico-químicas de la biomasa .	22
2.2.3 Procesos de conversión termoquímica.....	31
2.3 Tipos de Biocombustibles	40
2.4 Estudio cinético a partir del análisis termogravimétrico.....	41
2.5 Análisis y modelación cinética.....	41
2.6 Manzana	45
2.6.1 Producción Internacional de manzana.....	46
2.6.2 Producción Nacional de la Manzana	47
2.6.3 Producción Estatal de Manzana	49
2.6.4 Pomasa de manzana.....	50
2.7 Estudios previos.....	51
3 Hipótesis y Objetivos.....	54
3.1 Hipótesis	54
3.2 Objetivo general	54
3.2.1 Objetivos específicos.....	54
4 Experimentación	56
4.1 Materiales.....	56
4.1.1 Preparación de la muestra.....	56

4.2	Caracterización	56
4.2.1	Caracterización fisicoquímica de la Pomasa de Manzana.....	56
4.3	Análisis Termogravimétrico (TGA)	62
4.3.1	Determinación de los parámetros de reacción de la pirolisis de la pomasa de la manzana	63
4.4	Cuantificación de los productos de la pirólisis.....	63
4.5	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	67
4.6	Equipo del laboratorio	67
5	Resultados y Discusión	69
5.1	Caracterización de la pomasa de la manzana	69
5.2	Parámetros de reacción	71
5.3	Energía de activación.....	75
5.4	Relación del Análisis Termogravimétrico (TGA) con los resultados de los obtenidos en el sistema de reacción.....	83
5.5	Análisis de la Materia Volátil No Condensable.....	84
5.6	Resultados de las pruebas individuales por temperatura.....	85
5.7	Resultados de las pruebas por temperatura y tiempo de residencia de 60 min de forma continúa	91
5.8	Análisis de los resultados de FTIR.....	94
6	Conclusiones.....	97
7	Trabajo a futuro.....	99
8	Referencias.....	101
9	Producción científica	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Producción de Energía Renovable con residuos en México	18
Figura 2. Estructura de la Hemicelulosa.....	24
Figura 3. Estructura de la Celulosa	24
Figura 4. Estructura y composición de la molécula de lignina.....	25
Figura 5. Esquema de los principales procesos termoquímicos.....	32
Figura 6. Esquema del proceso de pirólisis.....	34
Figura 7. Producción Nacional de manzana e importación	48
Figura 8. Producción y Rendimiento de Manzana en México.....	48
Figura 9. Porcentaje de producción de manzana por estado 2014	49
Figura 10. Diagrama de flujo del procesamiento de la manzana de la industria del jugo.	50
Figura 11. Esquema del proceso de la pirolisis de la pomasa de manzana	64
Figura 12. Equipo del laboratorio utilizado para la pirolisis de la pomasa de manzana.....	64
Figura 13. Esquema del proceso de la pirolisis de la pomasa de manzana	66
Figura 14. Curvas de TGA para la pirolisis de la pomasa de la Manzana hasta 800°C bajo una atmósfera inerte (N ₂ a 100 cm ³ /min) a la velocidad de calentamiento de 10 °C/min con diferentes tamaño de Partículas	72
Figura 15. Curvas de TGA para la pirolisis de la pomasa de la Manzana hasta 800°C bajo una atmósfera inerte (N ₂ a 150 cm ³ /min) a velocidad de calentamiento de 5, 10, 15, 20 °C/min.....	72
Figura 16. Derivadas de TGA para la pirolisis de la pomasa de la Manzana hasta 550°C bajo una atmósfera inerte (N ₂ a 100 cm ³ /min) a las diferentes velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, 20 °C/min.	74
Figura 17. Efecto del tiempo de residencia por isoterma (de 150 – 550°C)	75
Figura 18. Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	76
Figura 19. Método Friedman	78
Figura 20. Con Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO).....	79
Figura 21. Valores de Energía de Activación determinado por los métodos Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose.....	82

Figura 22. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 150 °C durante 60 min.	85
Figura 23. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 200 °C durante 60 min.	86
Figura 24. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 250 °C durante 60 min.	87
Figura 25. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 300 °C durante 60 min.	87
Figura 26. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 350 °C durante 60 min.	88
Figura 27. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 400 °C durante 60 min	89
Figura 28. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 450 °C durante 60 min	90
Figura 29. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 500 °C durante 60 min	90
Figura 30. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 550 °C durante 60 min.	91
Figura 31. Porcentaje de CO con isoterma de 60 min en cada temperatura	92
Figura 32. Porcentaje de CO ₂ con isoterma de 60 min en cada temperatura	93
Figura 33. Porcentaje de CH ₄ con isoterma de 150 a 550 °C durante 60 min por cada temperatura	94
Figura 34. Espectro de FTIR de la pomasa de la manzana	95

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Valores de los componentes estructurales en algunos ejemplos de biomásas utilizadas con fines energéticos.	23
Tabla 2. Valores típicos de algunas biomásas para energía.	26
Tabla 3. Resumen de la humedad, la material volátil, carbón fijo y cenizas para algunos tipos de biomásas.	27
Tabla 4. Efecto de la composición de biomasa en la partición del producto de pirólisis.	30
Tabla 5. Tipos de pirólisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento, temperatura y productos (D. Chiaramonti, et al., 2007).	38
Tabla 6. Rendimientos (expresados en % peso/peso) de las fracciones obtenidas (líquidos, sólido y gas) en función del tipo de proceso termoquímico (McKendry, P. 2010).	39
Tabla 7. Participación de los estados en la Producción de Manzana en 2014.	49
Tabla 8. Resultados de la caracterización de la pomasa de manzana.	69
Tabla 9. Resultados con el Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).	77
Tabla 10. Resultados con Método Friedman.	78
Tabla 11. Resultados con Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO).	80
Tabla 12. Valores de Energía de Activación determinado por los métodos Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose.	81
Tabla 13. Resultados de Análisis Termogravimétrico (TGA) para cada isoterma.	83
Tabla 14. Resultados de la pirólisis de manzana realizadas en el sistema de reacción, para cada isoterma.	84
Tabla 15. Gases de la pirólisis de manzana y tiempo de elusión determinados por cromatografía.	84

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a primeramente a Dios y a todas las personas que me apoyaron y formaron parte de este proyecto tan importante para mí, en especial a:

Mi Querido esposo Joel (mi papacito del alma), a mis hermosos y adorados hijos Giovanna, Paul y Sofía por su tiempo, amor y comprensión durante todo este período, para hoy en día permitirme ver cumplida una etapa más en mi vida.

A mis padres Arturo[†] y Leonor[†] a mis hermanas Liliana[†], Blanca y María Elena por su apoyo absoluto y estar siempre a mi lado.

A mis suegros Irene y Oscar, a mis cuñados Balo, Cesar, Gerardo, Minerva y Vero a mis concuñas Guadalupe, Claudia y Gloria, a mis sobrinos Daniel, Jorge, Adrián, Kevin, Jesús, Lupita, Jenny, Erika por ser una familia más para mí y por estar siempre a mi lado en los momentos difíciles así como además por el apoyo incondicional que siempre me han demostrado.

Mis compañeros Yudith, Roxana, Blanquita, Esmeralda, Paola, Andrés, Salvador, Adriana, Cristina por las experiencias compartidas, las tristezas y alegrías vividas durante mi estancia Doctoral.

RECONOCIMIENTOS

Son numerosas personas que de una forma u otra han hecho posible la realización de este trabajo sin sus consejos y sin su apoyo me hubiera dejado vencer por las dificultades.

Quiero dar las gracias, de un modo muy especial a una gran persona con un corazón muy grande a la Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez mi directora de tesis y al igual que a mi coasesor una gran persona con mucha calidad humana el Dr. Alejandro López Ortiz, y así como a los miembros de mi comité evaluador al Dr. Guillermo González Sánchez, al Dr. Alberto Martínez Villafañe[†], al Dr. José Guadalupe Chacón Nava, al Dr. José Eduardo Magaña, a la Dra. Beatriz Rivas Lucero por su tiempo dedicado, comprensión, disposición y apoyo en todo lo necesario para la realización de este trabajo, así como también la confianza que me otorgaron durante mi estancia.

Al personal técnico de laboratorio de Celdas y combustibles del departamento de Materiales al M.C Jesús Salinas Gutiérrez y al Ing. Miguel Meléndez Zaragoza por su valiosa amistad, gran apoyo y su comprensión al realizar la experimentación. Al Ing. Luis de la Torre Sáenz y a la Quim. Silvia Miranda Navarro.

Al personal administrativo a la Lic. Luz Imelda García Campos, a la M.H. Nicté Ortiz Villanueva y a la Lic. Sandra Beltrán Lagunas por su amistad, gran apoyo y colaboración.

Al Instituto Tecnológico de Delicias por permitirme el tiempo para realizar mis estudios de Doctorado financiado por las becas PROMEP y así poder cumplir una meta más en mi vida.

Al Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S C. por abrirme sus puertas para la realización de mi posgrado.

Capítulo I.
Introducción

1. Introducción

El actual desarrollo económico mundial se basa en el comercio y en el procesamiento del petróleo, sin embargo, se espera un agotamiento de éste durante el primer cuarto de este siglo. Este agotamiento plantea problemas de abastecimiento energético y económico debido a que la demanda de energía se satisface principalmente de combustibles fósiles. La biomasa como fuente renovable no sólo permite sustituir parcialmente los combustibles fósiles, sino también para reducir las concentraciones de gases contaminantes y de efecto invernadero emitidos a la atmósfera. Residuos agroindustriales representan una fuente de energía renovable, como se obtiene en grandes cantidades como resultado de industrial procesamiento de frutas y verduras y son una materia prima barata para la conversión a biocombustibles. se puede decir que los residuos agroindustriales son materiales en estado sólido o líquido que se generan a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización, y que ya no son de utilidad para el proceso que los generó, pero que son susceptibles de aprovechamiento o transformación para generar otro producto con valor económico, de interés comercial y/o social. El problema al que se enfrentan los residuos agroindustriales es que no existe una clara conciencia ambiental para su manejo, además de que falta capacidad tecnológica y recursos económicos para darles un destino final, así como una legislación específica para promover la gestión de este tipo de residuos, que asegure un buen manejo desde su generación hasta su disposición final. Aún en nuestros días, esta problemática prevalece a nivel mundial

Por otra parte el uso de tecnologías de energía renovable, como la eólica, geotérmica, hidroeléctrica, solar, hidrógeno y los obtenidos a partir de biomasa son alternativos a medio y largo plazo para la sustitución de los combustibles fósiles. La transformación de la biomasa residual en compuestos valiosos de energía es un campo de investigación que se considera de gran importancia en la actualidad debido a los problemas de la crisis energética y la contaminación ambiental actuales. También los biocombustibles producidos a partir de diversos materiales lignocelulósicos tales como madera, residuos agrícolas o forestales,

tienen el potencial de ser un sustituto valioso (o complementar a los biocombustibles de la gasolina) a los combustibles líquidos o gaseosos para el sector del transporte, un ejemplo específico de un desperdicio de biomasa es pomasa de manzana, que es el residuo generado en el proceso de extracción de jugo de manzana. Esta pomasa de manzana, está formado por una mezcla compleja de cáscara, almendra de la semilla, cáliz, tallo y los tejidos blandos, que es representativo del residuo, y esto contiene principalmente celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina.

El procesamiento de la biomasa se agrupan en tres grandes grupos: bioquímica, termoquímica y fisicoquímica. Básicamente tres tipos de procesos termoquímicos se distinguen: pirólisis, gasificación y combustión. El término pirólisis se refiere a la degradación térmica incompleta que conduce a la producción de alquitranes de hulla y líquidos condensables y gases. En su sentido más estricto, la pirólisis debe realizarse en ausencia completa de oxígeno, sin embargo, este término se utiliza ahora en un sentido más amplio, para describir los cambios químicos causados por la acción del calor.

La presente investigación tiene como objetivo determinar las condiciones óptimas de la *Pirólisis* lenta y a baja temperatura para generar el mayor rendimiento de materia volátil de la pomasa de manzana; además de cuantificar la Materia Volátil Condensable (*MVC*) y la Materia Volátil No Condensable (*MVNC*) obtenida de la reacción pirolítica, así como la determinación de los parámetros cinéticos (energía de activación y pre factor exponencial) de la reacción de pirólisis bajo una atmósfera de nitrógeno usando los modelos diferencial y modelos iso-conversional no isotérmicas integrales. Además, los modelos que se emplearon en la presente investigación fueron: el diferencial Friedman y dos integrantes Flynn-Wall-Ozawa (*FWO*) y Kissinger-Akahira-Sunose (*KAS*) modelos de datos de TGA para la pomasa de la manzana así como realizar un análisis IFTR a la *MVNC*.

Capítulo 2.

Antecedentes

2. Antecedentes

Un dato muy importante que ha proporcionado la Agencia Internacional de Energía (IEA, 2011) es que la demanda de la energía crecerá en más de un 40 % hasta el año 2030, lo que provocara una gran afectación en el abasto, en el costo y en la sustentabilidad ambiental de la generación de energía por lo que actualmente esta problemática ha provocado que uno de los más grandes desafíos que está enfrentando el hombre sea el de encontrar diferentes alternativas de fuentes de energía lo cual ha generado interés en el uso de combustibles no fósiles, renovables y menos contaminantes, la Producción de biocombustibles a través de la biomasa pudiera ser una fuente de energía renovable, abundante y ecológica que podría ayudar a solucionar este problema ya que la biomasa es una energía renovable derivada de la materia orgánica animal y vegetal, compuesta principalmente de Carbono, Hidrogeno, Oxigeno, Nitrógeno y pequeñas cantidades de Azufre. Utilizar la biomasa como fuente de energía, tanto en los aspectos de su producción cuanto de su consumo, va a permitir que ésta siga siendo un combustible ideal para cubrir con los requerimientos de muchos países por mucho tiempo. Existen fuentes nuevas y renovables de energía pero la biomasa es la que se emplea en su mayoría como una alternativa más viable para que dé soluciones económicamente a nivel mundial y fundamentalmente en la de los países en desarrollo. (Xu J, Thomson, 2009).

La biomasa juntamente con la energía solar, representan las únicas fuentes de energía utilizadas por el hombre durante la mayor parte de la historia de la humanidad. La biomasa lignocelulósica, especialmente proveniente de residuos, está compuesta por una gran cantidad de partículas que pueden ser de diferentes formas y tamaños (geométricamente diferentes) y tener características físico-químicas específicas.

La transformación de la biomasa residual en compuestos valiosos de energía es un campo de investigación que se considera de gran importancia en la actualidad debido a los problemas de la crisis energética y la contaminación ambiental, los biocombustibles producidos a partir de diversos materiales lignocelulósicos tales

como madera, residuos agrícolas o forestales, tienen el potencial de ser un sustituto valioso a los combustibles líquidos o gaseosos para el sector del transporte.

Los residuos agroindustriales representan una fuente de energía renovable, como se obtiene en grandes cantidades como resultado de industrial procesamiento de frutas y verduras, convirtiéndose en una materia prima barata para la conversión a biocombustibles estos además reducir las concentraciones de gases contaminantes y de efecto invernadero emitidos a la atmósfera.

2.1. Energías Renovables

Las Energías renovables son la alternativa más limpia para el medio ambiente. Se encuentran en la naturaleza en una cantidad ilimitada y, una vez consumidas, se pueden regenerar de manera natural o artificial. Según el Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía (IDEA, 2013).

Del total de la energía mundial, un 12% aproximadamente fue procedente de fuentes renovables de energía, energía hidroeléctrica, biomasa y, en menor grado, otras fuentes, como las energías geotérmica y eólica. Un 27% de la energía consumida en el mundo es usada para transporte, y este es el sector que más contribuye para la contaminación ambiental (IEA, 2011).

La figura 1 nos muestra la producción de Energía Renovable por años con residuos en México.

El manejo de las tecnologías de energías renovables como la eólica, la geotérmica, la hidráulica, la solar y la obtenida a partir de la biomasa se presentan como alternativas en el mediano y largo plazo para el reemplazo de los combustibles fósiles se describen a continuación:

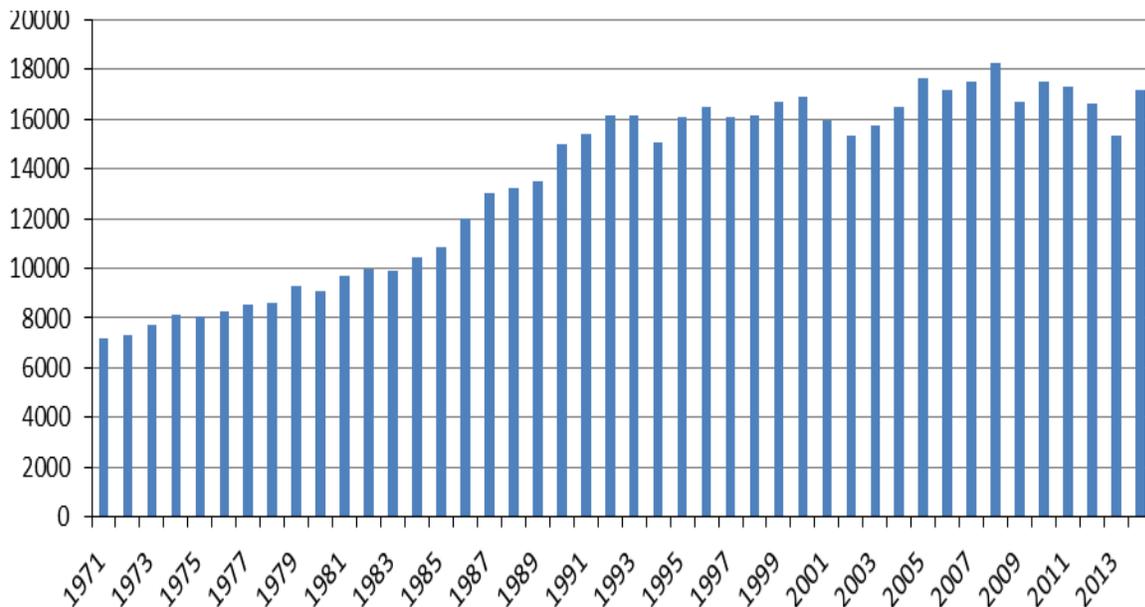


Figura 1. Producción de Energía Renovable con residuos en México

- *Energía Solar:* Este tipo de Energía se obtiene a partir de la luz solar. Es usada actualmente en diversas maneras, como para la generación de calor para hervir el agua, calentamiento de casas, generación de electricidad en celdas fotovoltaicas y para la desalinización del agua del mar. (Macedo, 2003).
- *Energía eólica:* Es la energía obtenida de la fuerza del viento, es abundante, renovable, ampliamente distribuida, no emite compuestos tóxicos en la atmósfera y reduce las emisiones de gases con efecto invernadero, si utilizada para substituir combustibles fósiles derivados de electricidad. Hoy esa tecnología está a punto de volverse económicamente viable para competir con las fuentes tradicionales de generación de

electricidad, además de existir un gran potencial eólico a ser explotado en diversos países. (Best, et al 2009)

- *Energía Geotérmica*: Utilización del calor proveniente del interior de la Tierra para la generación de electricidad. Su utilización tanto para electricidad como para calor es atractiva considerando el potencial: 1% de la energía térmica contenida en una camada superficial de 10 km de la tierra corresponde a 500 veces todas las reservas de aceite y gas (Duffiel et al 2013).
- *Energía Mareomotriz*: Se originan de las mareas, es la captación de la energía contenida en el desplazamiento de las mareas y corrientes oceánicas. en sentido contrario, produciendo la energía eléctrica. (REN 21 ,2009).
- *Energía de la Biomasa (Bioenergía)*: Generalmente se entiende por biomasa toda la masa de materia orgánica, no fósil, de origen biológico pero desde el punto de vista energético, se considera dentro de esta clasificación a los árboles y cultivos de alimentos y forrajes, que constituyen lo que podemos llamar biomasa primaria, y los residuos agrícolas, forestales, animales, industriales y urbanos, que constituyen la biomasa secundaria que será el objeto de estudio de esta tesis.

2.2. Biomasa

Por biomasa se entiende el conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural o artificial de la misma. Aunque los residuos puedan provenir de cualquier actividad, desde el punto de vista de su posible utilización industrial, los más importantes son los que provienen de la biomasa, es decir, lo que actualmente se denomina biomasa residual o residuos de origen vital, por cuanto que son renovables, es decir, que son generados año tras año. Esta "biomasa" no es más que materia orgánica no fósil, en la que la radiación solar ha reducido el hidrógeno y el carbono mediante el

proceso básico de la fotosíntesis, permitiendo así que pueda tener un aprovechamiento de tipo químico-industrial y, sobre todo, energético.

2.2.1 Biomasa disponible con fines energéticos.

La biomasa renovable disponible con fines energéticos la podemos encontrar de dos formas una como la biomasa de origen residual y la otra como los cultivos energéticos.

- Biomasa de origen residual.

Se define como el conjunto de materiales biomásico generados en las actividades de producción, transformación y consumo estos son residuos son sustancias de composición muy variable pero muy contaminantes y en algunos casos mucho; son de no fácil eliminación, y en general su aplicación en el sector agrícola con fines de enmiendas, fertilizantes o energéticos, requiere unos procesos de transformación o manejo que pueden suponer una incidencia en principio negativa en el ánimo de quién pretenda utilizarlas.

La biomasa residual puede clasificarse dependiendo de su origen en:

- Residuos agrícolas y forestales.
- Residuos ganaderos y agroindustriales.
- Residuos sólidos urbanos.

- Residuos agrícolas y forestales.

Los residuos agrícolas comprenden todas las partes de los cultivos alimentarios o industriales que no son consumibles o comercializables.

Los residuos agrícolas pueden clasificarse en tres tipos:

- Raíces, hojas o frutos no aprovechables.

Estos residuos se incorporan al suelo y contribuyen a mejorar considerablemente las propiedades físicas y biológicas del suelo y en menor grado a aumentar el contenido en nutrientes del suelo.

- Tallos, y en general

La parte aérea de la planta que es preciso separar para facilitar la recolección o las labores agrícolas. Una parte considerable de estos residuos herbáceos son consumidos por el sector ganadero, como es el caso de las pajas de leguminosas

y algunas de cereal o residuos verdes de cultivos, como remolacha azucarera o ciertos residuos de huerta.

- Residuos con potencial interés energético.

Generalmente se trata de residuos lignocelulósicos que se suelen quemar en las propias tierras de labor.

Los *residuos forestales* con la explotación anual de los bosques da lugar a la recuperación de maderas y troncos descorchados, mientras quedan sobre el terreno cortezas, ramas y hojas (aproximadamente la tercera parte del árbol) que aparecen en forma de residuos. También son considerables los residuos que se producen en las limpiezas de los bosques naturales que se realizan para evitar la propagación de incendios y para aumentar el rendimiento del bosque. Estos residuos deben ser retirados del monte, pues son un factor de riesgo importante para la propagación de plagas y de incendios forestales.

- Residuos ganaderos y agroindustriales.

Los residuos ganaderos, como el estiércol, que ha pasado, en gran medida, a ser un residuo al ser sustituido por abonos sintéticos.

Los residuos de las industrias agroalimentarias corresponden a aquellos de naturaleza orgánica que son producidos por las industrias derivadas de la agricultura (azucareras, fábricas de cervezas, destilerías, etc.) y la ganadería (mataderos, lecherías, etc.).

- Residuos urbanos.

Procedentes de la actividad humana en los núcleos urbanos. Su tratamiento y eliminación son un problema cada vez mayor, debido a su continuo crecimiento. Pueden dividirse en dos grandes grupos:

- Residuos sólidos urbanos

Materiales procedentes de un proceso de fabricación, transformación, utilización y consumo cuyo poseedor los destina al abandono. Tienen composición muy variable aunque, en general, se puede afirmar que en un 50% están compuestos de materia orgánica y, por tanto, son susceptibles de ser aprovechados, bien energéticamente o bien en industrias de reciclado.

- Los residuos sólidos urbanos utilizables

Las características del proceso del aprovechamiento, provienen de núcleos de población de más de 100.000 habitantes.

- Aguas residuales

Líquidos contaminados en su utilización con sustancias orgánicas o inorgánicas. Su tratamiento constituye una necesidad medio ambiental para evitar mayores contaminaciones en los cauces receptores de dichos líquidos. El fango obtenido en la depuración de las aguas residuales tiene un alto contenido en materia orgánica y, por tanto, puede ser utilizado como residuo energético.

