

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MINATITLÁN

TESIS

**“CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA
LEÑOSA USANDO UN GASIFICADOR EN BATCH”.**

PRESENTA:

XIMENA ISABEL ROMÁN GUTIÉRREZ

INGENIERÍA QUÍMICA

ASESOR INTERNO:

ZOILA S. TOVILLA CORONADO

MINATITLÁN, VER., JULIO DE 2019



AGRADECIMIENTOS.

Al Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) y la Unidad de Materiales por las facilidades en la utilización de sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo. Al Fondo Sectorial CONACYT-SENER sustentabilidad por su apoyo al proyecto "Uso de biomasa leñosa como biocombustible sólido para la generación de energía eléctrica en zonas rurales" con clave 249581,

A mi asesor de Tesis, Dr. Gonzalo Canché Escamilla, por darme la oportunidad de colaborar en este trabajo, por cada enseñanza, consejo, apoyo y cada una de las facilidades brindadas durante este trayecto.

A mi co-asesor, Q.I. Santiago Duarte Aranda por toda su ayuda y apoyo incondicional en cada etapa de este trabajo, por su tiempo, sus enseñanzas, su paciencia y su apoyo técnico en la realización de Espectrofotometrías FT-IR, Termogramas TGA y Micrografías de MEB de los residuos sólidos de gasificación de la especie *Acacia Gaumeri* (Box Katzim).

A mi asesora, Q.F.B. Zoila Soledad Tovilla Coronado por vincularme, guiarme y apoyarme en este camino; gracias su cariño, sus enseñanzas y sus consejos.

Al Dr. José Alfredo Tenorio López, por haber sido el medio de contacto para que yo pudiera colaborar en este proyecto y pudiera realiza mi estancia de investigación en el CICY.

A ellos, gracias por darme la oportunidad de crecer profesional y humanamente, por las experiencias y aprendizajes compartidos. Son unas personas maravillosas, los llevo conmigo.

DEDICATORIAS

A Dios por la vida, salud, sabiduría, inteligencia, paciencia y fortaleza en cada momento, aún en los que presentaba pruebas y oposición para continuar este trayecto. Gracias a Él por otra oportunidad de vida.

A mis padres: a mi madre por darme la vida y ser mi cómplice siempre, en todo momento y en todo lugar, no importaran las circunstancias. Por apoyarme siempre y nunca soltarme. A mi padre por su cariño, por sus consejos, sus ánimos y su apoyo siempre fiel. A ellos, gracias por ser mi motor, por creer en mí y siempre darme fuerzas para continuar, por su amor incondicional aún en la distancia. Esto es por y para ustedes.

A mi hermano, por su cariño, su compañía, su valentía y fortaleza en la vida.

A mi mejor amigo, mi compañero, mi cómplice a lo largo de este trayecto, desde el inicio hasta hoy que concluyo; gracias por apoyarme, darme ánimos, pero sobre todo gracias por creer en mí, por impulsarme y ayudarme siempre a dar lo mejor. Mi compañero de vida, Adrián, gracias por acompañarme en esta etapa y hacerla maravillosa.

A mi familia, a mis abuelos, tíos y primos por ser una base siempre fuerte en mi vida, por apoyarme siempre y creer en mí.

ÍNDICE

| | |
|---|-----|
| LISTADO DE TABLAS..... | iii |
| LISTADO DE FIGURAS | iv |
| RESUMEN..... | vi |
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES..... | 4 |
| 1.1 BIOMASA..... | 4 |
| 1.1.1 Componentes de la biomasa..... | 6 |
| 1.1.2 Ventajas del aprovechamiento de la biomasa para generación de energía. | 10 |
| 1.2 PROCESOS TERMOQUÍMICOS..... | 11 |
| 1.2.1 Combustión..... | 11 |
| 1.2.2 Pirólisis..... | 12 |
| 1.2.3 Gasificación. | 13 |
| 1.2.3.1 Clasificación de los procesos de gasificación..... | 15 |
| 1.2.3.2 Gasificadores. | 16 |
| 1.2.3.3 Agentes gasificantes. | 18 |
| 1.2.3.4 Efecto de la temperatura, tamaño de partícula y tiempo de residencia..... | 19 |
| 1.3 ACACIA GAUMERI (BOX KATZIM)..... | 20 |
| HIPÓTESIS. | 23 |
| OBJETIVOS | 23 |
| CAPÍTULO II. METODOLOGÍA..... | 24 |
| 2.1 COLECTA DE BIOMASA..... | 24 |
| 2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA..... | 24 |
| 2.2.1 Determinación de extraíbles. | 24 |
| 2.2.2. Determinación de Lignina Klason..... | 25 |
| 2.2.3. Determinación del porcentaje de humedad. | 25 |
| 2.2.4. Determinación de cenizas. | 26 |
| 2.3. CARACTERIZACIÓN DE EXTRAÍBLES. | 26 |
| 2.3.1. Caracterización mediante FT-IR..... | 26 |
| 2.3.2. Caracterización térmica mediante TGA..... | 27 |
| 2.4. PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN DE BIOMASA LEÑOSA..... | 27 |