- *Cultivos energéticos.*

Son cultivos que son sembrados principalmente para la producción de energía. Estos cultivos sus principales características su gran productividad (generalmente superior a las 12 toneladas de materia seca por hectárea y año) de biomasa y su elevada rusticidad, expresada en términos tales como resistencia a las enfermedades y a la sequía, vigor y precocidad de crecimiento y capacidad de rebrote y de adaptación a terrenos marginales como por ejemplo las especies leñosas y herbáceas entre las cuales se incluyen especies cultivadas en la agricultura tradicional, como el trigo, maíz y caña de azúcar, y otras no convencionales

2.2.2 Composición química y propiedades físico-químicas de la biomasa

2.2.2.1 Estructura y composición química de la biomasa

La biomasa procedente de los residuos agrícolas está compuesta, principalmente por hemicelulosa, celulosa y lignina y pequeñas cantidades de extractos. Las concentraciones relativas (expresadas en % en peso) de hemicelulosa, celulosa y lignina, varían en función de la especie y se distribuyen, generalmente, entre un 15-30%, 40-60%, y 10-30%, respectivamente (Yanga, H., Chena, 2007).

Tabla 1. Valores de los componentes estructurales en algunos ejemplos de biomásas utilizadas con fines energéticos.

Biomasa	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina	Otros sólidos orgánicos	Referencia
Residuos de plátano	13	15	14	58	Monsalve G. 2006
Residuos de caña de azúcar	20	25	42	13	Kim, M., & Day, D. F. (2011).
Residuos de Manzana	18	34	17	31	Suarez-García F et al 2001

Las cenizas están formadas por los cationes y aniones presentes en la biomasa, los más comunes son calcio, potasio, magnesio, sulfato, fosfato, y silicato (Raveendran, K., et al 1996).

- *La hemicelulosa* son polisacáridos complejos con fórmula general $(C_5H_8O_4)_n$ (Figura 2) es una cadena lineal con numerosas ramificaciones formada por varias unidades de azúcares diferentes, D xilosa, L-arabinosa, D-glucosa, D-galactosa, D-manosa, ácido glucurónico, que se unen en diferentes proporciones y al azar en una estructura amorfa. Su componente más representativo es el *xilan* el cual puede llegar a hacer un 10% y 30% del peso seco en las especies de maderas duras y blandas respectivamente.
- *La celulosa* es un polisacárido que tiene fórmula general $(C_6H_{10}O_5)_n$ y un peso molecular promedio en el rango de 300–500 y es la biomolécula orgánica más abundante (Figura 3), al contrario que en la hemicelulosa, está constituida por estructuras cristalinas (altamente ordenadas) y amorfas (desordenadas). Entre ellas no existen fronteras bien definidas. La celulosa es un homopolisacárido lineal, sin ramificaciones, formado por hasta 15.000

unidades de B- D (+) glucosa en forma piranosónica unidas entre sí por un enlace β -1,4.

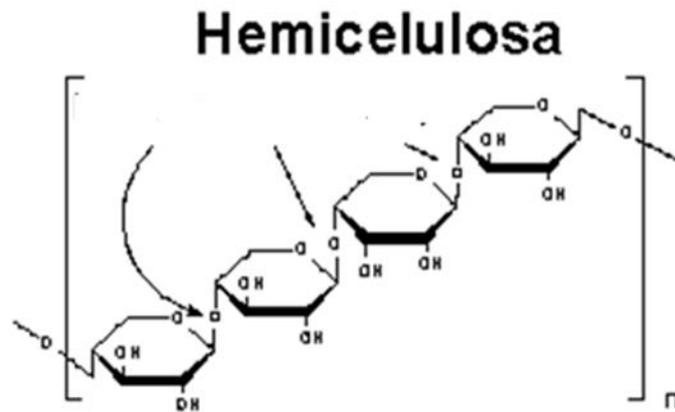


Figura 2. Estructura de la Hemicelulosa

Las cadenas lineales se colocan de forma antiparalela y ordenada formando micro fibrillas que favorecen la formación de enlaces y puentes de hidrogeno tanto extra moleculares como intermoleculares que dan una mayor rigidez y estabilidad Térmica a la molécula de celulosa que a la de hemicelulosa.

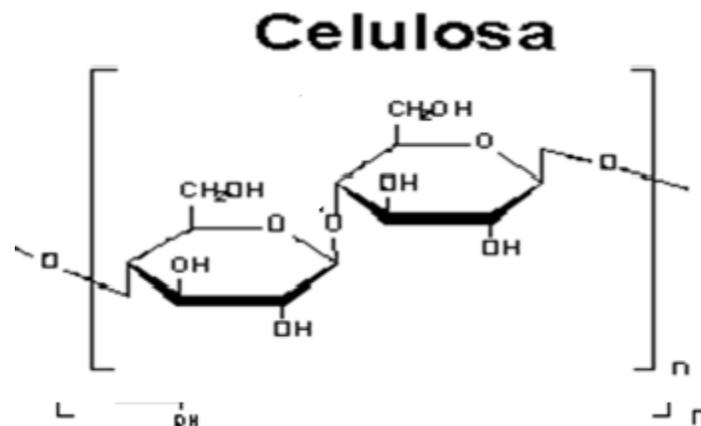


Figura 3. Estructura de la Celulosa

- la lignina (figura 4) es una molécula polifenólica, física y químicamente heterogénea, amorfa y formada completamente por anillos aromáticos ramificados a partir de la polimerización y des hidrogenación de monómeros de fenilpropanoides, coniferílico, sinapílico y alcoholes cumarínicos. La base estructural de la lignina es el fenil-propano, teniendo enlazado al anillo bencénico un número variable de grupos hidroxílicos y metoxílicos formando radicales químicos bien definidos. Estos radicales libres son, en el caso de la gimnospermas, principalmente, el guaiacilpropano (metoxi-3-hidroxi-4-fenil propano) y en el caso de las angiospermas el siringolpropano (dimetoxi-3,5-hidroxi-4-fenil-propano). Esta heterogeneidad, otorga a la molécula de lignina una gran estabilidad térmica (Xu, F. (2010)).

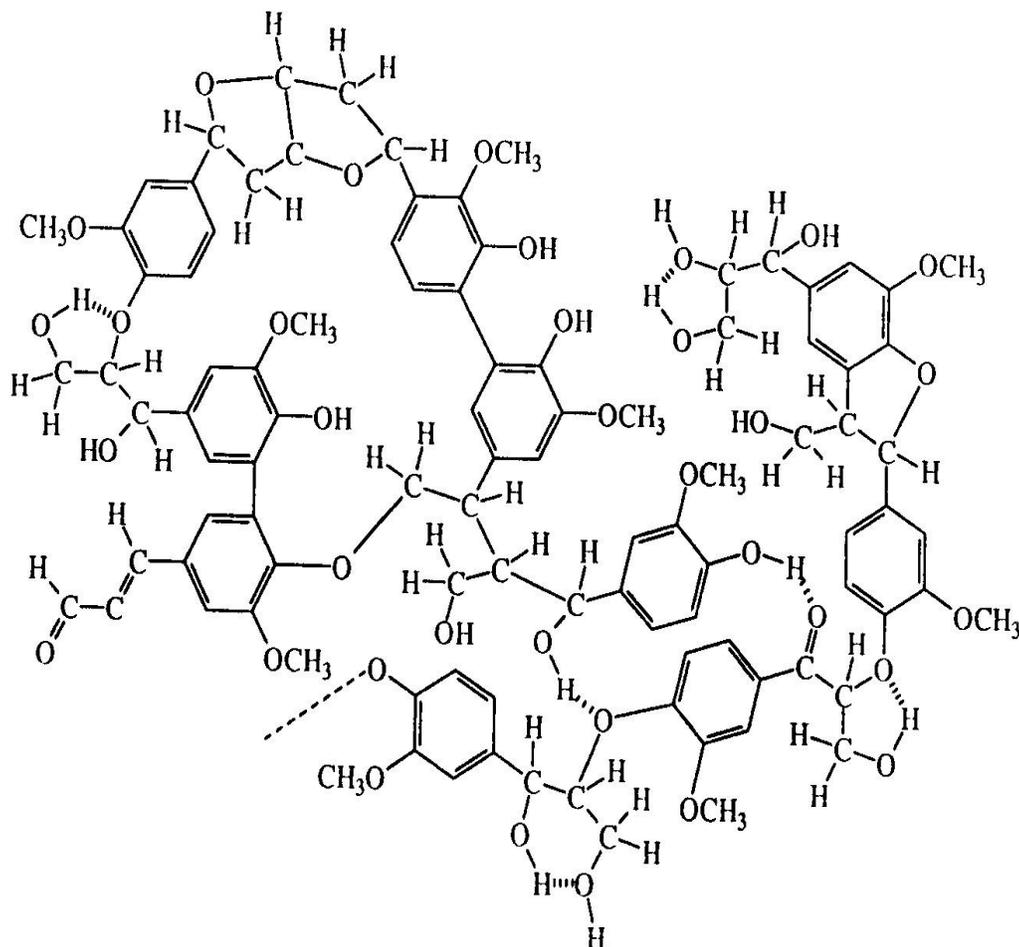


Figura 4. Estructura y composición de la molécula de lignina.

La hemicelulosa, la celulosa y la lignina se entrelazan para formar la pared celular de las células. Su estructura y composición química van a determinar las propiedades químicas, mecánicas y físicas de la biomasa y por lo tanto, los rendimientos y la composición de las fracciones obtenidas en los procesos de descomposición térmica.

La pared celular está compuesta por:

- La lámina media: compuesta por pectinas.
- Pared primaria: compuesta por celulosa distribuida al azar, hemicelulosa en fase amorfa, sustancias pépticas y proteínas.
- Pared secundaria: compuesta por celulosa y lignina

2.2.2.2 Composición química de la biomasa. Análisis elemental

El análisis elemental que forma parte el análisis carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno azufre y cloro son elementos muy importantes cuando se experimentan las propiedades de la biomasa como combustible. Las composición de C, H, O manifiestan el potencial de la biomasa como combustible. Los altos contenidos de carbono contribuyen el uso del material que utilizaremos para uso energético. Analizar los porcentajes de N, S y Cl ayudan a valorar el impacto ambiental de la biomasa. (Suarez-García, 2011). La tabla 2 muestra un resumen de los valores típicos de algunas biomásas para energía.

Tabla 2. Valores típicos de algunas biomásas para energía.

Biomasa	C	N	H	S	O
Bagazo de manzana wt %	53.35	7.97	1.75	<0.1	36.85
Bagazo de naranja wt %	44.93	7.10	1.42	0.14	46.31
Bagazo de caña wt %	45	6.05	0.30	<0.01	48.57

2.2.2.3 Composición química de la biomasa: Análisis proximal

El análisis de la materia volátil, carbón fijo, humedad y cenizas ofrece una serie de medidas que permiten estudiar el fenómeno de la conversión de la biomasa. La materia volátil de un combustible sólido, es la parte liberada en forma de gas que también incluye la humedad al ser calentada en atmósfera inerte, mientras que el contenido de carbono fijo es la masa que permanece después de la liberación de los compuestos volátiles, con exclusión de las cenizas y el contenido de humedad.

Una alta cantidad de materia volátil en el material ofrece muchas ventajas como materia prima para los procesos de termo descomposición. Los valores varían de acuerdo a la especie e inclusive dentro de una misma especie.

La tabla 3 resume la humedad, la material volátil, carbón fijo y cenizas para algunos tipos de biomasa. Un alto por ciento de carbón fijo y materia volátil incrementan el valor del poder calórico del combustible (Saidur R, Abdelaziz et al 2011)

Tabla 3. Resumen de la humedad, la material volátil, carbón fijo y cenizas para algunos tipos de biomasa

Biomasa	Humedad	Material volátil	Ceniza	Carbón Fijo
*Bagazo de Manzana %	8.46	85.36	2.25	14.64
*Bagazo de Naranja	7.62	76.45	3.30	23.55
*Bagazo de Caña	9.22	82.58	0.69	17.42

*Base seca

El contenido de humedad puede auxiliar a determinar el proceso que será empleado para el tratamiento de la biomasa. Materiales con alto contenido de humedad, superior al 40% se aconsejan emplear métodos biológicos como la fermentación o digestión anaeróbica y en los de menor presencia de húmeda los termoquímicos, ejemplo la pirólisis, gasificación o combustión (Gassner M, et al 2009)

Otros factores a considerar es el contenido de cenizas y componentes alcalinos que afectan negativamente los procesos de conversión térmica y la relación de celulosa – lignina que influye en los procesos bioquímicos de fermentación (McKendry P, 2002)

Análisis de las cenizas: la composición de las cenizas de biomasa es fuertemente dependiente de la especie y la parte de la planta, así como de los nutrientes disponibles, la calidad del suelo y los fertilizantes. También las condiciones climáticas tienen un impacto significativo sobre el contenido de potasio, sodio, cloro y fósforo, especialmente en las cenizas de la biomasa agrícola.

La ceniza es la parte inorgánica e incombustible de la biomasa después de ser sometida a la combustión completa y contiene la mayor parte de la fracción mineral del material original. El material inorgánico se puede dividir en dos fracciones, una es la fracción inherente en el combustible y la otra es la que es añadida a través de los diversos pasos de su procesamiento de la biomasa hasta su uso final, como por ejemplo silicatos y alúminas derivados de la incorporación de arena, arcilla y otras partículas del suelo principalmente en la etapa inicial de corte y recolección del material. Los principales elementos en la composición de la cenizas producida de la biomasa se encuentran Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Ca, K, S y P (Werkelin J, 2010)

De la parte inherente a la ceniza que volatiliza a la temperatura más alta incluye principalmente los derivados alcalinos, sobre todo potasio y sodio. Otros elementos no volatilizan (Ca, Mg, etc.) pueden ser liberados por transporte convectivo (Saidur R, 2011)

Una de las desventajas que presentan los combustibles con altos rendimientos de cenizas es que se hace necesario sistemas de remoción de sólidos en el proceso para mitigar las emisiones de partículas al ambiente. Además, a un mayor porcentaje de ceniza menor es el valor calórico del combustible. Otro problema, relacionado con las cenizas es las bajas temperaturas de fusión de las mismas, las cuales provocan incrustaciones, dificultan la transferencia de calor y obstruyen las tuberías lo que se elevan los costos por mantenimiento de las instalaciones. La presencia de altos contenidos de álcalis (potasio) y Silicio normalmente da como resultado una baja temperatura de fusión en las cenizas mientras que la presencia de Mg y Ca pueden aumentarla (Oberberger I, 1997)

El poder calórico: es una expresión del contenido de energía o cantidad de calor que es liberado al hacer reacción del material y da la medida del contenido de energía por unidad de masa, ejemplo: MJ kg⁻¹ o kcal kg⁻¹. El poder calórico usualmente es expresado como valor calórico superior (*HHV*) o valor calórico inferior (*LHV*).

HHV es el contenido total de energía liberada cuando el combustible se quema en presencia de aire, he incluye el calor latente contenido en el vapor de agua y por lo tanto, representa la máxima cantidad de energía potencialmente recuperables de una fuente de biomasa. En la práctica, el calor latente contenido en el vapor de agua no se puede utilizar con eficacia y por lo tanto, el *LHV* es el valor apropiado que representa la energía disponible para su uso posterior (Dermibas, A. 1997)

2.2.2.4 Compuesto producidos por la biomasa

La composición de los compuestos volátiles que se forman durante la pirólisis de una biomasa particular es el resultado de los volátiles que resultan de la conversión de las estructuras químicas individuales (celulosa, hemicelulosa y lignina) (D. Neves, et al, 2011)

La tabla 4 muestra cómo los diferentes constituyentes de la biomasa aportan a la formación de los productos de pirólisis. Los productos primarios de la pirólisis de la celulosa y hemicelulosa son volátiles condensables y gases. La lignina

descompone a líquido, gas y sólidos carbonosos. Los extractivos contribuyen a la formación de líquido y gas. Los minerales en general permanecen en el producto sólido y se conocen como ceniza.

Tabla 4. Efecto de la composición de biomasa en la partición del producto de pirólisis.

Constituyente	Produce
Extractivos	Líquido Orgánico Gases no condensables (CO,CO ₂ , H ₂ , CH ₄)
Hemicelulosa	Líquido Orgánico Gases no condensables (CO,CO ₂ , H ₂ , CH ₄) Agua
Celulosa	Líquido Orgánico Gases no condensables (CO,CO ₂ , H ₂ , CH ₄) Agua, Sólidos carbonoso
Lignina	Líquido Orgánico Gases no condensables (CO,CO ₂ , H ₂ , CH ₄) Sólido carbonoso
Materiales orgánicos	Ceniza

La composición de la biomasa, en particular su contenido de volátiles y cenizas, tiene un efecto importante en el rendimiento a productos líquidos (R. Fahmi, et al, 2008), la cantidad de compuestos volátiles presentes en la biomasa afecta la cantidad de vapores que se producen en la pirólisis. Se obtiene mayor rendimiento de líquido cuando mayor es la cantidad de volátiles (D. Chiaramonti, et al., 2007).

2.2.3 Procesos de conversión termoquímica

La biomasa para su uso energético puede ser directamente quemada en hornos, calderas o procesada para obtener otros productos con mayor densidad energética y aplicaciones. Los procesos que mayormente se utilizan son: la pirólisis, la gasificación, digestión anaerobia y producción de alcohol (Hanzade H-A, 2003)

No obstante, son los procesos de conversión termoquímicos las vías más convenientes para convertir biomasa lignocelulósica en combustible, productos químicos y energía renovable (McKendry P, 2002)

El análisis térmico es, por definición, la medida de los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia en función de la temperatura mientras la muestra se calienta (o se enfría) con un programa de temperatura. Asegurar una atmósfera inerte es de vital importancia. De no cumplirse esta premisa, el material reacciona con los otros componentes y los cambios en la propiedad a estudiar, no solo estarán determinados por la variación de la influencia de la temperatura, sino por terceros efectos (Conesa FJA. Curso básico de análisis térmico. Alicante2000) Cuando lo que se mide es la masa o el cambio de masa que experimenta la sustancia, se está llevando a cabo un estudio termogravimétrico.

Existen un gran número de procesos de conversión termoquímica que producen combustibles y productos químicos de interés a partir de materias primas bio-renovables. Estos procesos han sido ampliamente estudiados y se pueden dividir en cuatro subcategorías en función de los parámetros de operación: combustión, gasificación y pirolisis (Figura 5). Cada proceso de conversión conduce a unos productos finales e intermedios diferentes (Xu, F. 2010).

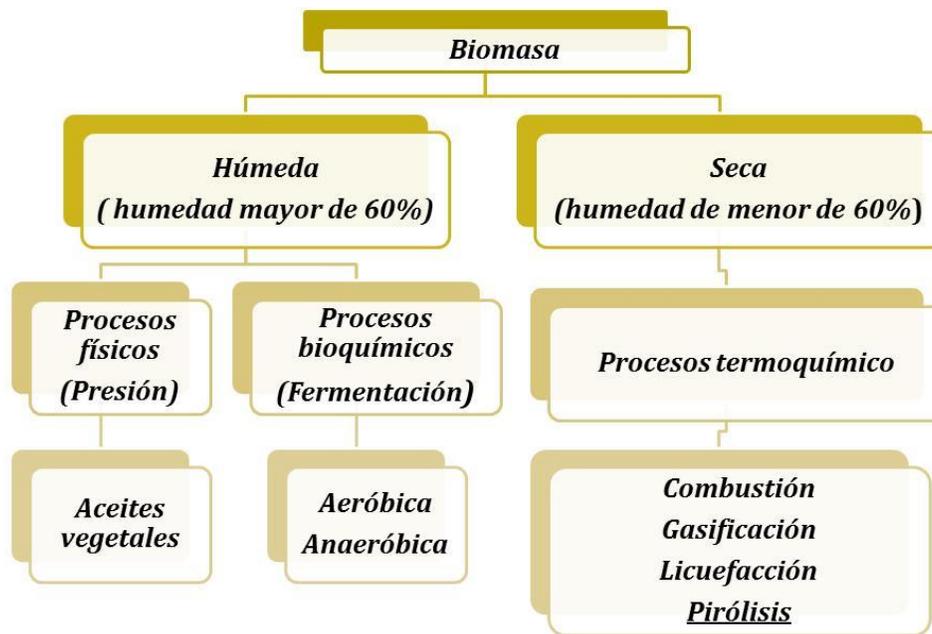


Figura 5. Esquema de los principales procesos termoquímicos

- **Combustión**

La combustión es el proceso mediante el cual la biomasa se transforma en gases calientes, con temperaturas alrededor de 800-1000°C, al aplicar una energía térmica elevada en presencia de oxígeno. En la práctica, solo es posible combustionar biomasa con una humedad inferior al 50%. La combustión se puede realizar a pequeña escala (calefacción) o en grandes plantas de escala industrial. La co-combustión en las centrales eléctricas de la biomasa junto al carbón es una opción atractiva debido a su alta eficiencia de conversión en energía. A pesar de ello, la combustión no se considera un proceso de conversión adecuado ya que no produce combustibles que puedan ser posteriormente utilizados (bioaceites o biogás) (D. Mohán, et al., 2006).

- **Gasificación**

Es la oxidación parcial de la biomasa con aire, oxígeno o vapor de agua a altas temperaturas (800-900 °C), dando lugar a un gas combustible. El poder calorífico

del gas producido es de 4-6 MJ/Nm³ y puede ser quemado directamente o utilizado como combustible para motores de gas y turbinas.

También, puede ser utilizado como gas de síntesis para la producción de productos químicos, como por ejemplo, metanol. (D. Mohan, et al., 2006).

- Licuefacción

La licuefacción de biomasa se basa en hidrogenación indirecta. Las moléculas complejas de celulosa y lignina son rotas, el oxígeno es removido, y se adicionan átomos de hidrógeno. El producto de esa reacción química es una mezcla de hidrocarburos que al enfriarse se condensan en un líquido. En el proceso de licuefacción la biomasa se calienta con vapor y monóxido de carbono, o hidrógeno y monóxido de carbono, a temperaturas de 250 °C a 450 °C (Morgues, 2012).

- Pirolisis

Es un proceso termoquímico que convierte la materia orgánica en combustible útiles, con un alto rendimiento, mediante calentamiento a temperatura moderadamente alta (350-650°C) y en ausencia de oxígeno. Por su capacidad de tratamiento, es el método más eficaz para competir con las fuentes de combustibles no renovables (D. Chiaramonti, et al., 2007).

La pirólisis de biomasa se puede desarrollar con los siguientes gases de arrastre con N₂, He o Ar bajo condiciones específicas de velocidad de calentamiento, temperatura, presión y tamaño de partícula, este gas de arrastre proporciona una atmósfera inerte para la descomposición de la biomasa y retira volátiles de la región caliente.

En la Figura 6 se resume el proceso de pirólisis. La biomasa en atmósfera inerte o vacía se descompone en volátiles gracias a que se le suministra calor. Algunos volátiles se pueden condensar y recuperar como productos líquidos y los no condensables se recuperan como productos gaseosos. También queda un sólido carbonoso después que los volátiles abandonan la matriz de la partícula de biomasa. Las proporciones de los rendimientos relativos de los productos tienen gran dependencia de las condiciones de pirólisis (tipo de biomasa, velocidad de

calentamiento de las partículas de biomasa, tamaño de partícula, presión, temperatura de reacción y tiempo de residencia en el reactor).

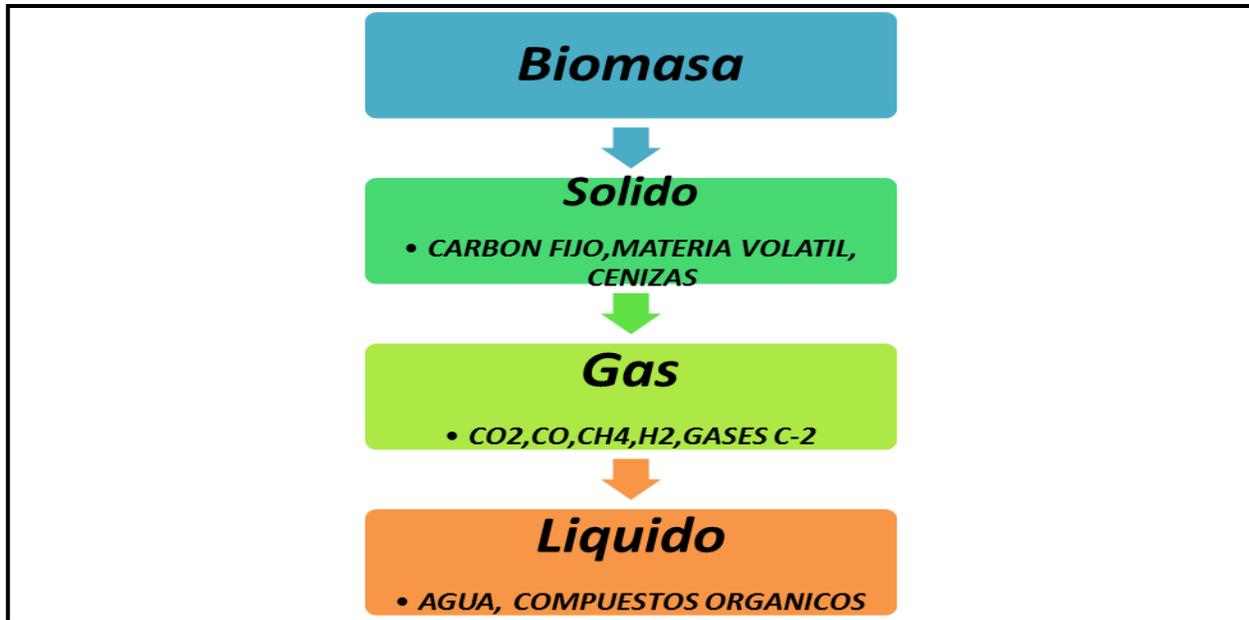


Figura 6. Esquema del proceso de pirólisis

El proceso se desarrolla en tres etapas principales. La primera ocurre entre la temperatura ambiente y 180 °C. En esa etapa la biomasa absorbe el calor, liberando la humedad en forma de vapor de agua. Entre 110 y 180 °C ocurren reacciones de deshidratación que involucran los grupos –OH presentes en las moléculas de los poli-sacáridos. La segunda etapa ocurre entre 180 y 370 °C, cuando comienzan las reacciones propiamente de pirólisis. Entre 180 y 290 °C ocurre la degradación de la hemicelulosa y, parcialmente, de la celulosa y lignina. A partir de los 250 °C, las reacciones que absorbían calor (endotérmicas) pasan a liberarlo (exotérmicas) y a los 290 °C es alcanzada a máxima tasa de degradación de la hemicelulosa. Entre 290 e 370 °C ocurre la total degradación de la celulosa, cuya tasa máxima es alcanzada a 370 °C. En esa fase ocurre la ruptura de los ligamentos glicosídicos de los polisacáridos, dando lugar a una gran emisión de volátiles, compuestos por vapores orgánicos y altas concentraciones de CO, H₂,

CH₄ y CO₂, verificándose gran formación de ácido acético, metanol y acetona. El alquitrán comienza a volverse predominante con el aumento de la temperatura. La tercera etapa se desarrolla por encima de 370 °C, cuando se completa la degradación de la lignina, que es responsable por la formación de cerca de un 50% del carbono fijo del material sólido (Luengo, C. A.; et al 2008)

Otro parámetro importante es la velocidad de calentamiento de las partículas este proceso se puede clasificar en: Pirólisis convencional o pirolisis lenta (utiliza baja velocidad de calentamiento de 0.1 K/s a 1 K/s), pirólisis rápida que utiliza altas velocidades de calentamiento (~1000 °C/s).

Los pasos generales del proceso de pirólisis son los siguientes (D. Mohan, et al., 2006).

- Transferencia de calor para incrementar la temperatura de la biomasa.
- Inicio de las reacciones de pirólisis primaria para obtener volátiles y la formación de sólidos.
- Flujo de volátiles calientes hacia los sólidos más fríos y transferencia de calor entre los volátiles calientes y las partículas de biomasa sin pirolizar.
- Condensación de algunos volátiles en las partículas más frías de la biomasa, seguidas por reacciones secundarias. En algunos casos se pueden producir sólidos
- Desarrollo simultáneo y competición de reacciones de pirólisis secundarias auto-catalíticas y reacciones de pirólisis primarias.
- Descomposición térmica y reformado, reacciones de desplazamiento con vapor de agua, recombinación de radicales y deshidratación del producto líquido.

Podemos encontrar que los productos más abundantes en la pirólisis son: sólido carbonoso, producto líquido y gas no condensable. En algunos estudios de pirólisis solo se miden dos de estos productos, mientras que el tercero se obtiene por diferencia en el balance de masa total sobre la muestra de biomasa utilizada [D. Neves, et al 2011- S. Şensöz, et al., 2006- K. Raveendran, et al., 1996) El

líquido producto de pirólisis se conoce con varios nombres: alquitrán, líquido de pirólisis, bio-crudo, etc. (D. Neves, et al.2011) La definición más utilizada es la de bio-aceite, y se refiere a la fracción de líquido compuesta por compuestos orgánicos, agua de reacción de pirólisis y humedad (D. Neves, et al ,20011 D. Mohan, et al 2006- A. V. Bridgwater, et al., 1999)

- Líquido de pirólisis

Este líquido se forma a temperatura ambiente y es de color marrón oscuro, puede fluir libremente y es un derivado de materiales orgánicos. El líquido de pirólisis no es en realidad un aceite vegetal o combustible fósil de petróleo, ya que contiene alrededor de 25% de agua en su composición y tiene un poder calorífico superior de 17 MJ/kg (B. A.V, 1999).

El líquido de pirólisis se forma rápida y simultáneamente por la de polimerización y fragmentación de la celulosa, hemicelulosa y lignina luego de un incremento rápido de temperatura. Tras la pirólisis, un enfriamiento rápido permite conservar productos que de otra forma continuarían con reacciones de degradación, condensación y unión con otras moléculas si el tiempo de residencia de los volátiles en la zona caliente del sistema de reacción se alarga (D. Mohan, et al 2006) Esto hace que el líquido de pirólisis contenga muchos compuestos que pueden experimentar reacciones posteriores. El líquido de pirólisis puede reemplazar el combustible fósil tradicional en muchas aplicaciones tales como calderas, hornos, motores y turbinas (A. V. Bridgwater ,2000)

El líquido de pirólisis también sirve como precursor de productos químicos, que incluyen resinas, fertilizantes, condimentos alimenticios, entre otros (B. A.V, 1999)

El combustible líquido 2,5-dimetilfurano es obtenido directamente de la biomasa y en el futuro podría reemplazar a los productos derivados del petróleo, indicaron James Dumesic y colegas de la Universidad de Wisconsin en Madison, Estados Unidos.

- Sólido carbonoso

Se refiere al sólido que queda después de la pirólisis. Este tiene también en cuenta el material orgánico, cenizas y alguna fracción de material volátil cuando se presenta pirólisis incompleta. Algunos autores definen el residuo que queda tras la pirólisis como la suma de la fracción de biomasa sin reaccionar más la fracción de sólido de pirólisis (J. Lédé, et al., 2007). En este caso el sólido de pirólisis es un material compuesto principalmente de carbono.

- Gases no condensables

La fracción de gases corresponde a especies químicas con masas molares menores a 100 g/mol. Varias investigaciones han determinado la composición del gas producto de la pirólisis y las especies generalmente detectadas son CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂ y C₂H₆ (I. Fonts, et al., 2009, C. Dupont, et al.2008)

Existen diferentes Procesos pirolítico que están en función de la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia de la biomasa en los reactores desde un punto de vista químico, la pirólisis es un proceso complejo, generalmente, se lleva a cabo a través de una serie de reacciones en las que influyen muchos factores: la estructura y composición de la materia prima, la tecnología utilizada, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso (D. Chiaramonti, et al., 2007).

Los distintos tipos de procesos de pirólisis se clasifican atendiendo a la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura final en: Carbonización, pirólisis convencional, pirólisis rápida, pirólisis flash de gases y líquidos, pirólisis ultra rápida, pirólisis a vacío, hidro-pirólisis y metano pirólisis (tabla 5).

- Pirólisis convencional o lenta

La pirólisis convencional tiene lugar a con una velocidad de calentamiento lenta, alcanzando una temperatura máxima entre 500-600°C. En estas condiciones, se obtienen tres productos: sólidos, líquidos y gases, en proporciones significativas.

La pirólisis lenta utiliza velocidades de calentamiento bajas (~0.1-1 K/s) (S. A. Raja, et al, 2010) El tiempo de residencia de los volátiles varía entre 5 y 60 minutos (los componentes en la fase de vapor continúan para reaccionar uno con otro al tiempo que se está formando el producto sólido y líquido) La biomasa se calienta hasta alrededor de 500°C (D. Mohan, et al., 2006) y usa tamaños de partícula entre 5-50 mm (S. A. Raja, et al., 2010)

Estas condiciones permiten la obtención de productos líquidos, sólidos y gaseosos en proporciones similares (32-38 %w de sólido, 28-32 %w de líquido y 25-29 w% de gas) (F. D. M, 2009)

Tabla 5. Tipos de pirólisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento, temperatura y productos (D. Chiaramonti, et al., 2007).

Proceso	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento	Temperatura (°C)	Productos
Carbonización	Días	Muy lenta	400	Bio-sólido
Convencional	5-60 min	Lenta	600	Gas, liq., sol.
Rápida	0.5-5 s	Rápida	< 650	Bioaceites
Flash (liq.)	< 1 s	Rápida	< 650	Bioaceites
Flash (gas)	< 1 s	Rápida	< 650	Quím y gas
Ultra rápida	< 0.5 s	Muy rápida	1000	Quím y gas
Vacío	2-30 s	Media	400	Bioaceites
Hidro pirolisis	< 10 s	Rápida	< 550	Bioaceites
Metano pirolisis	< 10 s	Rápida	< 700	Químicos

- Pirólisis rápida

Es el proceso por el cual el material se calienta rápidamente en ausencia de oxígeno y a temperaturas altas (650°C). Se utiliza sobre todo para la producción

de bioaceites ya que los rendimientos en peso de esta fracción son muy superiores a los que se obtienen en la pirólisis convencional.

La velocidad de calentamiento elevada junto con un enfriamiento rápido provoca que la condensación de la fracción líquida se produzca sin que se lleven a cabo las reacciones de craqueo de los compuestos de elevado peso molecular, que pasan a formar parte de los gases no condensados. A escala comercial solamente se ha logrado con reactores de lecho fluido y se han instalado plantas pilotos en varios lugares dentro de la Unión Europea. (Xu, F. 2010).

- Flash pirólisis o pirólisis ultrarrápida

Cuando la temperatura del proceso es más elevada (1000 °C) y los tiempos de residencias son aún más cortos, la pirólisis se denomina ultrarrápida.

En este caso, el mayor rendimiento corresponde a los gases. Sin embargo, la flash pirólisis es una vía prometedora en lo que respecta a la producción de bioaceites.

Tabla 6. Rendimientos (expresados en % peso/peso) de las fracciones obtenidas (líquidos, sólido y gas) en función del tipo de proceso termoquímico (McKendry, P. 2010).

Proceso	Rendimiento (%)		
	Líquido	Sólido	Gas
Pirólisis Rápida	75	12	13
Pirólisis Convencional	50	20	30
Carbonización	30	35	35
Gasificación	5	10	85

La pirolisis, es por tanto, un proceso flexible, que permite, mediante el uso de la tecnología adecuada, favorecer la producción de gases, líquidos o aceites y sólidos.

2.3 Tipos de Biocombustibles

Los biocombustibles que se producen a partir de diferentes materiales lignocelulósicos como la madera, residuos agrícolas o forestales los combustibles líquidos o gaseosos para el sector de transporte que son predominantemente producidos por la biomasa. Hoy en día los únicos biocombustibles producidos y utilizados en gran escala en el mundo son el etanol y biodiesel, el biocombustible más utilizado es el etanol derivado de la biomasa ligno celulósica como materia-prima. (Hendrics et al 2009).

Los biocombustibles se pueden clasificar según la materia prima a utilizar y los avances tecnológicos necesarios para obtenerlos serán utilizadas las definiciones publicadas por el CGIR, en un documento preparado para la Organización de las Naciones Unidas para Agricultura y Alimentación (CGIAR & FAO, 2008).

- Biocombustibles de 1ra generación

Este tipo de biocombustibles son producidos de azúcar, amidas y aceites de la parte comestible de las plantas tradicionales como caña-de-azúcar, trigo, maíz, palma aceitera y soya.

- Biocombustibles de 2da generación

Los de 2da generación se conocen como biocombustibles celulósicos y son producidos de los residuos agroindustriales y gramíneas forrajeras de alta producción de biomasa, su producción es muy compleja a comparación de los de la 1ra generación y son difíciles de comercializar.

- Biocombustibles de 3ra generación

Este tipo de Biocombustibles son producidos a partir de la materia-prima modificada genéticamente de modo que facilita los procesos subsecuentes.

- Biocombustibles de 4ta generación

Estos biocombustibles se basan en la “captación y almacenamiento de carbono (CAC)”, tanto a nivel de la materia prima como de la tecnología de proceso. La materia prima no sólo se adapta para mejorar la eficiencia de proceso, sino que se diseña para captar más dióxido de carbono, a medida que el cultivo crece. Estos representan el concepto de «bioenergía con almacenamiento de carbono”.

2.4 Estudio cinético a partir del análisis termogravimétrico

Se puede definir como análisis termogravimétrico a los cambios físicos o químicos que ocurren en una sustancia en función de la temperatura mientras la muestra se calienta o se enfría a una determinada temperatura con una atmósfera inerte para que el material no reaccione con los otros componentes y los resultados se vean afectados. Es una de las técnicas más empleadas para estudiar y caracterizar la descomposición térmica de los materiales.

En los termos-gramas de la biomasa materia prima lignocelulósica es muy común encontrar tres zonas de descomposición, una primera zona donde ocurre el proceso de deshidratación del material. La segunda zona donde se alcanza los mayores por ciento de conversión y predominan los procesos de descomposición de la hemicelulosa y celulosa y por último la etapa donde generalmente se atribuye a la descomposición de la lignina y se caracteriza por bajas tasas de conversión.

Con los datos experimentales obtenidos en los procesos de termo descomposición se puede proporcionar una información muy valiosa acerca de la composición del material, órdenes de reacción, número de procesos distintos que tienen lugar en la descomposición y las correspondientes constantes cinéticas lo cual es esencial el conocimiento del comportamiento cinético de estos materiales lignocelulósicos , con el fin de garantizar tanto la composición de los productos como la recuperación energética que haga más viable el proceso así como para el diseño de los reactores de tipo industrial.

2.5 Análisis y modelación cinética

Al momento de estudiar la cinética de la descomposición térmica primeramente aporta información acerca de si existen uno o varios procesos que tienen lugar así como de la estructura y constitución de los materiales algo muy importante es el análisis de los productos volátiles de la degradación térmica permite identificar las especies gaseosas emitidas por el material, y así estudiar

los procesos a través de los cuales se produce tal descomposición. La determinación de la cinética de descomposición de los materiales lignocelulósicos implica el conocimiento de los mecanismos de reacción. Sin embargo, el número de reacciones que ocurren simultáneamente en el proceso de pirolisis más simple es tan grande que impide desarrollar un modelo cinético que tenga en cuenta todas esas reacciones. Así, la pirolisis se estudia normalmente con modelos hipotéticos, en los que se considera que el comportamiento global de la pirolisis es la combinación del comportamiento de cada componente individual. El estudio cinético trata de revelar el modo en que transcurre la descomposición térmica (si existen uno o varios procesos y en qué rango de conversiones ocurren), a través de las constantes cinéticas características proporcionadas por los modelos cinéticos. Esta información es básica cuando para diseñar, construir y operar un reactor a escala industrial para la pirolisis del material que se está estudiando, para el aprovechamiento energético de los productos que se puedan generar, con fines energéticos o para deshacerse de determinados materiales de una forma limpia.

La determinación de los parámetros cinéticos se puede realizar por método diferencial o integral de acuerdo al tratamiento matemático que se le dé a los datos.

Entre los métodos diferenciales más usados encontramos, Freeman & Carroll (1958), Horowitz & Metzger (1963), Newkirk (1960), Coats & Redfern (1964), Vachuska & Voboril (1971) y Friedman (1965), los cuales linealizan la ecuación diferencial y por regresión lineal se calculan los parámetros cinéticos (Freeman, et al 1965)

Sin embargo, aunque desde el punto de vista matemático estos métodos son correctos en la práctica presenta algunas limitaciones (Caballero JA, 2005)

- Mayor manipulación de los datos obtenidos. El uso de logaritmos de logaritmo puede enmascarar los resultados del estudio termogravimétrico y aumentar los errores.

- Los métodos son válidos para descomposiciones que tenga lugar en un proceso simple.
- Por lo general implica velocidades de calentamiento “programada” y no las temperaturas reales.

Por otro lado, el método integral o método numérico de análisis cinético, se aplica a la función $f(w)$, un método de integración, generalmente, Euler o Runge- Kutta y se integra para unos determinados valores de los parámetros cinéticos iniciales. Se compara la curva generada con la real a través de una función objetivo y se optimiza.

El análisis cinético de la descomposición térmica de la biomasa se basa generalmente en la ecuación de velocidad de procesos de descomposición de sólidos (White J. E., Catallo et al, 2011)

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) F(\alpha) \quad (\text{Ec.1})$$

Donde t denota tiempo, α indica la fracción de muestra que ha reaccionado o el grado de conversión, $d\alpha/dt$ es la velocidad del proceso, A y E_a son el factor pre-exponencial y la energía de activación, respectivamente, de la ecuación de Arrhenius y $f(\alpha)$ es una función de conversión que representa el modelo de reacción utilizado y que depende del mecanismo controlante. En este estudio el grado de conversión, α , se ha definido como:

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_f} \quad (\text{Ec.2})$$

Donde w_0 , w_f y w son las masas de muestra al inicio, final y tiempo t , respectivamente.

Los términos desconocidos de la ecuación (1) son los parámetros de la cinética formal (A , E_a y $f(\alpha)$) que se utilizan para caracterizar las reacciones de pirólisis de biomasa.

Para las reacciones no-isotérmicas, donde la velocidad de calentamiento, es constante, la ecuación anterior puede expresarse como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (\text{Ec.3})$$

Las técnicas desarrolladas para la evaluación de los parámetros cinéticos de análisis termogravimétrico no-isotermos se pueden dividir en “modelos de ajuste” y en “modelos libres”. Con los “modelos libres” no es necesario asumir una cinética de reacción y los parámetros cinéticos se obtienen en función de la conversión o de la temperatura. Dentro de este tipo de modelos son los métodos isoconversionales los que asumen un grado de conversión constante y por tanto que la velocidad de reacción depende exclusivamente de la temperatura. Así, permiten estimar la energía de activación, E_a , en función de la conversión, α , independientemente del modelo de reacción, $f(\alpha)$.

El tratamiento de datos TGA en los métodos isoconversionales puede ser diferencial o integral. En este trabajo se aplicarán un método diferencial (Friedman) y dos integrales (Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose).

El método Friedman es una técnica isoconversional diferencial, que implica tomar logaritmos naturales a cada lado de la ecuación 3.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Ec.4})$$

Se asume que la función de conversión $f(\alpha)$ permanece constante, lo que implica que la degradación de la biomasa es independiente de la temperatura y que depende exclusivamente de la velocidad de pérdida de masa. Una representación de $\ln(d\alpha/dt)$ versus $1/T$ para el mismo grado de conversión de datos tomados a varias velocidades de calentamiento dará como resultado una serie de líneas con pendientes igual a $-E_a/R$ para cada valor de conversión, α , en diferentes velocidades de calentamiento β .

El método Flynn-Wall-Ozawa (FWO) es una técnica isoconversional integral donde reagrupando los términos de la ecuación, integrando éstos respecto a las variables α y T y usando la aproximación de Doyle se obtiene:

$$\log \beta \cong \log \left(A \frac{E_a}{Rg(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Ec.5})$$

De este modo, en el método FWO, la representación de $\log \beta$ frente a $1/T$ para diferentes velocidades de calentamiento permite obtener líneas paralelas para un grado de conversión fijo. La pendiente ($-0,4567E_a/R$) de esas líneas es proporcional a la energía de activación aparente. Si las E_a obtenidas son iguales para varios valores de α , puede asumirse con certeza la existencia de una sola etapa de reacción. Por el contrario, un cambio en las E_a con el incremento del grado de conversión es indicativo de un complejo mecanismo de reacción

Otro método isoconversional integral ampliamente utilizado es el método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), basado en la Ecuación 5 obtenida a partir de la aproximación de Coats- Redfern.

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left[\left(\frac{AR}{E_a g(\alpha)} \right) \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Ec.6})$$

Asumiendo que α tiene un valor fijo, la energía de activación se puede determinar con la pendiente de la línea recta obtenida al representar $\ln (B/T^2)$ versus $1/T$.

2.6 Manzana

La manzana (*Pyrus malus L*) es una fruta pomácea comestible obtenida del manzano (*Malus*), árbol de la familia de las rosáceas que se distribuye por Eurasia y Norteamérica. El número de especies que lo componen es controvertido (alrededor de 2000 especies), pero las más conocidas en la actualidad se estima en 55. La piel puede ser de color verde, amarilla o rojiza, y la pulpa, arenosa o crujiente, presenta un sabor que varía entre el agrio y el dulce. Contiene en su

interior varias semillas de color marrón oscuro. En el mercado se dispone de un poco más de media docena:

Early Red One: Como su nombre indica es roja, con color intenso y brillante. Es muy jugosa, muy dulce.

Top Red: También roja, con estrías y una piel brillante. La carne es consistente de nueva. Su sabor es dulce.

Red Delicious: es una variedad estadounidense de color rojo brillante. Su carne es jugosa, muy blanda, de sabor dulce, sin acidez y muy aromática.

Starking: es una de las más habituales, procede de Estados Unidos. Tiene una piel brillante, entreverada roja y verde. Su carne es blanca amarillenta y crujiente, de sabor dulce.

Royal Gala: originaria de Nueva Zelanda tiene una piel estriada de color roja y naranja sobre un fondo amarillo verdoso. Es muy redondeada y su carne es blanca, crujiente y consistente. Muy aromática y jugosa.

Granny Smith: es una variedad australiana, es de un color verde intenso con pintas blancas. Es muy redonda y de carne blanca, muy crujiente y jugosa con sabor ligeramente ácido.

Golden Supreme: es la que primero aparece en el mercado. Su color es verde, tiene tonalidades rosadas y una forma globosa. Su carne es crujiente y jugosa, es algo ácida y poco aromática.

Golden Delicious: originaria de América. Quizás la más cultivada en el mundo. Su piel es amarilla verdosa con pequeños puntos oscuros. Su forma es redonda y regular. La carne es jugosa, crujiente, dulce y aromática.

2.6.1 Producción Internacional de manzana

La producción de manzana en el mundo ha tenido un ligero incremento anual, del 2.6% en promedio desde 2005 hasta 2015. Según cifras de La base de datos del Fondo para la Agricultura y la Alimentación, Organización Corporativa de Estadística (FAOSTAT), la producción mundial de manzana en 2012 fue de aproximadamente 76.38 millones de toneladas, lo que representó un aumento acumulado del 22.45% comparado con la producción de 2005, que fue de 62.39

millones de toneladas. Dicha producción se ha obtenido de un área sembrada y cosechada a nivel mundial de entre 4.6 y 4.8 millones de hectáreas.

En lo que se refiere al comercio internacional de manzana, los flujos de importaciones han presentado una tasa media anual de crecimiento (TMAC) de 2005 a 2011 del 2.11%, ligeramente inferior a la TMAC de las exportaciones, que fue de 2.12%.

En base a la información que proporciona FAOSTAT, los principales países importadores de manzana en 2011 fueron: Rusia, Alemania, Reino Unido, Países Bajos y España. Y los principales países exportadores son: China Continental, Italia, Estados Unidos, Chile y Francia.

En base a la información que proporciona FAOSTAT, los principales países importadores de manzana en 2011 fueron: Rusia, Alemania, Reino Unido, Países Bajos y España. Y los principales países exportadores son: China Continental, Italia, Estados Unidos, Chile y Francia.

2.6.2 Producción Nacional de la Manzana

En el país se dispone de una superficie cosechada de manzana de 59.8 a 61.5 mil hectáreas. La manzana es un cultivo perenne y la cosecha se realiza entre los meses de julio a noviembre, siendo el mes de septiembre donde se obtiene 45.57% de la producción nacional de manzana. Según datos registrados por el Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera en conjunto con la Secretaría de Agricultura Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, (SIAP-SAGARPA), entre 2005 y 2011 la producción de manzana mexicana reportó una TMAC de 1.8% y una tasa acumulada en el periodo del 13%, llegando a 630 mil toneladas.

Sin embargo, en 2012, la situación cambió y se presentó una fuerte caída del 42.1%, en la producción de manzana comparada con la producción de 2011, llegando a sólo 375 mil toneladas. Todo indica que esa caída en la producción se debió a fenómenos climatológicos que afectaron las zonas de producción de dicha fruta, provocando una disminución en los rendimientos que pasaron de 11.09 ton/ha en 2011, a 6.42 ton/ha en 2012. (Figura7), Alfredo Velázquez M (2014)

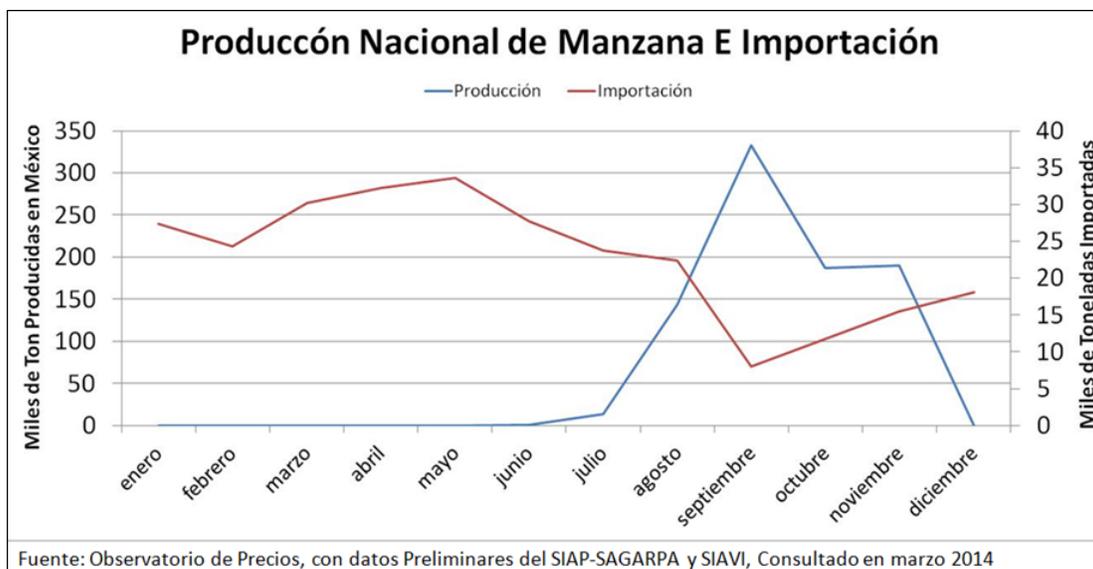


Figura 7. Producción Nacional de manzana e importación

Según datos preliminares del SIAP-SAGARPA en 2013 la producción tuvo un repunte en la producción de manzana del 131%, obteniendo así un máximo histórico en los últimos 9 años de 186.5 mil toneladas con un rendimiento de 14.7ton/ha (Figura 8).

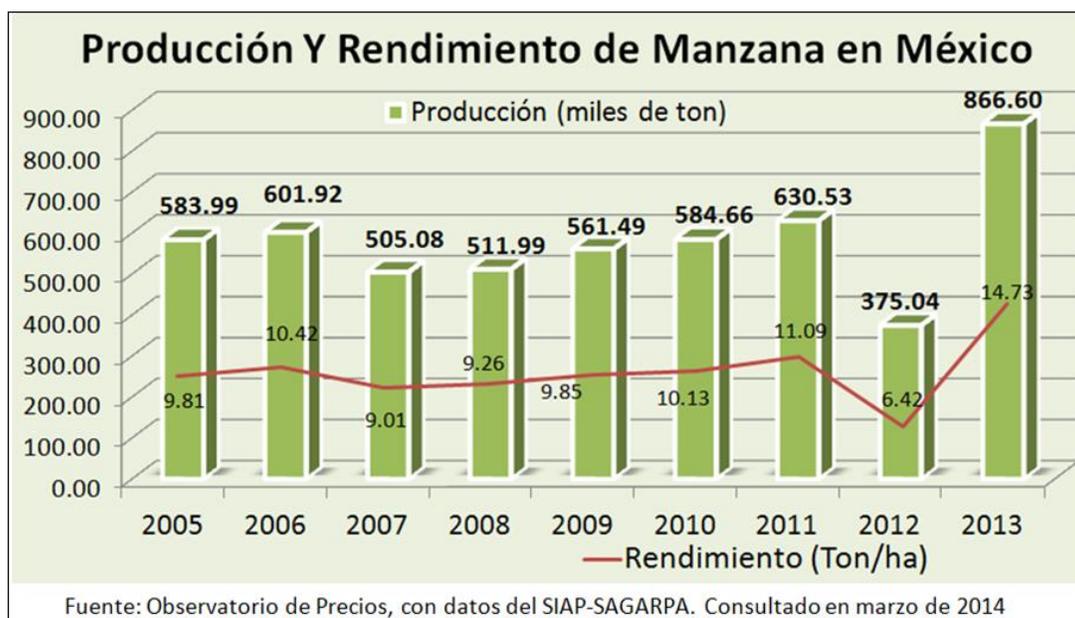


Figura 8. Producción y Rendimiento de Manzana en México

2.6.3 Producción Estatal de Manzana

Los principales estados productores de manzana en México en 2014 son: Chihuahua con una participación del 77%, seguido por el estado de Durango con una participación del 9%, Coahuila con una participación del 6% y Puebla aporta el 5% del total nacional otros con el 3% (Figura 9). En la tabla 7 se puede apreciar en la producción 2014 cantidades por toneladas en cada uno de los estados principales productores de manzana.

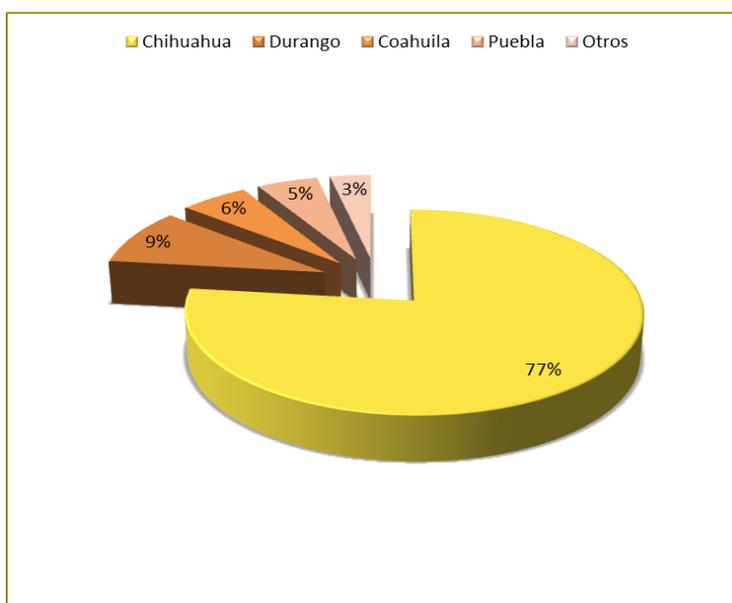


Figura 9. Porcentaje de producción de manzana por estado 2014

Tabla 7. Participación de los estados en la Producción de Manzana en 2014

<i>Estado</i>	<i>Ton.</i>
<i>Chihuahua</i>	<i>551,466</i>
<i>Durango</i>	<i>65,596</i>
<i>Coahuila</i>	<i>39,969</i>
<i>Puebla</i>	<i>35,857</i>
<i>Otros</i>	<i>23,976</i>

2.6.4 Pomasa de manzana

Los residuos de la industria del jugo están incluidos entre las principales fuentes de biomasa. El proceso de manufactura de la industria procesadora del jugo de manzana (figura 10) genera una cantidad excesiva de material de desecho alto en fibra y de baja densidad, conocido como pomasa de manzana que es un subproducto que incluye cáscaras, semillas, restos fibrosos de pulpa y jugo agotado pobre en azúcares, generándose a razón de 15-19 kg/100 kg de manzana. En el año 2014 se produjeron 716,864.65 toneladas de Manzana a nivel nacional de las cuales Chihuahua Produce 551,466.63 (SIAP 2014), el 30% se destinaron a industrialización para jugo, de esos se generan aproximadamente un 25 - 30 % que son aproximadamente unas 43 mil toneladas de pomasa de manzana.

La composición de la pomasa de manzana es similar a otros materiales ligno celulósicos: celulosa (40-50%), hemicelulosa (20-30%), lignina (20-25%), cenizas (1.5-3%) (H. Yang et al, 2005).

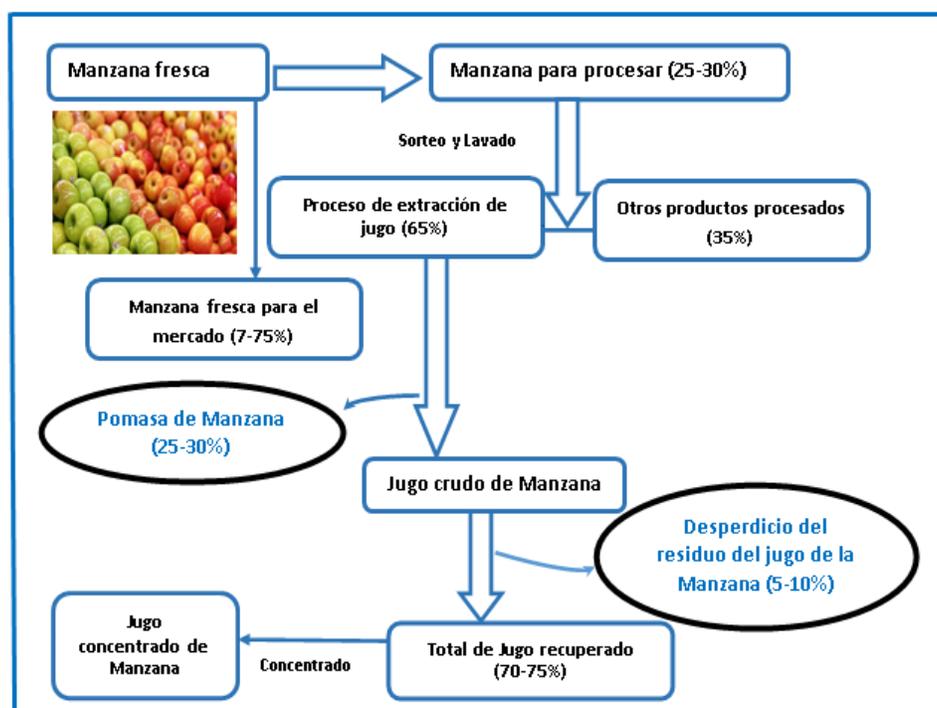


Figura 10. Diagrama de flujo del procesamiento de la manzana de la industria del jugo.

2.7 Estudios previos

Virmond., et al., (2012) caracterizaron varios residuos sólidos agroindustriales (manzana, naranja, bagazo de caña y cascarilla de arroz) encontrando como resultado que el poder calorífico inferior de las biomásas varió de 14.31 a 29.14 MJ kg⁻¹ y el contenido de materia volátil varió entre 70.57 y 85.36 %W.

Volpe., et al. (2014) estudiaron residuos de cascara de naranja y limón por pirólisis lenta en un reactor de lecho fijo en rango de T = 200-325 ° C. donde mostraron como producir un combustible con mayor densidad de energía y la estabilidad térmica por la descomposición de la fracción de hemicelulosa reactiva.

Haiping Yang., et al (2007)estudiaron la pirólisis de hemicelulosa, celulosa y lignina en un TGA con detector de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los principales productos gaseosos. Donde encontraron que la pérdida de peso de la hemicelulosa es a 220-315 °C , la de celulosa a 315-400 °C y la lignina inicia desde 160 °C y que la hemicelulosa tiene mayor rendimiento CO₂, la celulosa a CO, y la lignina a H₂ y CH₄.

Md. Azharul Islam., et al (2015) ellos estudiaron la pirólisis de cáscaras de naranja por TGA a diferentes velocidad de calentamiento y determinaron la EA por los métodos isoconversional Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Flynn-Wall-Ozawa (FWO) y encontraron una EA de 62.13 (KAS) y 68.53 (FWO) kJ/mol. Que el proceso de la pirólisis de la cascara de naranja consta de varias etapas muy complejas. Además los termogramas de TGA y parámetros cinéticos revelaron el buen ajuste de los modelos cinéticos.

M.A. Lopez-Velazquez et al., (2012) de la UNAM estudiaron la descomposición térmica y cinética de los residuos de naranja por TGA-DSC y TGA-FTIR y la determinación de la Energía de Activación (EA) mediante los modelos Friedman (F) y KAS a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10 y 15 °C min⁻¹).donde encontraron que la pirólisis de los residuos de naranja comienzan con un proceso

de deshidratación para $T \leq 120$ °C; craqueo pirolítico, de 125 a 450 °C con degradación lignocelulósica y máximo de productos gaseosos y degradación de lignina a $T \geq 450$ °C. los compuestos: H_2O , CO_2 y CO evolucionaron de 50 a 600 °C. junto con ácidos carboxílicos, aldehídos o cetonas (CO), alcanos ($C-C$), éteres ($C-O-C$), alcoholes ($C-OH$), compuestos fenólicos ($C-O$) y alifáticos y/o compuestos aromáticos insaturados ($C-C$).). Además que la EA depende de varias etapas en el proceso cinético durante la pirólisis de los residuos de naranja.

Jeong Wook Kim; et al (2011) Estudiaron la pirólisis de residuos de mandarina para producir bio-aceite por TGA. Encontrando que la pérdida de masa se produjo entre 200-750 °C, y la EA fue de 205.5 kJ/mol. Concluyendo que la temperatura es un parámetro de funcionamiento importante que influye en el rendimiento y la composición de bio-aceite.

Echegaray M., (2015) estudiaron los residuos de la uva y durazno mediante TGA. Encontrando que estos residuos tienen contenido de agua del 30%, lo que sugiere deben secarse antes del tratamiento térmico y que la pérdida del peso máximo, se llevó a cabo durante la etapa de pirólisis activa.

***Capítulo 3.
Hipótesis y
objetivos***

3 Hipótesis y Objetivos

3.1 Hipótesis

Mediante la pirolisis lenta y a baja temperatura (150°C a 550°C) de la pomasa de la manzana se generan volátiles condensables y no condensables en cantidades considerables (35% y 50%) que pueden ser aplicados como biocombustibles líquidos y gaseosos, respectivamente.

3.2 Objetivo general

Determinar las condiciones óptimas de la pirólisis lenta y a baja temperatura para generar el mayor rendimiento de materia volátil de la pomasa de manzana; además de cuantificar la materia volátil condensable (MVC), la materia volátil no condensable (MVNC) y residuo carbonoso (RC) obtenida de la reacción pirolítica, así como la determinación de la Energía de Activación.

3.2.1 Objetivos específicos

- 1.- Determinar las técnicas estandarizadas adecuadas para caracterizar la pomasa de manzana.
- 2.- Realizar el modelado cinético y encontrar la energía de activación representativa del proceso pirolítico.
- 3.- Determinar a diferentes temperaturas la cuantificación de la MVC, la MVNC y el RC la cantidad y el tipo de biocombustible a obtener.

Capítulo 4.
Procedimiento
experimental

4 Experimentación

4.1 Materiales

Se empleó una muestra de Pomasa de Manzana (PM) procedente de la empresa la Norteñita, ubicada en el Km. 98.5 s/n en la Carretera Chihuahua a Cuauhtémoc en Colonia Real del Monte en ciudad Cuauhtémoc, Chihuahua.

4.1.1 Preparación de la muestra

La muestra de pomasa de manzana que se obtuvo de la empresa procesadora de jugos de Manzana la Norteñita, se pesó en una balanza analítica para obtener su peso húmedo, la muestra se pasó a la mufla a secar durante 10 horas a 70°C y posteriormente se pulverizó y se tamizó para obtener varios tamaños de partícula (425 μm , 250 μm , 180 μm , 150 μm) para realizar las diversas metodologías para la experimentación.

4.2 Caracterización

4.2.1 Caracterización fisicoquímica de la Pomasa de Manzana

En la caracterización fisicoquímica de la muestra se realizaron diferentes tipos de análisis como se mencionan a continuación:

- Análisis Elemental

Este análisis se llevó a cabo en un equipo denominado Analizador Elemental Carlo Erba EA 1110 que se encuentra en el Laboratorio de Análisis Químico del Centro de Investigación De Materiales Avanzados unidad Chihuahua que nos proporcionó el contenido de carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre presente en la muestra. Esta técnica se basa en la oxidación completa de la muestra, que tiene lugar a 1000 °C en oxígeno puro, los productos que resultaron de la combustión fueron separados y analizados de diferente manera y el resultado final fue la cantidad de C, O, H, N y S que contiene la muestra expresada en porcentaje respecto a su peso total.

Las aplicaciones del análisis Elemental son muy diversas. Se puede llevar a cabo el control de calidad de fármacos y otros productos de síntesis (compuestos

orgánicos, organometálicos, etc.), se puede analizar suelos (determinación de carbono total y carbono orgánico), material vegetal, combustibles fósiles, plásticos, etc.

- Análisis composicional (lignina, celulosa y hemicelulosa)

En el *análisis composicional* de la muestra se usaron varias técnicas gravimétricas que se mencionan a continuación.

Los *sólidos totales* se determinaron por medio de la norma *ASTM E 1756-95* que consistió en los siguientes pasos:

- Se puso un crisol a peso constante por 1 hora a 105 °C.
- Se pesó la muestra.
- Se registró el peso del crisol con la muestra.
- Se colocó el crisol con la muestra a 105 °C durante 3 horas.
- Se dejó enfriar en un desecador y se registró la muestra.
- Se metió de nuevo la muestra a la mufla a 105 °C por 1 hora y se pesó de nuevo.
- Se repitió hasta que no vario no más de 0.3 m.
- Se utilizó la siguiente fórmula para determinar el porcentaje de sólidos totales.

$$\text{sólidos totales} = \frac{(\text{peso del crisol} + \text{muestra seca}) - \text{peso del crisol}}{(\text{peso del crisol} + \text{muestra húmeda}) - \text{peso del crisol}} \times 100 \text{ (Ec.7)}$$

El *porcentaje de lignina* se determinó con la norma *ASTM D 1106-96* que consistió en los siguientes pasos:

- En un vaso de precipitado se añadió lentamente, mientras se agitaba los 15 ml de H₂SO₄ (72%)
- Se dejó reposar la mezcla durante 2 horas con agitación frecuente, a una temperatura de 18° C.
- Se adiciono 489.3 ml de agua, se puso a hervir a 95 °C durante 4 horas
- Se decantó, se filtró y se pasó la muestra a una caja Petri

- Se metió la caja Petri a la mufla a 105 °C durante 2 horas.
- Se calculó el porcentaje de la lignina mediante la siguiente formula:

$$\% \text{ de Lignina} = \frac{\text{peso de la muestra seca}}{\text{peso de la muestra humeda}} \times 100 \quad (\text{Ec.8})$$

El porcentaje de celulosa se obtuvo de la siguiente manera:

- Se lavó con una solución de 30 ml de agua más 25 ml de NaOH al 17.5%
- Se lavó con 30 ml de agua Destilada
- Se agregó 15 ml de ácido acético al 10% y se dejó reposar 5 min
- Se lavó con 50 ml de agua destilada y se aplicó vacío
- Se Pasó a una caja Petri y se metió una a mufla a 70°C
- Se calculó:

$$\% \text{ de Celulosa} = \frac{\text{peso de la muestra tratada} - (\text{peso del papel filtro} + \text{peso de la lignina})}{\text{peso de la muestra libre de extra}} \times 100 \quad (\text{Ec. 9})$$

Para el porcentaje de Hemicelulosa se obtuvo de la siguiente manera

$$\% \text{ de Hemicelulosa} = \% \text{ Lignina} - \% \text{ de Celulosa-sólidos totales} \quad (\text{Ec.10})$$

- Análisis proximal (humedad, materia volátil, porcentaje de ceniza y carbón fijo)

En el *análisis proximal* se realizaron varias pruebas que se mencionan a continuación:

Para la *determinación de humedad* se calculó con la norma *ASTM E 871-82* donde se siguieron los siguientes pasos:

- Se puso a peso constante una caja Petri a una temperatura de 103°C por 30 min
- Se pesó 50 gr de muestra húmeda
- Se registró el peso de caja ya a peso constante después de mufla
- Se registró el peso de la muestra molida
- Se registró el peso de la caja Petri con la muestra
- Se puso a secar en la mufla a 105 °C por 16 horas
- Se dejó enfriar en un desecador y se registró el peso
- Se metió por 2 horas a 103 °C en la mufla
- Su cálculo será de la siguiente manera:

Para la determinación de la *materia volátil* se procedió por medio de la norma *ASTM E 872-82* que consistió en los siguientes pasos:

- Se Pesó un crisol
- Se agregó 1 gramo de la muestra
- Se metió a la mufla a 950 °C
- Se dejó enfriar en un desecador
- W_c = peso del crisol y la tapa, g,
- W_i = peso inicial, g, y
- W_f = peso final, g.
- Se calculó el porcentaje de materia volátil en las muestras de análisis de la siguiente manera:
- Materias volátiles en la muestra de análisis, % = $A - B$
- Dónde:
- A = % de pérdida de peso, y
- B = la humedad, %, según se determina usando la norma *ASTM E 871-82*.

Para la *determinación de cenizas* se utilizó la norma *ASTM E 1755-95* y;

- Se puso un crisol a peso constante en mufla a 575 °C por 2 horas y se registró el peso
- Se pesó la muestra de pomasa de manzana seca de con tamaño partícula 150 µm (0.8223gr)
- Se pesó el crisol con la muestra
- Se colocó en la mufla por 48 horas a temperatura 575 °C
- Se pesó el crisol con la muestra después de la Mufla y se calculó el porcentaje de cenizas con la siguiente formula:

$$\% \text{ de Cenizas} = \frac{(\text{peso de la cenizas} + \text{peso del crisol}) - \text{peso del crisol}}{(\text{peso de la muestra} - \text{peso del crisol})} \times 100 \quad (\text{Ec.14})$$

Para la *composición de la ceniza* se determinó en el laboratorio de Análisis químicos con en el equipo ICP Thermo Jarrel Ash, IRIS/AP DUO en donde se identificó los elementos basados en su longitud de onda emitida y por medio de su intensidad se determinó su proporción presente. El rango de longitudes de onda que el ICP que se puede detectar es de 190 – 800 nm por lo que se pudo identificar los elementos alcalinos y alcalinotérreos, metales de transición y los elementos del grupo III A con excepción del boro

La *determinación de la cantidad de producto extraíble de etanol* se realizó con la norma ASTM E 1690-95 que consistió en los siguientes pasos:

- Se secó el Soxhlet a 105°C
- Se dejó enfriar en desecador
- Se Pesó el Soxhlet (211.7gr)
- Se Pesó la muestra (3.515 gr)
- Se Pesó la muestra y el Soxhlet
- Se puso en un matraz poner bolitas de vidrio + 160 ml de etanol
- Se montó el Soxhlet y se dejó por 24 horas.
- Se filtró en un embudo Buchner

- Se calculó con la siguiente formula :

$$W_s = (W_{st} - W_t) * (T/100)$$

$$\% \text{ de Extribles} = \frac{(W_{ef} - W_f)}{W_s} \times 100 \quad (\text{Ec.11})$$

En la *densidad* de la pomasa de manzana se siguió la norma *ASTM E 873-82*. Que consistió en los siguientes pasos:

- Se pesó y se registró el peso de la probeta de 10 ml vacía
- Se pesó la muestra con un tamaño de partícula de 150µm
- Se pesó la probeta más la muestra
- Para su cálculo se utilizó la siguiente formula

$$\text{Densidad} = \frac{(\text{peso de probeta} + \text{muestra}) - (\text{peso de probeta})}{\text{volumen de la probeta}} \quad (\text{Ec.12})$$

El *poder calorífico* de la pomasa de la manzana se realizó de acuerdo a la norma *ASTM D 2015* que consistió en los siguientes pasos:

- Se pesó un gramo de muestra en el crisol de la bomba adiabática previamente lavado y secado para eliminar residuos y humedad , con la ayuda del pistilo se presionó la muestra hasta lograr una briqueta bien compacta y eliminar la presencia de poros entre la muestra que puedan alojar aire.
- Se cortó un fragmento de alambre de 10 centímetros y se conectó a los electrodos de la bomba; permitiendo que el alambre esté en contacto con el combustible para efectuar la combustión, pero cuidando que no roce las paredes de la cápsula, de lo contrario la ignición no sucede
- Se tapó y se ajustó la tapa de la bomba hasta asegurarse que quede bien cerrada , para luego conectarla al tanque de oxígeno a través de la válvula inyectora, la cual deberá estar inicialmente abierta para

permitir que el oxígeno introducido, desplace al aire existente en el interior de la bomba y así realizar una combustión completa

- Una vez removido el aire se cerró la válvula y se inyectó el oxígeno, hasta alcanzar 20 atm.
- Concluido el periodo de inyección, se introdujo la bomba en la camisa adiabática previamente llena con 2000 gramos de agua, los dos electrodos son fueron conectados a una fuente que nos ayudó a hacer la chispa para empezar la combustión
- Se tapó la camisa adiabática y se encendió el termopar registrando la temperatura inicial del agua, para continuar registrando la temperatura cada minuto, hasta que sea estable o el incremento sea constante.
- Se encendió el motor del agitador durante 4 minutos con el fin de alcanzar el equilibrio, y continuar registrando la temperatura cada minuto, al inicio del minuto seis se encendió la chispa presionando el botón de ignición de la fuente, el cual se mantuvo presionando durante 4 segundos sin importar que la luz roja se apagara.
- Se apuntó la temperatura minuto a minuto hasta que esta se estabilizo (cuando 5 o más lecturas sean iguales o el incremento sea constante).
- Se apagó el equipo y se desmonto
- Se debe de abrir la bomba calorimétrica, despresurizándola previamente mediante desde la válvula de inyección.
- Se lavó y seco el equipo una vez concluida la prueba

4.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En esta técnica se determinó la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura a la cual esta es sometida, además se determinaron los siguientes parámetros de reacción:

4.3.1 Determinación de los parámetros de reacción de la pirolisis de la pomasa de la manzana

Los parámetros de la reacción a determinar son los que afectan directamente a la pirolisis de la biomasa los cuales son: *Intervalo de la temperatura de la reacción de pirolisis, tamaño de partícula, velocidad de calentamiento y tiempo de residencia*. El criterio a utilizar que se tomó para elegir estos parámetros de reacción fue la generación de mayor cantidad de materia volátil en la reacción de la pirolisis de la pomasa de la manzana.

- Tamaño de partícula

Se realizaron diferentes corridas en TGA con muestras de aproximadamente a 30 mg pomasa de manzana previamente preparada bajo atmosfera de Nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 ° C / min y a diferentes tamaños de partículas (425 µm, 250 µm, 180 µm, 150 µm)

- Velocidad de calentamiento

Para identificar el efecto de la velocidad de calentamiento en la generación de materia volátil se utilizaron una muestra de pomasa de manzana de aproximadamente 30 mg con un mismo tamaño de partícula, las cuales fueron sometidas a distintas velocidades (5, 10, 15 y 20 °C/min).

- Tiempo de Residencia

El tiempo de residencia, se determinó variando el tiempo de permanencia a 30, 60, 90 min a diferentes temperaturas a la muestra de pomasa de manzana.

4.4 Cuantificación de los productos de la pirólisis

La Materia Volátil Condensable (MVNC) se acondiciono un termo reactor tubular de lecho fijo, acoplado a un sistema de condensación con el cromatógrafo de gases para identificar cada uno de los gases presentes en la pomasa de la manzana como se muestra a continuación en los siguientes Figuras 11 y 12

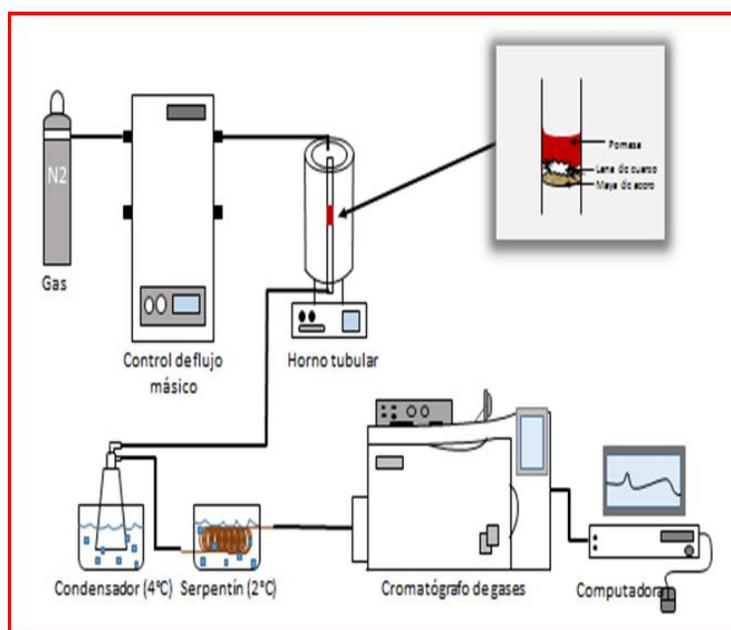


Figura 11. Esquema del proceso de la pirolisis de la pomasa de manzana



Figura 12. Equipo del laboratorio utilizado para la pirolisis de la pomasa de manzana

Pruebas de forma individual con rango de temperatura (150°C-550°C).

Se realizaron pruebas con aproximadamente 2 gramos de muestra de pomasa de manzana de tamaño de partícula 150 µm por temperaturas desde 150°C hasta 550°C a una velocidad de calentamiento de 5 °C /min para identificar cada uno de los gases que se encuentran en la pirolisis de la pomasa de la manzana a cada temperatura durante un tiempo de residencia de 60 minutos.

Pruebas de forma continua con un rango de temperatura (150°C-550°C.)

Esta prueba se realizó con aproximadamente 2 gramos de pomasa de manzana de tamaño de partícula de 150 µm en una sola corrida desde 150° hasta 550°C en un tiempo de residencia de 60 minutos a una velocidad de calentamiento de 5 °C /min para identificar cada uno de los gases presentes que se encuentran en la pirolisis de la pomasa de la manzana.

La materia volátil condensable (MVC) se cuantificó durante la pirolisis desarrollada en un Termo reactor tubular de lecho fijo, acoplado a un sistema de condensación y se siguieron los siguientes pasos (Figura 13):

- Se pesaron 2.0 g de pomasa de manzana previamente preparada.
- Se cargó el reactor de flujo fijo con la muestra de pomasa de manzana
- Se colocó el reactor en un horno y se le acondicionó el tubo de cobre con un tapón al fin de recolectar en la parte inferior la muestra.
- Se efectuó las conexiones necesarias y adecuadas.
- Se verificó la ausencia de fugas.
- Se estableció el flujo de nitrógeno 100 cm³/min y se activó el horno con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.
- Una vez alcanzada la temperatura predeterminada se dejó transcurrir los 60 minutos, que es el tiempo determinado experimentalmente y se repitió para cada temperatura desde 150°C hasta 550°C
- Se guardaron las muestras para su posterior análisis en Cromatógrafo de Masas

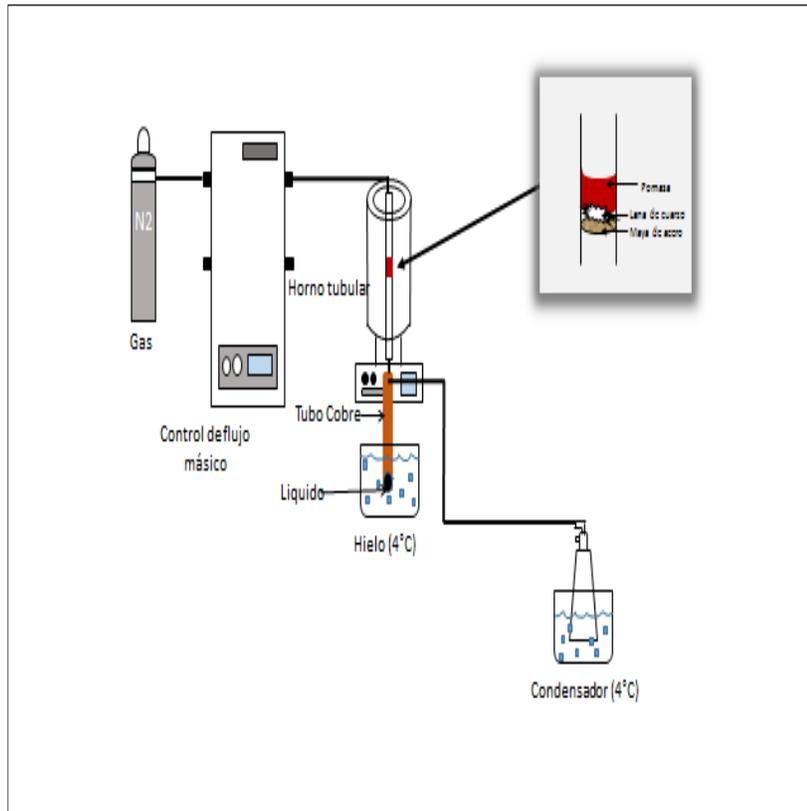


Figura 13. Esquema del proceso de la pirolisis de la pomasa de manzana

El porcentaje de residuo carbonoso (RC) se obtuvo de la pirolisis utilizando un tiempo de residencia que comúnmente se utiliza de 60 minutos para posteriormente determinar el tiempo de residencia adecuado para la pomasa de manzana.

Se obtuvo de la pirolisis utilizando un tiempo de residencia de 60 Minutos

$$MB = MVNC + MVC + MR \quad (\text{Ec.13})$$

MB= Masa de pomasa inicial MR= Masa del residuo

$$\% = \% MVNC + MVC + MR \quad \text{Ec.14)}$$

$$\% MVC = MVC / MB \times 100 \quad (\text{Ec.15})$$

$$\% MVNC = 100\% - \% MVC - \% MR \quad (\text{Ec.16})$$

4.5 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

- Se tomaron muestras de pomasa de manzana pirolizada de cada temperatura (150°C -550°C)
- Se analizaron las muestras por temperatura en el Detector FTIR de la marca Perkin Elmer
- Se analizó el espectro de cada una de las muestras de residuo carbonoso por temperaturas desde 150°C hasta 550 °C

4.6 Equipo del laboratorio

El principal equipo del laboratorio que se utilizó en las pruebas de caracterización y reacción fue de los laboratorios especializados del Centro de Investigaciones de materiales avanzados S.C los cuales fueron los siguientes aparatos:

Análisis termogravimétrico (TGA)	Balanza Analítica
Cromatógrafo de gases	Soxhlet
Analizador Elemental Carlo Erba EA 1110	Termoreactor tubular de lecho fijo, acoplado a un sistema de condensación
ICP Thermo Jarrel Ash, IRIS/AP DUO	Bomba adiabática
Espectrómetro por Infrarrojo (FTIR)	Mufla

Capítulo 5
Resultados y
Discusión

5 Resultados y Discusión

5.1 Caracterización de la pomasa de la manzana

Todas las pruebas de experimentación se procedieron a colocar entre 20-30 mg. de muestra de pomasa de manzana con tamaño de partícula de 150 μm en el crisol de la termo balanza, se seleccionó la velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se eligió bajo una atmósfera inerte (N_2 a 100 cm^3/min), la muestra se elevó la temperatura hasta 600 $^{\circ}\text{C}$.

Tabla 8. Resultados del análisis elemental, análisis composicional, análisis proximal y de Cenizas de la pomasa de la manzana.

Tabla 8. Resultados de la caracterización de la pomasa de manzana

Análisis Elemental		
<i>Parámetros</i>	<i>Unidad</i>	<i>Magnitud</i>
C	%	47.980
H	%	6.653
N	%	0.779
O	%	37.44
S	%	N.D
Análisis Composicional		
<i>Celulosa</i>	%	47.49
<i>Hemicelulosa</i>	%	27.77
<i>Lignina</i>	%	22.38
<i>(Otros)</i>	%	2.34
Análisis Proximal		
<i>Humedad</i>	%	8.87
<i>Carbón Fijo</i>	%	6.41
<i>Materia Volátil</i>	%	81.32

<i>Ceniza</i>	%	3.4
<i>Humedad</i>	%	8.87
Composición de Ceniza		
<i>Al</i>	%	0.51
<i>B</i>	%	11.43
<i>Ba</i>	%	37.75
<i>Ca</i>	%	2.01
<i>Cr</i>	%	0.80
<i>Cu</i>	%	8.50
<i>Fe</i>	%	0.35
<i>K</i>	%	7.73
<i>Mg</i>	%	1.54
<i>Mn</i>	%	10.24
<i>Na</i>	%	0.23
<i>Ti</i>	%	17.51
<i>V</i>	%	0.56
<i>Zn</i>	%	0.84
Extraíbles		
En etanol	%	2.89
Propiedades físicas		
<i>Densidad</i>	<i>Kg/m³</i>	1103
<i>Poder Calorífico</i>	<i>kJ/kg</i>	22420

Como puede observarse, la pomasa de la manzana presenta una pequeña cantidad de N para el caso del S ni siquiera se pudo detectar lo cual resulta ventajoso ya que se minimiza los problemas de corrosión asociados a la formación de ácidos y previene la lluvia acida (Sharma RK, 2008) mostrando una mayor cantidad de Carbono un 47.980% seguido del oxígeno con un 37.44%. Por otra parte, su bajo contenido de cenizas y la alta proporción de volátiles, característica de los materiales lignocelulósicos, lo hace atractivo para los procesos de degradación térmica (L. Burhenne et al 2011).

La composición lignocelulósica es típica de materiales biomásico, aunque cabe destacar su alto contenido en celulosa. En las cenizas los metales mayoritarios son el Bario y el Titanio. Para encontrar el intervalo de temperatura en el cual se presenta la pérdida en peso representativa de la des volatilización, se analizó una muestra de pomasa de manzana bajo una atmósfera inerte (N_2 a $150 \text{ cm}^3/\text{min}$) y una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

5.2 Parámetros de reacción

Como puede observarse en la figura 14 se realizó un TGA para los 4 tamaños de partículas con una rampa de $10 \text{ }^\circ\text{C} /\text{min}$ en la temperatura de 200°C a 550°C donde podemos observar que se tiene la mayor pérdida de peso de la muestra con un tamaño de partícula de $150\mu\text{m}$, la cual puede ser atribuida al proceso de des volatilización.

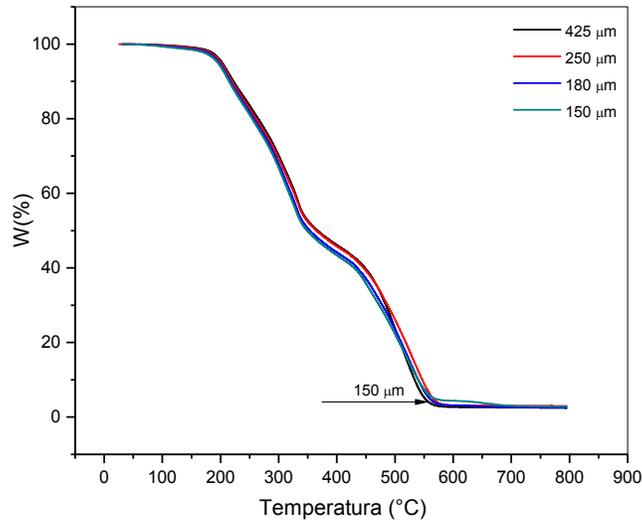


Figura 14. Curvas de TGA para la pirolisis de la pomasa de la Manzana hasta 800°C bajo una atmósfera inerte (N₂ a 100 cm³/min) a la velocidad de calentamiento de 10 °C/min con diferentes tamaño de Partículas

Las curvas experimentales de los TGA obtenidas para la pomasa de la Manzana bajo diferentes velocidades de calentamiento son presentadas en la figura 15 en las que se observa que la velocidad de 5 °C/min es la que produce mayor cantidad de volátiles.

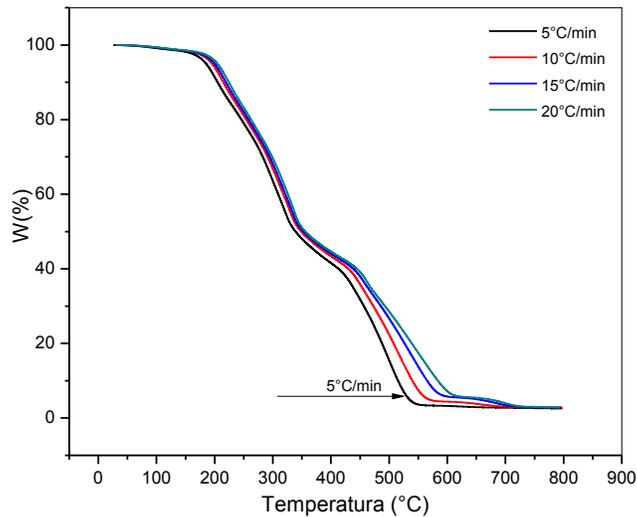


Figura 15. Curvas de TGA para la pirolisis de la pomasa de la Manzana hasta 800°C bajo una atmósfera inerte (N₂ a 150 cm³/min) a velocidad de calentamiento de 5, 10, 15, 20 °C/min.

La temperatura de operación en una combustión tiene un rango que va desde 600 °C 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 (H. Yang, 2005)

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

La derivada del peso vs temperatura a las diferentes velocidades de calentamiento (β), de 5, 10, 15, 20 °C/min para la pomasa de la manzana son mostrados en la Figura 16. A temperaturas menores que 200 °C hay un pequeño cambio en la conversión de la muestra y normalmente es atribuido a la eliminación de la humedad que está ligada sobre la superficie de la muestra. La pomasa de la manzana empieza su descomposición alrededor de 250 °C como se muestra en la figura 15. Además se observa el desplazamiento de las curvas hacia la derecha a medida

que aumenta la velocidad de calentamiento. Éste desplazamiento se ve favorecido debido a que hay mayores tiempos de reacción a temperaturas mayores, además la máxima velocidad de descomposición tiende a incrementar a mayores velocidades de calentamiento porque se provee una mayor energía térmica que facilita la transferencia de calor alrededor y dentro de las muestras. Las curvas del TGA muestran que la mayor descomposición ocurre entre 220 y 600 °C. Teniendo en cuenta que la biomasa contiene principalmente celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina se ha encontrado que la celulosa se descompone entre 277 y 427 °C, la hemicelulosa alrededor de 197 y 327 °C y la lignina entre 277 y 527 °C se observó que la descomposición de la pomasa después de 400 °C avanza más lentamente debido a las características de la lignina (H. Yang, 2007).

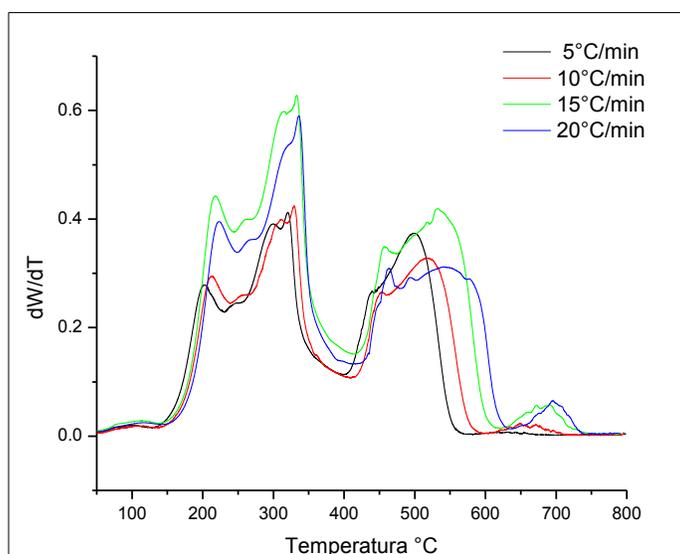


Figura 16. Derivadas de TGA para la pirolisis de la pomasa de la Manzana hasta 550°C bajo una atmósfera inerte (N_2 a 100 cm^3/min) a las diferentes velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, 20 °C/min.

Analizando en la Figura 17 el comportamiento que se tiene con los diferentes tiempos de residencia por isoterma, 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 de volatilizada con respecto al tiempo se reduce después de 60 minutos; esto puede ser explicado por la consideración de que pasado este tiempo y a dicha temperatura la cantidad de material volatilizable se ha consumido casi en su totalidad (A.N.A. El-Hendawy,2006)

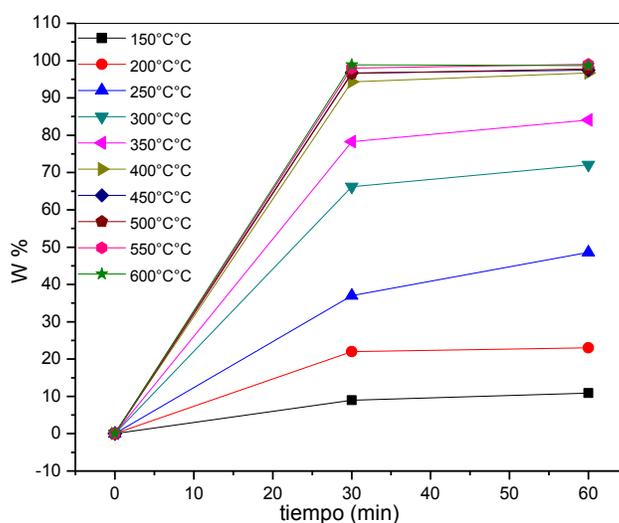


Figura 17. Efecto del tiempo de residencia por isoterma (de 150 – 550°C)

5.3 Energía de activación

El cálculo de la Energía de activación ayudo a ver el modo en que transcurre la descomposición térmica (si existen uno o varios procesos y en qué rango de conversiones ocurren), a través de las constantes cinéticas características proporcionadas por los modelos cinéticos.

Los valores de energía de activación obtenidos en este trabajo de investigación para los modelos aplicados se muestran en las siguientes tablas de resultados.

Para el Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) técnica isoconversional integral permitió la combinación de los métodos anteriormente mencionados (FWO y Friedman)

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

En la Figura 18 se asume que α tiene un valor fijo y que la energía de activación se puede determinar con la pendiente de la línea recta obtenida al representar $\ln(\beta/T^2)$ versus $1/T$.

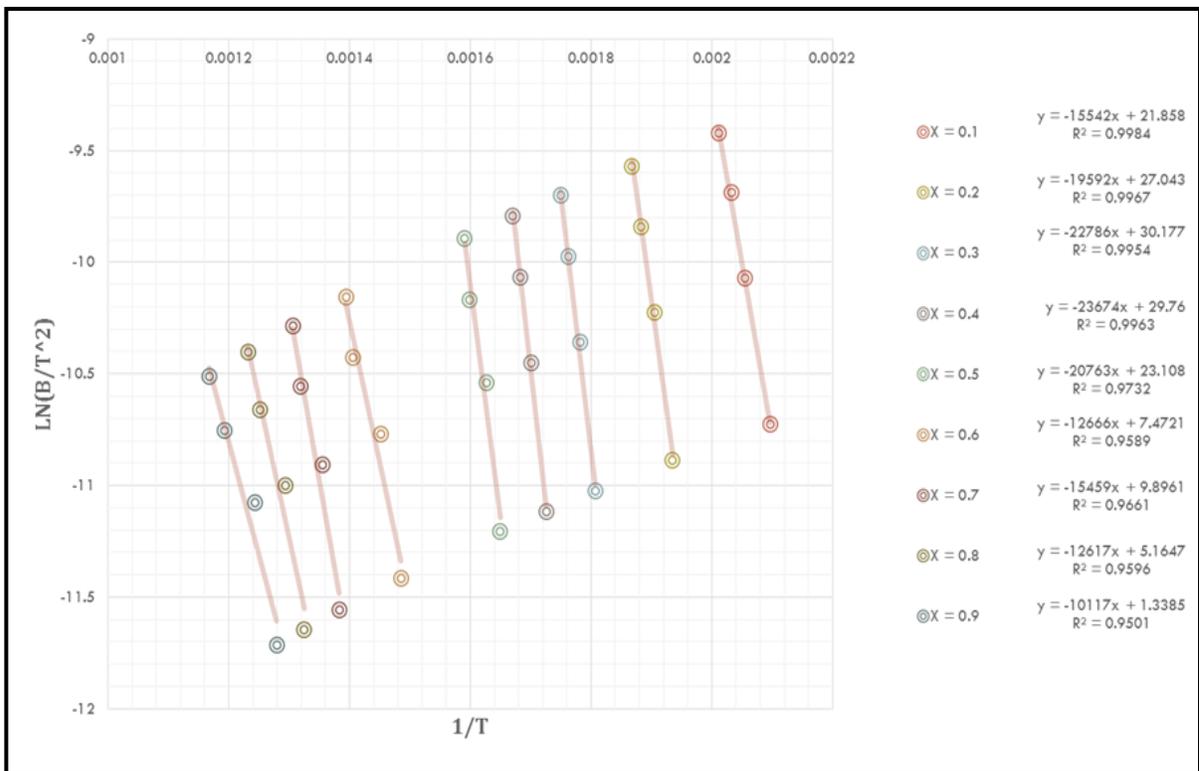


Figura 18. Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

La tabla 9 Muestra los resultados de los datos según el método KAS donde podemos observar la correlación.

Tabla 9. Resultados con el Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS).

X	E/R	E, kJ/mol	E, kcal/mol	R^2
0.1	15542	129.216188	30.8826689	0.9984
0.2	19592	162.887888	38.9302052	0.9967
0.3	22786	189.442804	45.2768302	0.9954
0.4	23674	196.825636	47.041327	0.9963
0.5	20763	172.623582	41.2570361	0.9732
0.6	12666	105.305124	25.1679246	0.9589
0.7	15459	128.526126	30.7177441	0.661
0.8	12617	104.897738	25.0705594	0.9596
0.9	10117	84.112738	20.1029444	0.9501

De acuerdo al Modelo Friedman como es una técnica isoconversional diferencial, que implica tomar logaritmos naturales a cada lado de la ecuación la energía de Activación se puede calcular con la siguiente ecuación

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{-E_a}{RT}$$

Permitiendo que la función de conversión $f(\alpha)$ permanece constante, lo que implica que la degradación de la biomasa es independiente de la temperatura y que depende exclusivamente de la velocidad de la pérdida de la masa. En la figura 19 se muestra las E_a/R en función de las conversiones $f(\alpha)$ desde 0.1 hasta 0.9. En la tabla 10 se muestran los valores de las Energía de Activación en relación con el factor pre-exponencial.

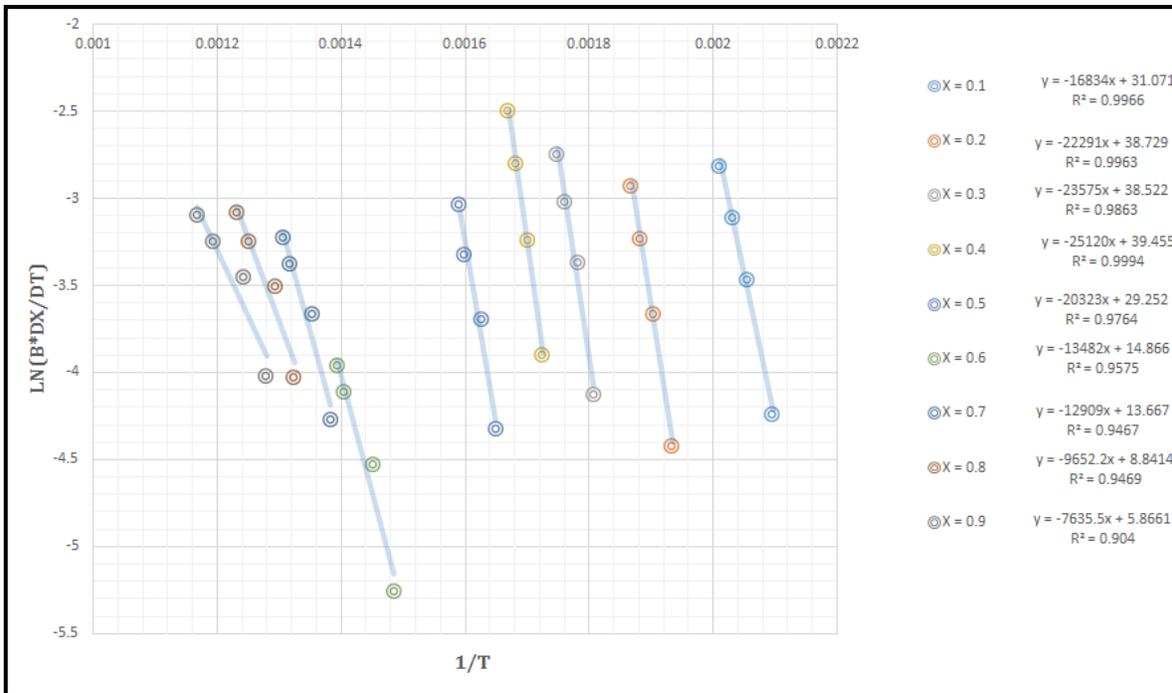


Figura 19. Método Friedman

Tabla 10. Resultados con Método Friedman

X	E/R	E, kJ/mol	E, kcal/mol	R ²
0.1	16834	139.957876	33.4499324	0.9966
0.2	22291	185.327374	44.2932424	0.9963
0.3	23575	196.00255	46.8446095	0.9863
0.4	25120	208.84768	49.9145955	0.9994
0.5	20323	168.965422	40.3827359	0.9764
0.6	13482	112.089348	26.7893542	0.9575
0.7	12909	107.325426	25.6507768	0.9467
0.8	9652.2	80.2483908	19.1793654	0.9469
0.9	7635.5	63.481547	15.1720897	0.904

Con Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO) se comprueba que mediante esta técnica isoconversional integral donde Integrando éstos respecto a las variables α y T y usando la aproximación de Doyle se obtiene

$$\log \beta \cong \log \left(A \frac{E_a}{Rg(\alpha)} \right) - 2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT}$$

La tabla 11 muestra los gráficos lineales donde se observa la representación de $\log \beta$ frente a $1/T$ para diferentes velocidades de calentamiento que permitió obtener líneas más paralelas para un grado de conversión con un valor de $-0.453 E_a/R$ este método es el que mejor ajusta los datos.

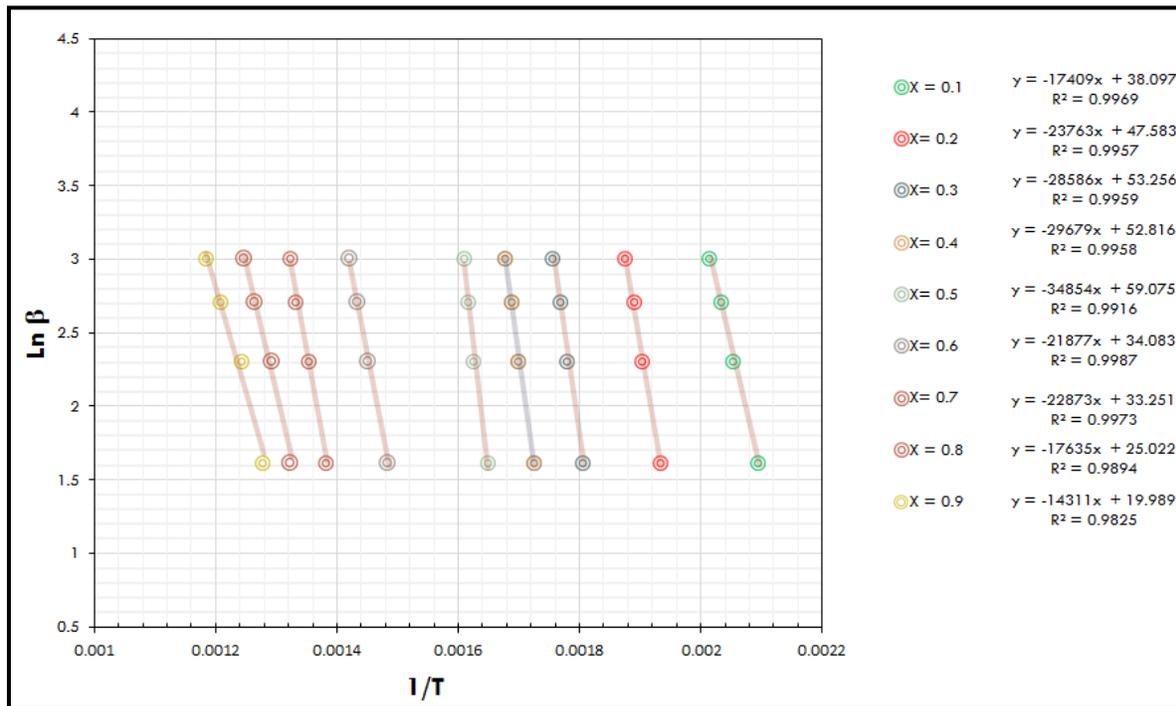


Figura 20. Con Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Tabla 11. Resultados con Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

X	E/R	E, kJ/mol	E, kcal/mol	R ²
0.1	973.34	8.09234876	1.93407135	1
0.2	1051.7	8.7438338	2.08977628	1
0.3	1124.7	9.3507558	2.23483064	1
0.4	1177.7	9.7913978	2.34014407	1
0.5	1234.8	10.2661272	2.4536044	1
0.6	1390.4	11.5597856	2.76278876	0.9999
0.7	1488.2	12.3728948	2.95712186	1
0.8	1565.1	13.0122414	3.10992569	0.9999
0.9	1635.7	13.5992098	3.25021114	0.9999

Huang y col. analizan el desarrollo de los valores de energía de activación con el grado de conversión, encontrando valores más bajos para conversiones menores, un crecimiento de éstos en torno a conversiones intermedias, para volver a bajar al final del proceso. Estos autores han relacionado este comportamiento con la descomposición de las fracciones (hemicelulosa, celulosa y lignina) ya que los valores de E_a obtenidos en esos rangos de conversión son cercanos a los valores tabulados de estos compuestos puros.

Las energías de activación calculadas para métodos Friedman, FWO y KAS se presentan en la tabla 12. Las energías de activación media calculada a partir de los métodos de Friedman, FWO y KAS fueron 197,7, 213,0 y 201,7 kJ / mol, respectivamente. Se muestra también, excelentes coeficientes de correlación lineal se obtuvieron con un R^2 muy cerca de 1 con 0,973, 0,996 y 0,978, para el Friedman, OFW y métodos KAS respectivamente. Resultados obtenidos a partir de todos los modelos estaban en un buen acuerdo con una desviación por debajo

del 8%. Las pequeñas desviaciones de la energía de activación alta (FWO) con respecto a los métodos de Friedman y KAS fueron del 7,1 y 5,6%, respectivamente, lo que valida la fiabilidad de los cálculos y confirmó el poder predictivo de KAS y OFW métodos.

Tabla 12. Valores de Energía de Activación determinado por los métodos Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose

Conversión (x)	KAS, KJ/mol	FWO, KJ/mol	Friedman, KJ/mol
0.1	137	145	148
0.2	189	198	213
0.3	228	238	235
0.4	237	247	249
0.5	280	290	267
0.6	170	182	175
0.7	134	189	145
0.8	174	147	100
0.9	105	119	78

La figura 21 muestra que los 3 modelos siguen la misma tendencia de la Ea con respecto al factor de conversión $\alpha = 0,49$ se demuestra que la Ea si depende altamente de la conversión que significa que el bagazo de pirólisis pulpa de manzana es un proceso complejo que consta de varias reacciones Cuando es mayor la Ea más lenta es la reacción

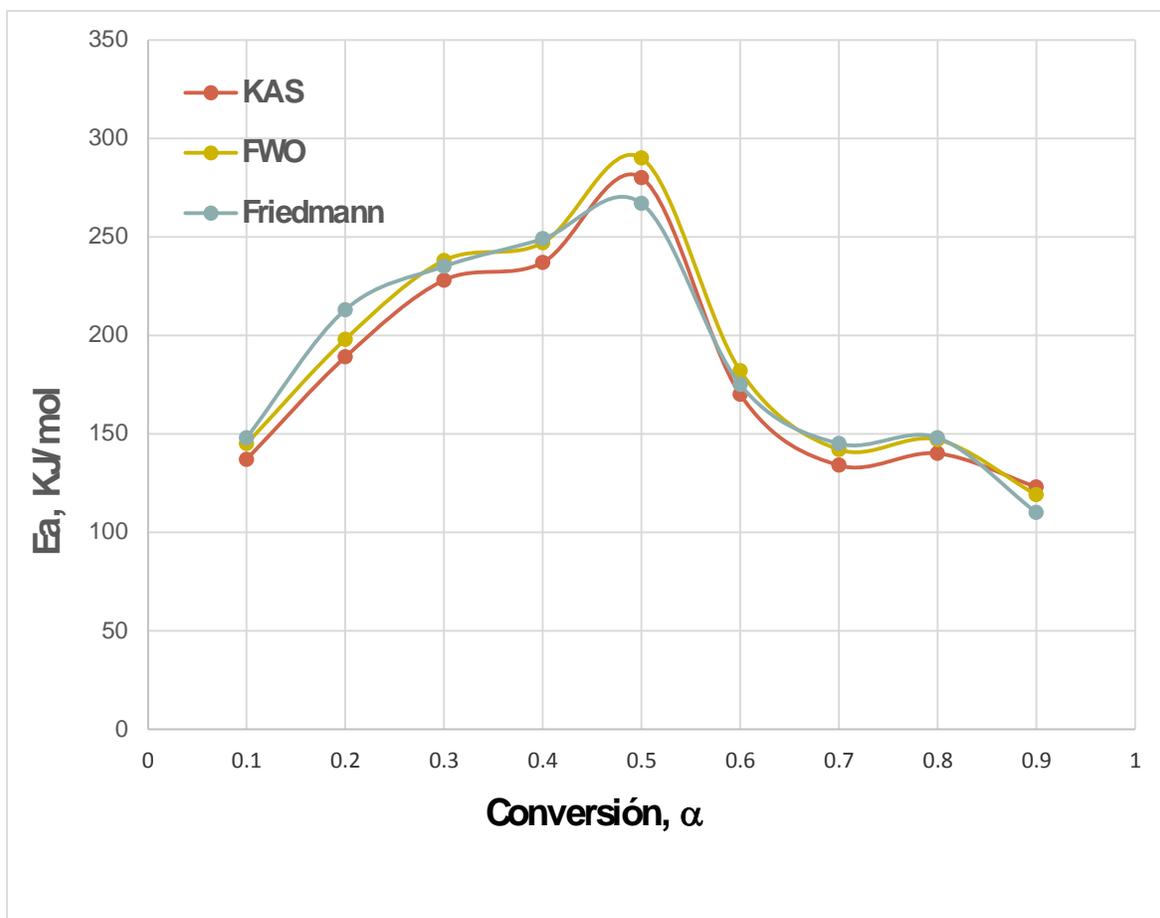


Figura 21. Valores de Energía de Activación determinado por los métodos Friedman, Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose

Por otra parte, los valores de energía de activación obtenidos en el presente investigación para los modelos aplicados están dentro del rango de valores de energía de activación de la hemicelulosa (67 a 105 kJ / mol), celulosa (210 a 240 kJ / mol) y lignina (65 a 67 kJ / mol).

Huang et al., han estudiado la evolución de los valores de energía de activación como una función del grado de conversión, la búsqueda de bajos valores de E_a para pequeñas conversiones, un crecimiento de estos en las conversiones intermedias para volver a valores bajos hacia el final. Estos autores han relacionado este comportamiento a la descomposición de las fracciones de hemicelulosa, celulosa y lignina. Puesto que, los valores de E_a obtenidos en estos rangos de conversión están cerca de los valores tabulados de los compuestos puros. Sin embargo, hay que señalar que los valores de energía de activación que

se determinan para cualquier valor de conversión no deben ser considerados como los valores reales de una etapa de reacción particular, sino como un valor aparente que representa las contribuciones de numerosas reacciones paralelas y que compiten, que contribuyen a la velocidad de reacción global. Para un proceso de desvolatilización biomasa tan complejo, las contribuciones variarán con la temperatura y la conversión y muy a menudo se superponen unos a otros.

5.4 Relación del Análisis Termogravimétrico (TGA) con los resultados de los obtenidos en el sistema de reacción

Las tablas 1 y 14 muestran cada una los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico y con la pirolisis de la manzana en el reactor de flujo continuo, mostrando un comportamiento semejante en los datos esto nos indica que el sistema de operación ya está en su punto, además se puede observar en la tabla 15 en el rango de la temperatura de 350 °C se producen ~35% de MVC y ~ 50% de MVNC lo que nos conduce a comprobar la hipótesis de nuestro trabajo.

Tabla 13. Resultados de Análisis Termogravimétrico (TGA) para cada isoterma

Temp.	Peso	% Peso	Pérdida de Peso
150	0.89096	89.096	10.904
200	0.76992	76.992	23.008
250	0.51412	51.412	48.588
300	0.27935	27.935	72.065
350	0.15945	15.945	84.055
400	0.03314	3.314	96.686
450	0.02539	2.539	97.461
500	0.0219	2.19	97.81
550	0.01493	1.493	98.907

Tabla 14. Resultados de la pirolisis de manzana realizadas en el sistema de reacción, para cada isoterma.

Temp.	% MVC	%MVNC	%MR
150	9.994	0.155	89.852
200	17.983	4.392	77.625
250	24.980	23.692	51.328
300	34.917	37.226	27.857
350	34.647	49.866	15.487
400	25.420	71.512	3.068
450	72.098	24.541	3.360
500	74.592	22.599	2.809
550	75.014	23.561	1.425
600	82.329	16.453	1.218

5.5 Análisis de la Materia Volátil No Condensable

En la tabla 15 se presentan los gases generados en la reacción de pirolisis que se identificaron, indicando su tiempo de elusión requerido en la prueba por cromatografía.

Tabla 15. Gases de la pirolisis de manzana y tiempo de elusión determinados por cromatografía

Especie	Tiempo (min)
Monóxido de carbono (CO)	3.2
Metano (CH₄)	3.7
Dióxido de carbono (CO₂)	5.2

Coincide con lo reportado por Elías et al. (2012), que la fracción gaseosa de un residuo sólido contiene CO₂, CO y CH₄, principalmente. Además, cantidades menores de H₂, etano, etileno, orgánico gaseoso y vapor de agua, y que las

reacciones que suceden durante el proceso de la pirólisis en función de la temperatura son las siguientes. Posteriormente, se efectuaron las pruebas en Reactor para cuantificar el volumen de cada gas identificado de dos maneras

5.6 Resultados de las pruebas individuales por temperatura

Estas pruebas se realizaron para cada temperatura desde 150°C hasta 550°C en donde se espera el tiempo de residencia de 60 min a una velocidad de calentamiento de 5°C/min así poder identificar cada uno de los gases generados mediante cromatografía de gases.

- Temperatura de 150°C

En la figura 22 se puede observar que el CO es el gas que se encuentra en mayor porcentaje, al cual le sigue el CO₂ en una menor proporción el CH₄ aquí la biomasa absorbe el calor, liberando la humedad en forma de vapor de agua. Entre 110 y 180 °C ocurren reacciones de deshidratación que involucran los grupos –OH presentes en las moléculas de los poli-sacáridos.

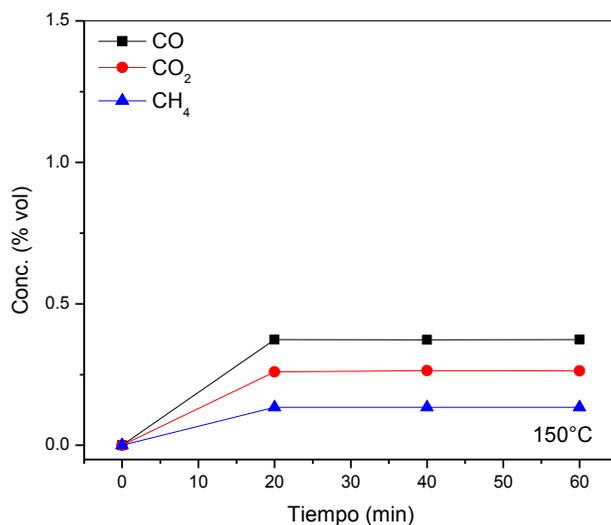


Figura 22. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 150 °C durante 60 min.

- Temperatura de 200°C

En la figura 23 se observa que a una temperatura de 200°C la aparición de los 3 gases identificados aparece a un tiempo de 20 min pero en mayor proporción el CO₂. Este cambio de los gases de CO₂ y el CO puede estar directamente relacionado con los grupos funcionales C-O y C = O, que están presentes en la biomasa. Dada la temperatura más baja a la que aparecen estos gases, es probable que se derivan de la fracción de hemicelulosa, que normalmente se descompone a temperatura más baja en comparación con otros componentes de la biomasa (H. Yang, R, 2008).

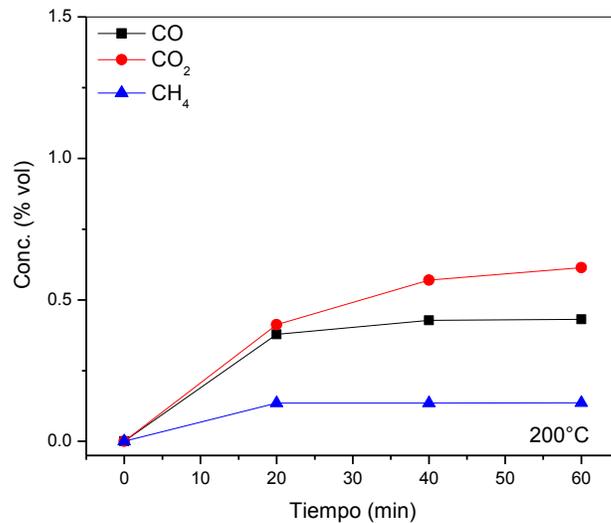


Figura 23. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 200 °C durante 60 min.

- Temperatura de 250°C

Se puede observar en el gráfico (figura 24) que al término del tiempo de residencia existe en mayor cantidad el CO₂ posteriormente el CO con menor proporción el CH₄. Esto ocurre por la degradación de la hemicelulosa y, parcialmente, de la celulosa y lignina. A partir de los 250 °C, las reacciones que absorbían calor (endotérmicas) pasan a liberarlo (exotérmicas).

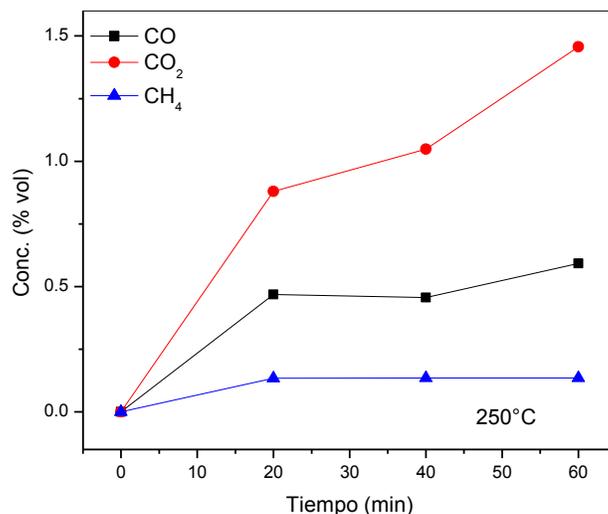


Figura 24. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 250 °C durante 60 min.

- Temperatura de 300°C

En la figura 25 se presenta el comportamiento de los gases de la reacción pirolítica de la pomasa de la manzana a 300 °C por 60 minutos, aquí se observa que los gases CO Y CO₂ aparecen durante esta corrida pero con mayor proporción el CO₂ en esta temperatura es alcanzada a máxima tasa de degradación de la hemicelulosa.

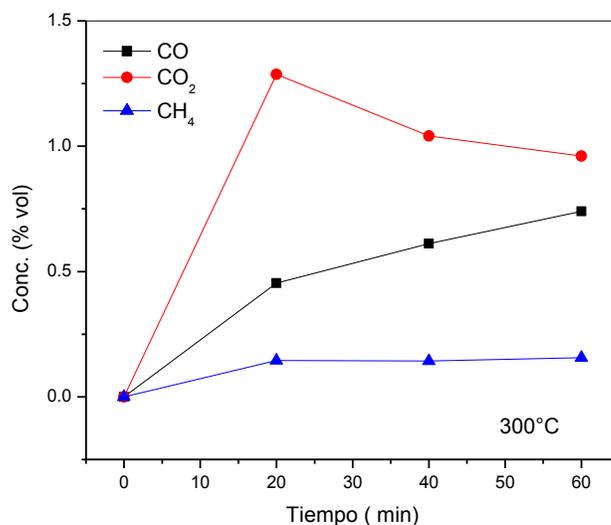


Figura 25. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 300 °C durante 60 min.

- Temperatura de 350°C

En la figura 26 se presenta la composición del gas producto de la pirólisis de la pomasa de manzana realizada a 350 °C durante 60 min se observa CO₂ sigue presente en menor proporción, el CO se empieza incrementar, donde el CH₄ se mantiene estable debido a que se produce la pre carbonización de la biomasa además de compuestos líquidos y gaseosos (CO₂) ocurre la total degradación de la celulosa, aquí ocurre la ruptura de los ligamentos glicosídicos de los polisacáridos, dando lugar a una gran emisión de volátiles, compuestos por vapores orgánicos y altas concentraciones de CO, H₂, CH₂ y CO₂, verificándose gran formación de ácido acético, metanol y acetona

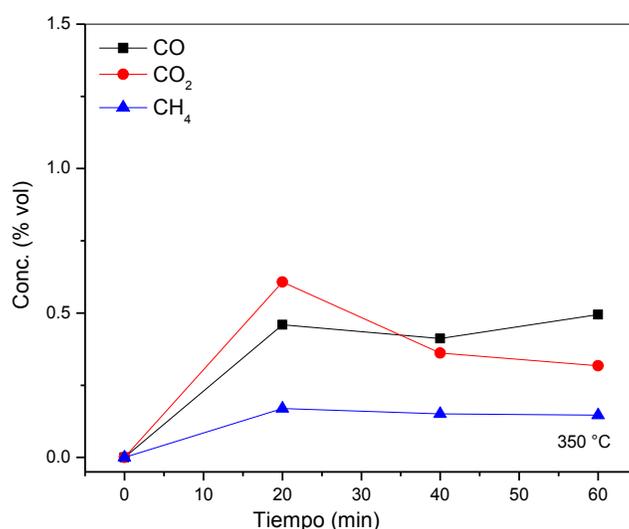


Figura 26. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 350 °C durante 60 min.

- Temperatura de 400°C

La figura 27 muestra el comportamiento del producto a través del tiempo. En este se puede observar que se incrementa la proporción de los gases CO, CO₂ en el minuto 40 y el CH₄ en el minuto 60 es cuando comienza la degradación de la lignina, que es responsable por la formación de cerca de un 50% del carbono fijo del material sólido (Luengo, C. A ,2008).

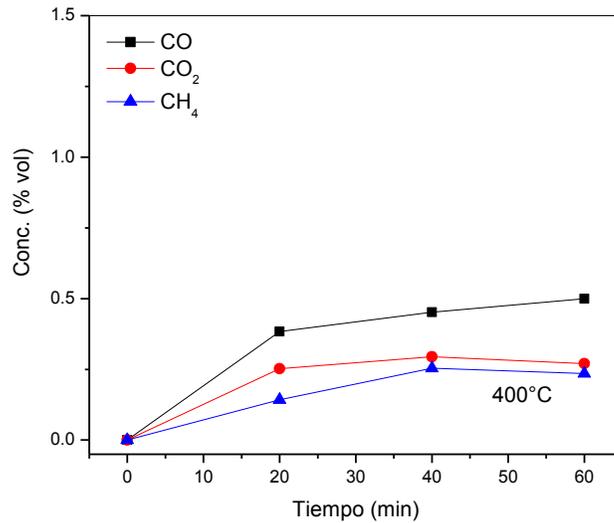


Figura 27. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 400 °C durante 60 min

- Temperatura de 450°C

La figura 28 muestra que el metano en esta temperatura es de mayor proporción. Debido que se produce entre la segunda y la tercera etapa de pérdida de masa del proceso de pirólisis. Así, la eliminación de este compuesto se asocia con la degradación de la celulosa y la lignina, cuyos grupos hidroxilos combinados con el oxígeno inherente al material dan lugar, entre otros gases, al CH₄ (Nasrin Aghamohammadi et al. 2011)

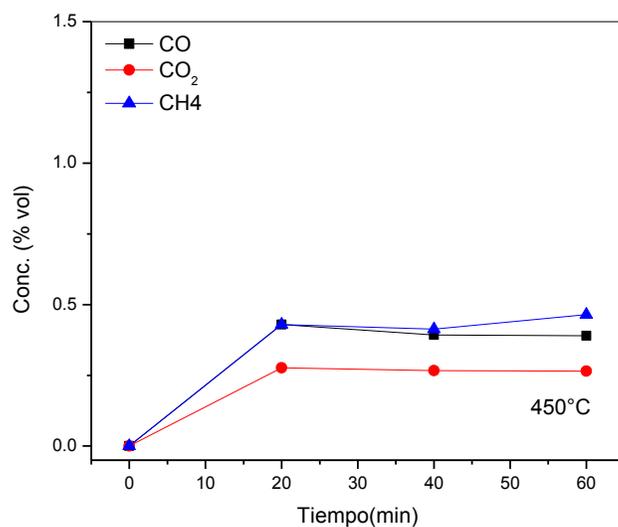


Figura 28. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 450 °C durante 60 min

- Temperatura de 500 °C

La figura 29 nos muestra la formación de CH₄ ya que está relacionada con las mayores temperaturas de la pirolisis debido a la descomposición de los grupos metóxidos de la lignina. (H. Yang, R, 2008)

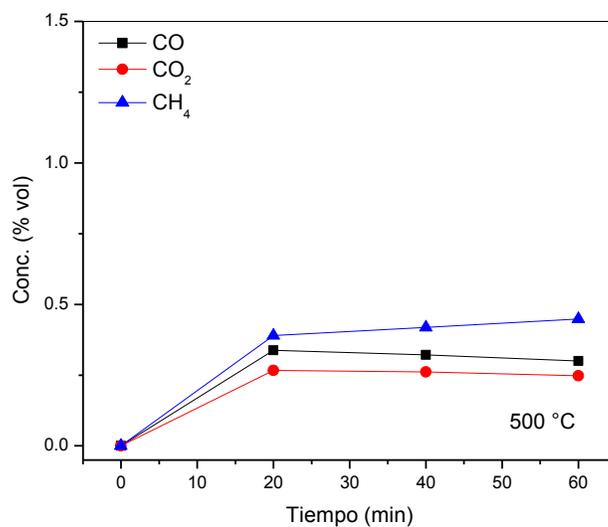


Figura 29. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 500 °C durante 60 min

- Temperatura de 550°C

La figura 30 nos muestra que el CH₄ se puede observar a la temperatura de 550 °C al tiempo de 10 min es el que aparece a una mayor cantidad en un tiempo de residencia de 60 Min. Debido con la degradación de la celulosa y la lignina, cuyos grupos hidroxilos combinados con el oxígeno inherente al material dan lugar, entre otros gases, al CH₄ coincide con la observaciones por Yang et al. (2012) quienes sugirieron que la formación de CH₄/H₂ se relaciona con las reacciones secundarias o primarias a una alta energía de activación

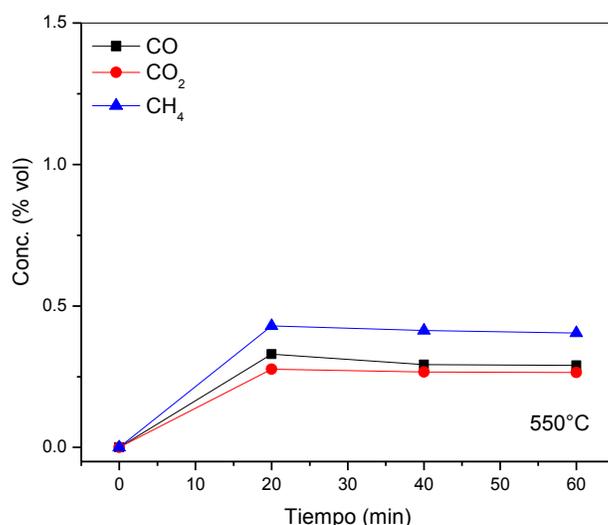


Figura 30. Comportamiento de los gases de la pirólisis de la pomasa de manzana a 550 °C durante 60 min.

5.7 Resultados de las pruebas por temperatura y tiempo de residencia de 60 min de forma continúa

Esta prueba se realizó en una sola corrida desde 150 °C hasta 550 °C En un tiempo de residencia de 60 Min a una velocidad de calentamiento de 5 °Cmin⁻¹ al igual que la prueba anterior para identificar cada uno de los gases que se encuentran en la pomasa de la manzana.

La figura 31 muestra un mayor porcentaje de CO entre los 250 °C y 350°C esto ocurre por la degradación de la hemicelulosa y, parcialmente, de la celulosa y

lignina a partir de los 250 °C, las reacciones que absorbían calor (endotérmicas) pasan a liberarlo (exotérmicas) comienza el proceso de la pirólisis.

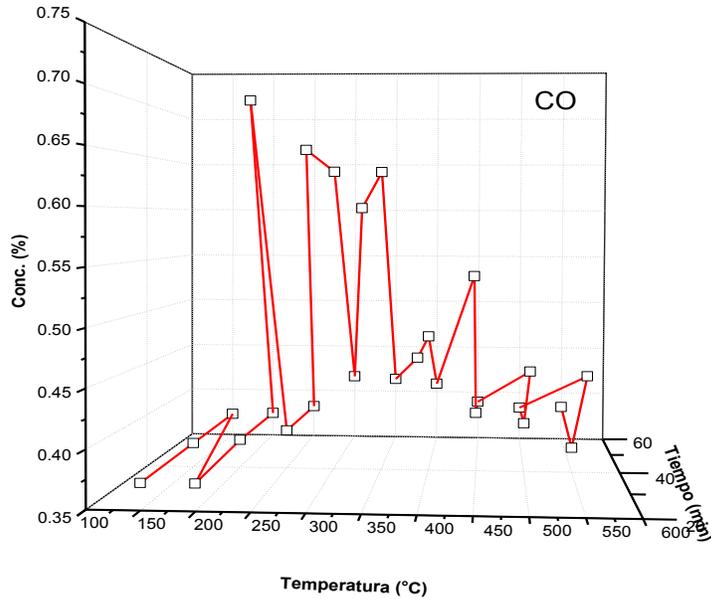


Figura 31. Porcentaje de CO con isoterma de 60 min en cada temperatura

En la figura 32 se muestra que existe un mayor porcentaje de CO₂ desde la temperatura 250°C esto ocurre entre la segunda y la tercera etapa de la pérdida de masa del proceso de pirólisis aproximadamente entre los 400°C se va eliminando, esta eliminación se asocia con la con la degradación de la celulosa y la lignina, cuyos grupos hidroxilos combinados con el oxígeno inherente al material dan lugar, entre otros gases, al CH₄ (Nasrin Aghamohammadi et al. 2011).

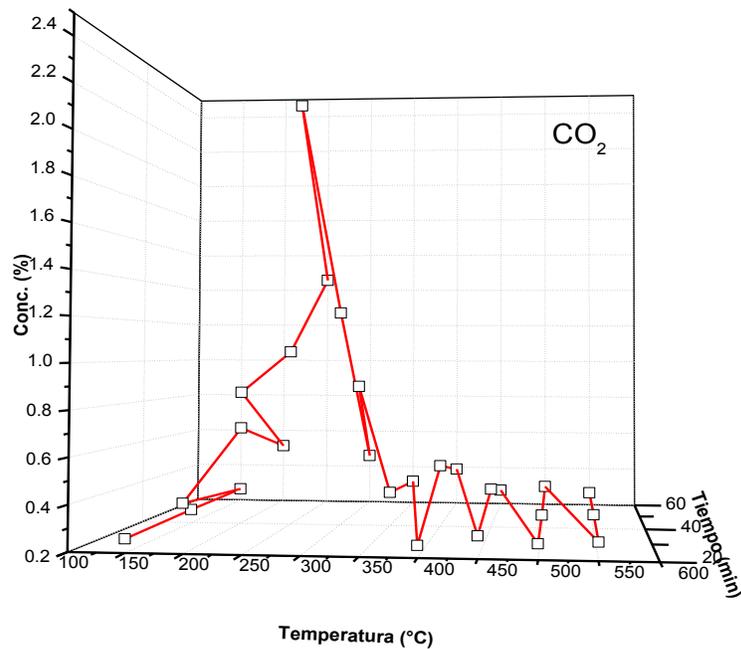


Figura 32. Porcentaje de CO₂ con isoterma de 60 min en cada temperatura

En la figura 33 nos muestra como aparece el CH₄ en un mayor porcentaje en la temperatura de 400°C en delante esto es debido a la degradación de la celulosa y la lignina, cuyos grupos hidroxilos combinados con el oxígeno inherente al material dan lugar, entre otros gases, al CH₄ coincide con la observaciones por Yang et al. (2012) quienes sugirieron que la formación de CH₄/H₂ se relaciona con las reacciones secundarias o primarias a una alta energía de activación

En la temperatura de 550 °C es cuando se completa la degradación de la lignina, que es responsable por la formación de cerca de un 50% del carbono fijo del material sólido (Luengo, C. A ,2008).

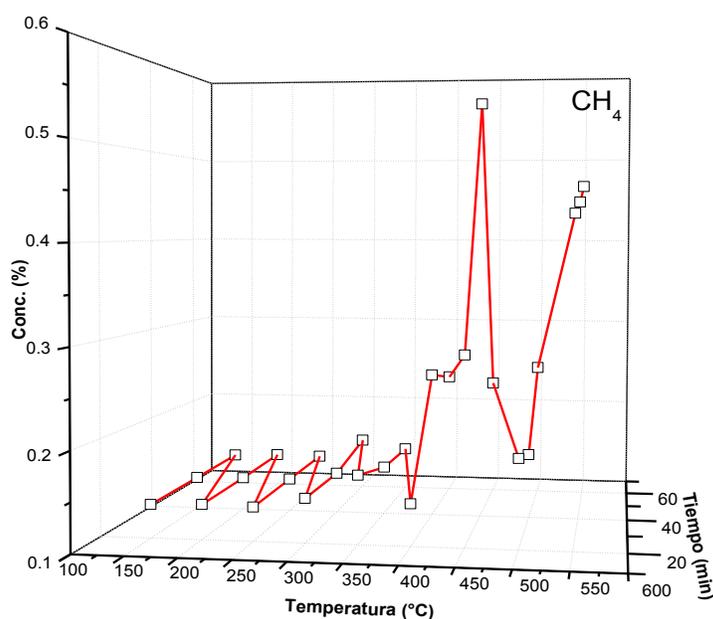


Figura 33. Porcentaje de CH₄ con isoterma de 150 a 550 °C durante 60 min por cada temperatura

5.8 Análisis de los resultados de FTIR

Esta técnica permitió caracterizar la estructura química de la pomasa de la manzana mediante la identificación de los grupos funcionales presentes, a través del estudio de la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y las muestras analizadas.

En los espectros IR de la figura 34 se destacan las siguientes regiones principales de absorción, se observan bandas en el intervalo 3500 a 3200 cm⁻¹ debido a la tensión O-H de los puentes de hidrógeno intermoleculares. También, una banda en la región 3000-2850 cm⁻¹, el cual se asocia al estiramiento de los grupos metilos C-H presentes en la hemicelulosa. Los picos de absorción entre 1695 y 1720 cm⁻¹ correspondientes a las vibraciones de los grupos carbonilos C=O presentes en la hemicelulosa y celulosa. La banda de absorción entre 1590 y 1620

cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de los grupos C-O-C del anillo de la β -glucopiranososa que constituye a la celulosa. Se presentan bandas en el intervalo de $1435\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la vibración de la estructura de los anillos aromáticos (C = C) característicos de la celulosa y lignina. Las bandas presentes en el intervalo de $1150\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a la vibración de la estructura de los enlaces C-O-C de los esteres característicos de la hemicelulosa y celulosa. La señal 1020 cm^{-1} a la vibración C-O de alcoholes característicos de la encontrada en la pomasa tratada a baja temperatura es atribuida a la hemicelulosa, celulosa y lignina. En la bandas que se presentan en el intervalo de $790\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ son las correspondientes a la vibración de la estructura de los anillos aromáticos (C - C) característicos de la degradación de la lignina.

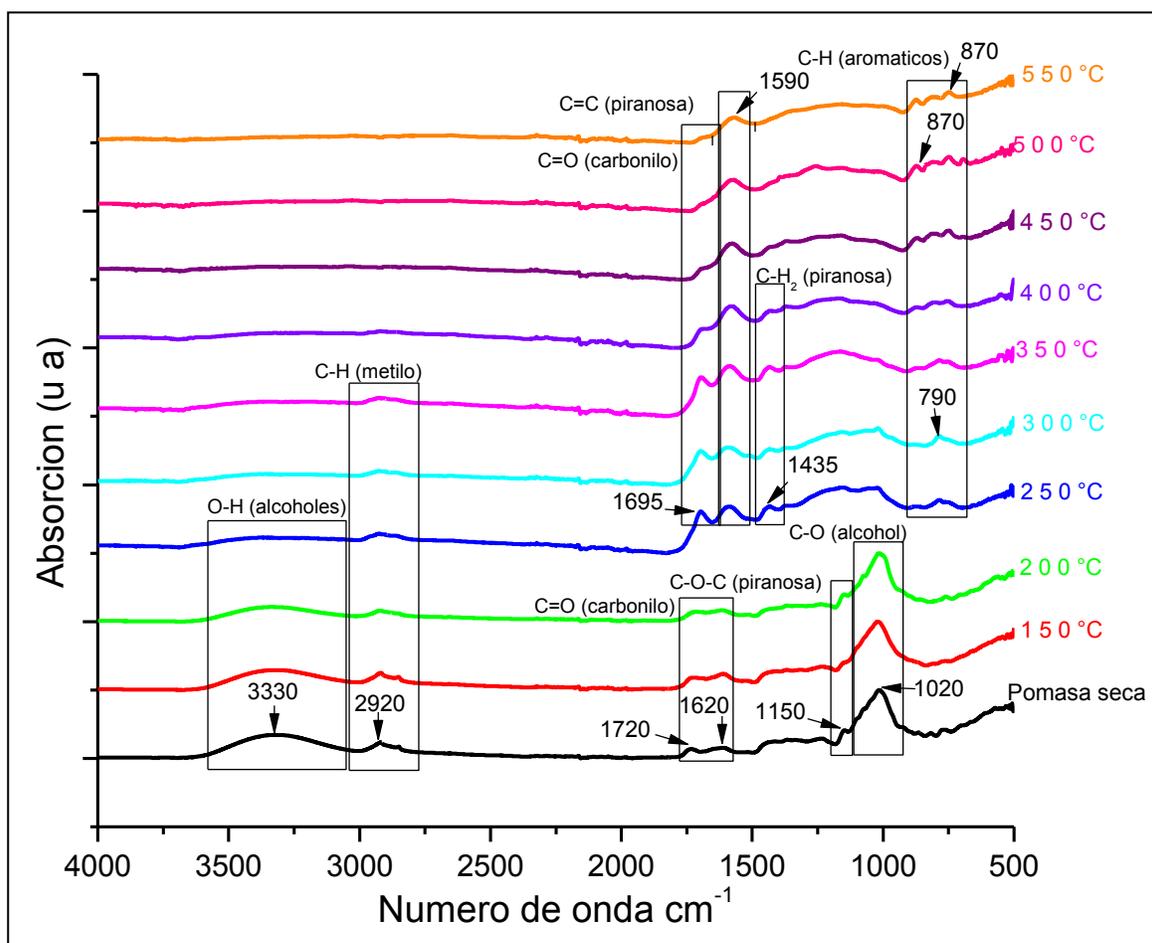


Figura 34. Espectro de FTIR de la pomasa de la manzana

Capítulo 6.
Conclusiones

6 Conclusiones

- *El bajo contenido de cenizas, su alto contenido de materia volátil y su alto poder calorífico hacen de la pomasa de la manzana un candidato con alto potencial para la producción de biocombustibles.*
- *El rendimiento de la pirólisis de la pomasa de manzana es fuertemente dependiente de la temperatura, del tamaño de partícula, tiempo de residencia y de la velocidad de calentamiento.*
- *El rendimiento más alto de materia volátil durante la pirolisis de la pomasa de manzana es a una temperatura entre 300 y 400°C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, un tiempo de residencia de 60 minutos y un tamaño de partícula de 150 micras.*
- *La energía de activación (E_A) que ajusta mejor a los experimentales fue de 213.0 kJ/mol, obtenido por el modelo FWO.*
- *Los principales gases producidos fueron CO, CO₂, CH₄.*
 - *El CO es mayormente generado en un rango de temperatura de 150 a 300 °C y relacionado con la descomposición de la hemicelulosa.*
 - *El CO₂ es preferentemente generado en el rango de temperatura de 250 a 450 °C y relacionado con la descomposición de la celulosa.*
 - *El CH₄ es generado mayoritariamente entre 350-550°C en el proceso de pirolisis y relacionada con la descomposición de la celulosa y la lignina.*
- *Mediante la pirolisis lenta de la pomasa de la manzana y a una temperatura de 350 °C se generan volátiles condensables, no condensables y residuo carbono en proporciones de 35%, 50% y 15%, respectivamente. Que pueden ser aplicados como biocombustibles líquidos, gaseosos y sólidos.*

Capítulo 7.
Trabajo a futuro

7 Trabajo a futuro

Corto plazo:

- Completar la caracterización de los productos de la reacción pirolítica de la pomasa de la manzana mediante para cada isoterma (150°C-550°C) iniciando con el análisis de la fracción líquida por espectrometría de masas (GC-MS). Además de determinar las propiedades físicas y caloríficas de las fracciones líquida y gaseosa.
- Realizar un análisis de factibilidad tecnoeconómica del proceso de la pirólisis de pomasa de la manzana.

Largo plazo:

- Continuar con la investigación hacia la producción de hidrogeno a partir de los productos gaseosos y líquidos de la pirolisis de la pomasa de la manzana. Verificar experimentalmente la simulación reportada en artículo.

Capítulo 8.
Referencias

8 Referencias

- AGENEX – Agencia Externa de la Energía. *Los residuos de industrias agrícolas. 2009.*
- Antal, M.J., Mok, W.S.L., Roy, J.C., Raissi, A.T. (1985). *Pyrolytic sources of Hydrocarbons from biomass.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **8**: 291-303.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO. ECONÔMICO Y SOCIAL (BNDES) **Etanol de caña de azúcar – Agro energía para el desenvolvimiento sustentable.** Rio de Janeiro: BNDES, 2008. 316 p.
- Becidan, M., Skreiberg, O., Hustad, J.E. (2007). Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **78**(1): 207-213
- Bermont, A.V, "Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids," Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 51, pp. 3-22, 1999.
- Best, M., Brown, A., Clark, P., Hollis, D., Middleton, D., Rooney, G., Thomson, D.; Wilson, C, **Small-scale Wind Energy – Technical report** (A report by the Met Office to accompany the Carbon Trust report „Small-scale Wind Energy - Policy insights and practical guidance“), London: Carbon Trust. 2009.
- BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Económico y Social) (2008) Bioetanol de caña de azúcar: energía para el desarrollo sostenible, 320 pág.
- Bridgewater V. and Peacocke, G. V. C. "Fast pyrolysis processes for biomass," Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 4, pp. 1-73, 2000.
- Bridgewater, V. "An overview of fast pyrolysis of biomass," Organic Geochemistry, vol. 30, pp. 1479-1493, 1999.
- Burhenne L., Messmer J., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **101**, (2013) 177.
- Burhenne L., Messmer J., Aicher T and M.-P. Laborie, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **101**, (2013) 177.
- Caballero JA, Conesa JA. Mathematical considerations for nonisothermal kinetics in thermal decomposition. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **2005**; **73**:85-100.
- Carreón R, Sabido R L A, Centeno L S, Leal R L J, Martínez J A & Fernández S M T (2009) Etanol carburante. Biotecnología **13**(3): 79- 102.

- Chiaramonti. "Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, pp. 1056-1086
- Conesa J. A. *Curso Básico de Análisis Térmico. Termogravimetría, cinética de reacciones y análisis térmico diferencial.* Universidad de Alicante, Mayo 2008.
- Conesa J. A., A. *Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions.* *Thermochemical Acta*, Volume 523, Issues 1-2, Pages 176- 181, August 2011.
- Cuervo L, Folch J & Quiroz R E (2009) Lignocelulosa Como fuente de azúcares para la producción de etanol. *Biotecnología* 13(3): 11-25.
- DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. ***Energy Conversion and Management*** 49, 2106–2116, 2008
- Duffield, WA & SASS, JH **Geothermal Energy Clean power from the Earth's heat** USGS Circular 1249, 2013. 36 p.
- Dupont, C., "Biomass pyrolysis experiments in an analytical entrained flow reactor between 1073 and 1273," *Fuel*, vol. 87, pp. 1155-1164, 2008
- Fahmi, R., "The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability," *Fuel*, vol. 87, pp. 1230-1240, 2008.
- Fern. D. M, "Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review," *Applied Energy*, vol. 86, Supplement 1, pp. S151-S161, 2009.
- Fonts, j "Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 85, pp. 184-191, 2009.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO). *The state of food and agriculture 2008 - BIOFUELS: prospects, risks and opportunities.* Rome: FAO, 2008. 138 p.
- Gassner M, Marechal F. Thermo-economic process model for thermochemical production of Synthetic Natural Gas (SNG) from lignocellulosic biomass. *Biomass and Bioenergy* 2009; 33:1587 – 1604.
- Giudicianni P., G. and Ragucc, R. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, (2013) 213.
- Goyal, HB; Seal, D. Saxena, RC. Biofuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12: 504–517, 2008.

- Hanzade H-A. Combustion characteristics of different biomass materials. *Energy Conversion and Management* 2003; 44:155-162.
- Hendrics A, Zeeman G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *BioSource Technology*. 2009; 100:10-8.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), **2011 Energy Balance for World**. 2011 Cie.2003, 76p.
- Kim, K. H., J.-Y. Kim, Cho, Thae-Sue, Choi, J.W. (2012). Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresource Technology* 118: 158-162.
- Kim, M., & Day, D. F. (2011). Composition of sugar cane, energy cane, and sweet sorghum suitable for ethanol production at Louisiana sugar mills. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 38(7), 803-807
- Lédé. J "Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor," *Fuel*, vol. 86, pp. 1800-1810, 2007.
- Luengo, C. A.; Felfli, F.; Bezzon, G. Augusto Barbosa Cortez, Electro Eduardo Silva Lora, Edgardo Olivares Gómez. (Org.). *Biomassas para energía*. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 2008, p. 333-351.
- Manon V, Jan B, Anke B Bart J, Raf D. *Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction*. *Renewable Energy*, Volume 35, Issue 1, pp. 232-242, January 2010.
- McKendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology* 2002; 83:37-46.
- McKendry P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology* 2002; 83:47-54.
- McKendry, P. (2002). *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. *Bioresource Technology* **83**(1): 37-46.
- McKendry, P. (2002). *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies*. *Bioresource Technology* **83**(1): 47-54.
- Miranda T., Román S., Arranz J.I., S. Rojas, J.F. González, I. Montero. *Emissions from thermal degradation of pellets with different contents of olive waste and forest residues*. *Fuel Processing Technology*, Volume 91, Issues 11, pp. 1459-1463, 2010.
- Mohan D., "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review," *Energy & Fuels*, vol. 20, pp. 848-889, 2006/05/01 2006.
- Mohan D., "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review," *Energy & Fuels*, vol. 20, pp. 848-889, 2006/05/01 2006.

- Monsalve G, John F, Medina PIV, Ruiz CAA, Adriana A. Ethanol production of banana shell and cassava starch. *Dyna Rev Minas* 2006; 73:217
- Neves D., "Characterization and prediction of biomass pyrolysis products," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, pp. 611-630, 2011.
- Obernberger I, Biedermann F, Widmann W, Riedl R. *Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions*. *Biomass and Bioenergy* 1997; 12:211-224
- Otero M., Díez C., Calvo L. F., A. I. García, A. Morán. *Analysis of the cocombustion of sewage sludge and coal by TG-MS*. *Biomass Bioenergy*, 22, pp. 319-329, 2002.
- Perlack, R. D. "Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bio products Industry: The Technical Feasibility of a Billion -Ton Annual Supply (DOE/GO-102005-2135, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 2005," 2005.
- Perspective of apple processing wastes as low-cost substrates for bioproduction flight value products: Are view, Varanas 2015, India
- Raja S. A., "Flash pyrolysis of jatropha oil cake in electrically heated fluidized bed reactor," *Energy*, vol. 35, pp. 2819-2823, 2010 2007.
- Raveendran K. "Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components," *Fuel*, vol. 75, pp. 987-998, 1996.
- Raveendran, K., Ganesh,A., Khilar, C. (1996). *Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components*. *Fuel* **75**(8): 987-998.
- Regúnaga, M; Baez, G; Ganduglia, F; Massot, J. (2010).Capítulo iv - diagnóstico y estrategias para el desarrollo de los biocombustibles en la argentina. In..
- REN21. **Renewables Global Status Report: 2009 Update**. Paris: REN21 Secretariat; Washington, DC: Worldwatch Institute). 2009. 40 p.
- Saidur R, Abdelaziz EA, Demirbas A, Hossain MS, Mekhilef S. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2011; 15:2262-2289.
- Sensoz S., "Olive bagasse Pyrolysis," *Bioresource Technology*, vol. 97, pp. 429-436, 2006.
- SEYE, O. Análisis de ciclo de vida aplicada a proceso productivo de cerámica estructural tengo como insumo energético (*Pennisetum purpureum* Schaum). 2003. 167 p.

- Sharma RK, Wooten JB, Baliga VL, Lin X, Chan GT, Hajaligol MR. Caracterización de los caracteres de la pirólisis de la lignina. *Combustible* de 2008; 83:1469-82
- Suarez-Garcia F, Martinez – Alonso A, Tascan JMD. Pyrolysis of Apple pulp: effect operation conditions and chemical additives 2001.
- Ucar S. and Ozkan A. R., "Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake," *Bioresource Technology*, vol. 99, pp. 8771-8776, 2008
- Vassile, S. V., An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass," *Fuels*, pag.34.
- Werkelin J, Skrifvars B-J, Zevenhoven M, Holmbom B, Hupa M. Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels. *Fuel* 2010; 89:481-493.
- Xu J., Thomsen MH., Thomsen AB. Enzymatic hydrolysis and ferment ability of corn Stover pretreated by lactic acid and/or acetic acid. *Journal of Biotechnology*. 2009; 139:300-5.
- Xu, F. (2010). Chapter 2 - *Structure, Ultrastructure, and Chemical Composition*. Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels. Amsterdam, Elsevier: 9-47.
- Yang H., Yan R, Chen H., C. Zheng, D.H. Lee and D.T. Liang, *Energy & Fuels*, (2005)388.
- Yang H., Yan R., Chen H., D.H. Lee and C. Zheng, *Fuel*, 86, (2007) 1781.
- Yang H., Yan R., H. Chen, C. Zheng, D.H. Lee and D.T. Liang, *Energy & Fuels*, 20, (2005)388.
- Yanga, H., Chena,H., Leeb,D.H. ,Zhenga,C.(2007) *Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis*. *Fuel* **86**(12–13): 1781-1788. 76

Capítulo 9.
Producción Científica

9 Producción científica

Publicación en revista indizada International Journal of Hydrogen Energy con un factor de impacto JCR de 3.313.

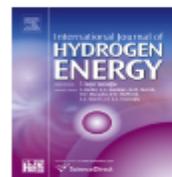
INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY 39 (2014) 16619–16627



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijhe



Thermogravimetric study on the pyrolysis kinetics of apple pomace as waste biomass



M. R. Baray Guerrero ^a, M. Marques da Silva Paula ^b,
M. Meléndez Zaragoza ^a, J. Salinas Gutiérrez ^a, V. Guzmán Velderrain ^a,
A. López Ortiz ^a, V. Collins-Martínez ^{a,*}

^a Departamento de Materiales Nanoestructurados, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih. 31109, Mexico

^b Laboratory of Synthesis of Multifunctional Complexes, PPGCS, Universidade do Extremo Sul Catarinense, 88806-000 Criciúma, SC, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 23 July 2014

Keywords:

Apple pomace
Waste pyrolysis
TGA
Kinetics

ABSTRACT

Biomass waste-to-energy is an attractive alternative to fossil feedstocks because of essentially zero net CO₂ impact. A viable option consists in an integrated process, in which biomass is partly used to produce valuable chemicals with residual fractions employed for hydrogen production. One example of a biomass waste is the apple pomace, which is the residue generated in the process of extraction of apple juice. In this research, a kinetic study of the pyrolysis of apple pomace biomass (APB) was performed by TGA aiming its liquid and gaseous products be utilized for the production of valuable chemicals and hydrogen. Characterization of APB consisted in calorific value, compositional, proximal and elemental analyzes. Kinetics were evaluated using three iso-conversional TGA models at 5, 10, 15 and 20 °C/min. Activation energy values of 213.0 and 201.7 kJ/mol were within the range for hemicellulose and cellulose, respectively, which are the main components of biomass.

Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

The current global economic development is based on the trade and processing of oil, however, depletion is expected during the first quarter of this century, which poses both economic and energy supply problems because energy demand is met mainly from fossil fuels [1]. Biomass as a renewable source not only allows to partially replace fossil fuels, but also to reduce concentrations of gaseous pollutants

(carbon oxides) emitted into the atmosphere [2]. Agro-industrial residues represent a renewable source of energy, as obtained in large quantities as a result of industrial processing of fruits and vegetables and are a cheap raw material for conversion to biofuels [3].

Moreover the use of renewable energy technologies such as wind, geothermal, hydro, solar, hydrogen and those obtained from biomass are alternatives in the medium and long-term for the replacement of fossil fuels [4]. Today hydrogen is generated mostly from fossil fuels with a consequent, release of CO₂

* Corresponding author. Tel.: +52 6144391129.

E-mail address: virginia.collins@cimav.edu.mx (V. Collins-Martínez).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.012>

0360-3199/Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Envío de publicación para revista indizada International Journal of Hydrogen Energy.

6/22/2016

CorreodeCIMAV - Submission HE_2016_1285 received by International Journal of Hydrogen Energy



Virginia Hidolina Collins Martínez <virginia.collins@cimav.edu.mx>

Submission HE_2016_1285 received by International Journal of Hydrogen Energy

2 mensajes

International Journal of Hydrogen Energy <Evisesupport@elsevier.com>

Responder a: hydrogenenergy@elsevier.com

Para: virginia.collins@cimav.edu.mx

12 de junio de 2016, 03:22

This message was sent automatically. Please do not reply.

Ref: HE_2016_1285

Title: Optimal Slow Pyrolysis of Apple Pomace Reaction Conditions for the Generation of a Feedstock Gas for Hydrogen Production

Journal: International Journal of Hydrogen Energy

Dear Dr. Collins,

Thank you for submitting your manuscript for consideration for publication in International Journal of Hydrogen Energy . Your submission was received in good order.

To track the status of your manuscript, please log into EVISEe at: http://www.evises.com/evises/aces/pages/navigation/NavController.jsp?JRNL_ACR=HE and locate your submission under the header 'My Submissions with Journal' on your 'My Author Tasks' view.

Thank you for submitting your work to this journal.

Kind regards,

International Journal of Hydrogen Energy

Have questions or need assistance?

For further assistance, please visit our [Customer Support](#) site. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions, and learn more about EVISEe via interactive tutorials. You can also talk 24/5 to our customer support team by phone and 24/7 by live chat and email.

Copyright © 2016 Elsevier B.V. | [Privacy Policy](#)

Elsevier B.V., Radarweg 29, 1043 NX Amsterdam, The Netherlands, Reg. No. 33156877.

Participación en Congreso mediante Artículo *In extenso*.

**XV International Congress of the Mexican Hydrogen Society
Mexico, D.F, 2015**

**Optimal Slow Pyrolysis of Pomace Reaction Conditions for the
Generation of a Feedstock Gas for Hydrogen Production**

**M. R Baray Guerrero, J. M. Salinas Gutiérrez, M. J. Meléndez Zaragoza, A. López
Ortiz, V. Collins-Martínez***

Departamento de Ingeniería y Química de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.,
Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., México, 31136, México.
*Tel: +052 6144391129, mail: virginia.collins@cimav.edu.mx

ABSTRACT

The present research is aimed to explore optimal reaction conditions for the generation of a gas product, through the slow pyrolysis of pomace, to be used as a feedstock for the production of H₂ by the absorption enhanced reforming of methane (AER) process scheme. Pyrolysis experiments were performed in a tubular reactor under conditions of rich syngas production (300–450 °C) and for specific solid heating rates (5-20 °C/min). Permanent gases (CO, CH₄ and CO₂), aromatic tars, and chars were quantified at different heating rates and isothermal conditions. Results indicate that at a temperature of 400 °C a maximum of 71.5% W of non-condensable volatile matter (NCVM) can be obtained along with 25.4% W of condensable volatile matter (CVM), while only 3% W of residual matter (RM) was produced. At these favorable conditions (NCVM) a gas composition of 41% CO, 38% CO₂ and 21% CH₄ was generated. A thermodynamic analysis of this product gas was performed under the steam reforming of methane (SMR) combined with CO₂ solid absorption by CaO for the production of high purity H₂. Thermodynamic calculations using a steam to methane ratio (S/C) of 4 and 1 mol of CaO/mol of CH₄ indicate that a maximum H₂ production is achieved at 690 °C along with a composition of 74.1 % H₂, 16.2% CO, 7.6% CO₂ and 2.1% CH₄ with no carbon formation.

Keywords: Pyrolysis of Pomace, Hydrogen production and CO₂ capture.

* Corresponding author: Virginia Collins Martinez, Tel: +052 614 4391129,
email: virginia.colins@cimav.edu.mx

Constancia de participación en Seminario Departamental del Doctorado en Ciencia
y Tecnología Ambiental



Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.
extiende el presente **RECONOCIMIENTO** al:

**M.C. María del Rosario Baray
Guerrero**

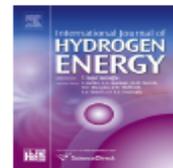
por la impartición de la conferencia:

**“Pirólisis a baja temperatura de la pomasa de manzana
para la producción de biocombustibles líquidos”**

5 de diciembre del 2014, Chihuahua, Chih., México

Dr. Ricardo Beltrán Chacón
Coordinador de seminarios del programa
de ciencia y tecnología ambiental





Enhanced ethanol steam reforming by CO₂ absorption using CaO, CaO*MgO or Na₂ZrO₃



D.Y. Aceves Olivas^a, M.R. Baray Guerrero^a, M.A. Escobedo Bretado^{a,b},
M. Marques da Silva Paula^c, J. Salinas Gutiérrez^a, V. Guzmán Velderrain^a,
A. López Ortiz^a, V. Collins-Martínez^{a,*}

^a Departamento de Materiales Nanoestructurados, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., México 31109, Mexico

^b Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Juárez del Estado de Durango, Av. Veterinaria s/n, Circuito Universitario, Durango, Dgo. 34120, Mexico

^c Laboratory of Synthesis of Multifunctional Complexes, PPGCS, Universidade do Extremo Sul Catarinense, 88806-000 Criciúma, SC, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 March 2014

Received in revised form

19 April 2014

Accepted 21 April 2014

Available online 21 May 2014

Keywords:

H₂ production

Ethanol reforming

CO₂ capture

Na₂ZrO₃

ABSTRACT

This paper presents results of thermodynamic analysis and experimental evaluation of hydrogen production by steam reforming of ethanol (SRE) combined with CO₂ absorption using a mixture of a solid absorbent (CaO, CaO*MgO and Na₂ZrO₃) and a Ni/Al₂O₃ catalyst. Thermodynamic analysis results indicate that a maximum of 69.5% H₂ (dry basis) is feasible at 1 atm, H₂O/C₂H₅OH = 6 (molar ratio) and T = 600 °C. whereas, the addition of a CO₂ absorbent at 1 atm, T = 600 °C and H₂O/C₂H₅OH/Absorbent = 6:1:2.5, produced a H₂ concentration of 96.6, 94.1, and 92.2% using CaO, CaO*MgO, and Na₂ZrO₃, respectively. SRE experimental evaluation achieved a maximum of 60% H₂. While combining SRE and a CO₂ absorbent exhibited a concentration of 96, 94, and 90% employing CaO, CaO*MgO, and Na₂ZrO₃, respectively at 1 atm, T = 600 °C, SV = 414 h⁻¹ and H₂O/C₂H₅OH/absorbent = 6:1:2.5 (molar ratio).

Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Energy is the basis of industrial activities in all countries and as a consequence is the engine of the global economy. Today humanity faces a serious energy problem. On one hand there is the depletion of fossil fuels, and on the other hand the serious environmental problems arising from their use over

the years and the need to generate energy from alternative sources. To increase this problematic, during the past century, global consumption of fossil fuels has grown at an exponential rate [1]. However, at present the amount of high quality and easily accessible fossil fuels is shrinking due to their high demand, as a result of the depletion of reserves in accessible areas and to a great population growth. This has led to the use of heavy and dirty fossil fuel reserves that contain higher

* Corresponding author. Tel.: +52 6144391129; fax: +52 6144394884.
E-mail address: virginia.collins@cimav.edu.mx (V. Collins-Martínez).

Poster para la Semana Científica de posgrados de calidad en CONACYT



Estudio Termogravimétrico de la Cinética de la Pírolisis de la Pomasa de Manzana como Biomasa de Deshecho

Baray Guerrero Rosario, Guzmán Velderrain Vanessa, Miguel Meléndez Zaragoza, Salinas Gutiérrez Jesús, López Ortiz Alejandro, Collins Martínez Virginia*

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Depto. de Ciencia y Tecnología Ambiental Miguel de Cervantes 120, C. P. 31109, Chihuahua, Chih. México.



INTRODUCCION

El actual desarrollo económico mundial se basa en el comercio y el procesamiento del petróleo, sin embargo, se espera un agotamiento de éste durante el primer cuarto de este siglo. Este agotamiento plantea problemas de abastecimiento energético y económico debido a que la demanda de energía se satisface principalmente de combustibles fósiles. La biomasa como fuente renovable no sólo permite sustituir parcialmente los combustibles fósiles, sino también para reducir las concentraciones de gases contaminantes y de efecto invernadero (óxidos de carbono) emitidos a la atmósfera. Los residuos agroindustriales representan una fuente de energía renovable, se obtienen en grandes cantidades como resultado del procesamiento industrial de frutas y verduras, convirtiéndose en una materia prima barata para la conversión a biocombustibles.

La transformación de la biomasa residual en compuestos valiosos de energía es un campo de investigación que se considera de gran importancia en la actualidad debido a los problemas de la crisis energética y la contaminación ambiental, los biocombustibles producidos a partir de diversos materiales lignocelulósicos tales como madera, residuos agrícolas o forestales, tienen el potencial de ser un sustituto valioso (o complementar a los biocomburantes de la gasolina) de los combustibles líquidos o gaseosos para el sector del transporte. Los procesamientos de la biomasa se agrupan en tres grandes grupos: bioquímica, termoquímica y fisicoquímica. Básicamente tres tipos de procesos termoquímicos se distinguen: pirólisis, gasificación y combustión. El término pirólisis se refiere a la degradación térmica incompleta que conduce a la producción de alquitranes de hulla, líquidos condensables y gases. En su sentido más estricto, la pirólisis debe realizarse en ausencia completa de oxígeno, sin embargo, este término se utiliza ahora en un sentido más amplio, para describir los cambios químicos causados por la acción del calor.

Un ejemplo específico de un desperdicio químico causados por la acción del calor. Un ejemplo específico de un desperdicio de biomasa es la pomasa de manzana, que es el residuo generado en el proceso de extracción de jugo de manzana. Este residuo, está formado por una mezcla compleja de cáscara, almendra de la semilla, cáliz, tejidos blandos y tallo, que es representativa del residuo, y contiene principalmente celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina.

OBJETIVO

Realizar una caracterización básica de la pomasa de manzana (de la región de Cuauhtémoc, Chihuahua, México), así como la determinación de los parámetros cinéticos (energía de activación y pre factor exponencial) de la reacción de pirólisis bajo una atmósfera de nitrógeno usando los modelos iso-conversionales no isotérmicos. Dichos modelos empleados en la presente investigación fueron: el diferencial Friedman y dos integrales: Flynn-Wall-Ozawa (FWO) y Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) usando datos obtenidos del análisis de TGA de la pomasa de la manzana.

EXPERIMENTACIÓN

PREPARACIÓN DE MUESTRA



ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO



CARACTERIZACIÓN



PARAMETROS CINÉTICOS

Los modelos que se analizaron son **iso-conversionales no isotérmicos** los cuales son un tipo de modelo libre, ya que en el proceso suceden varias reacciones.

El análisis cinético de la descomposición térmica de la biomasa se basa generalmente en:

la ecuación de velocidad de procesos de descomposición:

$$\frac{dw}{dt} = A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] f(\alpha)$$

Y en el grado de conversión,

$$w = \frac{w_{\infty} - w_0}{w_{\infty} - w_0} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] f(\alpha)$$

Para las reacciones no isotérmicas donde la velocidad de calentamiento es constante, la ecuación puede expresarse como:

$$\frac{dw}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] f(\alpha)$$

MODELOS CINÉTICOS



RESULTADOS

Tabla 1. Resultados del análisis elemental, análisis composicional, análisis proximal y de Cenizas de la pomasa de la manzana.

Parámetros	Unidad	Magnitud
Análisis Elemental		
C	%	67.980
H	%	6.652
N	%	0.779
O	%	24.44
S	%	N.D.
Análisis Composicional		
Cellulosa	%	47.49
Hemicelulosa	%	22.77
Lignina	%	24.72
Análisis Proximal		
Humedad	%	8.87
Carbón Fijo	%	6.41
Materia Volátil	%	12.32
Cenizas	%	8.4
Composición de la ceniza		
Al	%	0.53
Si	%	11.13
Ba	%	27.75
Ca	%	2.91
Cr	%	0.80
Cu	%	0.40
Fa	%	0.35
Fe	%	1.73
Mg	%	1.54
Mn	%	0.23
Ni	%	0.24
Pb	%	12.11
Y	%	0.56
Zn	%	0.56
Removibles		
Etanol		2.89
Propiedades Físicas		
Densidad	Kg/m ³	1103
Poder Calorífico	kJ/kg	22420

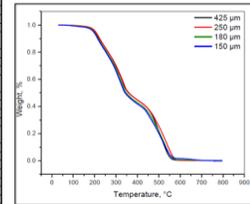


Figura 1. Curvas de TGA para la pirólisis de pomasa de manzana bajo una atmósfera inerte N₂ a la velocidad de calentamiento de 10°C/min a diferentes tamaños de partículas.

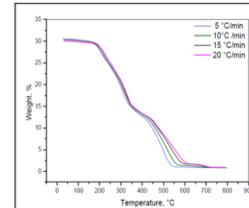


Figura 2. Curvas de TGA para la pirólisis de pulpa de manzana bajo N₂ a diferentes velocidades de calentamiento.

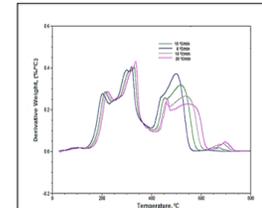


Figura 3. Derivadas de las curvas de TGA de la pirólisis de pulpa de manzana bajo N₂ a diferentes velocidades de calentamiento.

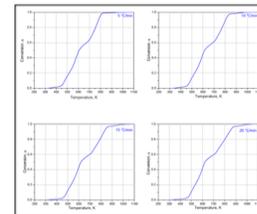


Figura 4. Efecto de la isoterma a diferentes velocidades de calentamiento.

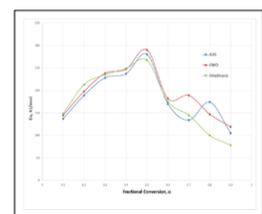


Figura 5. Energía de activación en función de la conversión (α) para los modelos cinéticos (Friedman, FWO y KAS).

CONCLUSIONES

El estudio cinético de la pirólisis de la Biomasa de la pomasa de manzana a la fecha no ha sido reportado en ningún otro estudio. La humedad, las cenizas y el bajo contenido de materia volátil hacen de la pomasa de la manzana un candidato con un potencial muy alto para la producción de biocombustibles. La cinética de pirólisis de la pomasa de la manzana se realizó usando datos obtenidos del análisis de TGA los cuales mostraron una buena concordancia con los datos experimentales. Estos datos cinéticos serán una herramienta importante para modelar, diseñar y desarrollar un sistema de termo-química de la pomasa de manzana en un futuro próximo. Los resultados de este estudio son cruciales, ya que proporcionan muchas opciones para la aplicación futura de la pomasa de la manzana como recurso de conversión de residuos en energía y productos químicos.

REFERENCIAS

Bassam E. N., Renewable energy for rural communities, *Renew Energy* 2001; 24: 3; 401-408.
 Tang, L., Huang, H., Biomass gasification using capacitively coupled RF plasma technology, *Fuel* 2005; 16, 2055-2063.
 Hong, Y., Yuan Z., Janguo, L. Land and water requirements of biofuel and implications for food supply and the environment in China. *Energy Policy* 2009; 37; 5; 1876-1885.
 I.D.A.E.- Instituto para la Diversificación y el Ahorro de Energía. Biomasa, available at: <http://www.idae.es/index.php/ldpag.233/releategoria.1037/relemenu.48/mod.pags.mem.detalle>
 Conesa J. A. Curso Básico de Análisis Térmico. Termogravimetría, cinética de reacciones y análisis térmico diferencial. Universidad de Alicante, Mayo 2000.
 Conesa J. A., Domene A. Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions. *Thermochim Acta*; 2011; 523; 176-181.