| | |
|--|-----------|
| 2.5. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE PIRÓLISIS. | 28 |
| 2.5.1. Caracterización de carbones y bioaceite mediante FT-IR..... | 28 |
| 2.5.2. Caracterización de carbones mediante análisis RAMAN. | 28 |
| 2.5.3. Caracterización de carbones mediante análisis elemental. | 28 |
| 2.5.4. Morfología del residuo sólido mediante SEM-EDX..... | 29 |
| 2.5.5. Monitoreo in-situ de gases..... | 29 |
| CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. | 30 |
| 3.1. COLECTA DE BIOMASA. | 30 |
| 3.2. CUANTIFICACIÓN DE EXTRAÍBLES, HUMEDAD, CENIZAS Y LIGNINA KLASON. | 31 |
| 3.3. CARACTERIZACIÓN DE EXTRAÍBLES Y LIGNINA KLASON MEDIANTE FT-IR.. | 32 |
| 3.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA MEDIANTE TGA. | 34 |
| 3.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y ADICIÓN DE AIRE EN EL PROCESO DE PIRÓLISIS Y PIROLISIS-GASIFICACIÓN. | 35 |
| 3.6. CARACTERIZACIÓN DE CARBONES MEDIANTE FTIR Y ANÁLISIS RAMAN. | 36 |
| 3.7. CARACTERIZACIÓN DE CARBONES MEDIANTE ANÁLISIS ELEMENTAL..... | 38 |
| 3.8. MORFOLOGÍA DEL RESIDUO OBTENIDO DESPUES DEL PROCESO DE PIROLISIS-GASIFICACION MEDIANTE EDX. | 39 |
| 3.9. CARACTERIZACIÓN DE BIOACEITE MEDIANTE FT-IR..... | 41 |
| 3.10. CARACTERIZACIÓN DEL BIOACEITE OBTENIDO EN EL PROCESO DE PIROLISIS-GASIFICACION MEDIANTE FT-IR..... | 42 |
| 3.11. MONITOREO IN-SITU DE LA COMPOSICIÓN DEL GAS. | 43 |
| CONCLUSIONES..... | 46 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 47 |

LISTADO DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1. Componentes de la biomasa vegetal. | 7 |
| Tabla 1.2. Composición de los gases de combustión de biomasa..... | 15 |
| Tabla 1.3 Distintos agentes gasificantes, ventajas, contenidos energéticos y aplicaciones..... | 19 |
| Tabla 3.1. Distribución del tamaño de partícula de fibras de <i>Acacia gaumeri</i> (Box Katzim)..... | 31 |
| Tabla 3.2. Cuantificación de compuestos extraíbles, lignina Klason, humedad y cenizas de <i>Acacia gaumeri</i> (Box Katzim)..... | 32 |
| Tabla 3.3. Efecto de la temperatura en pirólisis y gasificación de la especie <i>Acacia gaumeri</i> (Box Katzim) con rampa de calentamiento de 30°C/min..... | 35 |
| Tabla 3.4. Rendimientos de los productos de pirólisis-gasificación a distintas temperaturas con rampas de calentamiento de 10 y 30°C/min. Temperatura final 900°C..... | 36 |
| Tabla 3.5. Análisis Elemental de los residuos carbonosos de pirólisis a distintas temperaturas y poder calorífico calculado con la ecuación de Dulong..... | 38 |
| Tabla 3.6. Composición elemental de las cenizas obtenidas del proceso de pirólisis-gasificación con Tf=900°C y distintas temperaturas de adición de aire | 41 |

LISTADO DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 Clasificación de biomasa y los procesos para la generación de bioenergía..... | 5 |
| Figura 1.2. Estructura de celulosa..... | 8 |
| Figura 1.3. Estructura de hemicelulosa..... | 8 |
| Figura 1. 1. Estructura de Lignina Klason..... | 9 |
| Figura 1. 2. Procesos termoquímicos de conversión de biomasa en energía..... | 11 |
| Figura 1. 3. Productos que se pueden obtener de pirólisis de biomasa vegetal..... | 13 |
| Figura 1. 4. Gasificación y sus productos..... | 14 |
| Figura 1.8. <i>Acacia gaumeri</i> (Box Katzim)..... | 21 |
| Figura 1. 5. Cortes de la madera. a) Transversal. b) Tangencial..... | 22 |
| Figura 3. 1. Madera <i>Acacia gaumeri</i> (Box Katzim)..... | 30 |
| Figura 3. 2. Distintos tamaños de partícula de la madera..... | 30 |
| Figura 3. 3. Espectros FT-IR de compuestos extraíbles de <i>Acacia gaumeri</i> (Box Katzim) en Benceno-Etanol, Etanol y agua..... | 33 |
| Figura 3. 4. Espectros FT-IR de Lignina Klason..... | 34 |
| Figura 3. 5. Análisis termogravimétricos de <i>Acacia Gaumeri</i> (Box Katzim). A) Termograma TGA. B) Termograma DTGA..... | 34 |
| Figura 3. 6. Espectros FT-IR de carbones obtenidos de pirolisis a distintas temperaturas con rampa de calentamiento de 30°C/min..... | 37 |
| Figura 3. 7. Espectrofotometría RAMAN de carbones de pirolisis a distintas temperaturas..... | 38 |
| Figura 3. 8. Microanálisis de SEM-EDX de <i>Acacia gaumeri</i> (Box Katzim) de cenizas de gasificación a 900°C + O ₂ a 300°C con rampa de calentamiento de 10°C/min. a) Espectro EDX de las cenizas. b) SEM de cenizas..... | 39 |
| Figura 3. 9. Microanálisis de SEM-EDX de <i>Acacia gaumeri</i> (Box Katzim) de cenizas de gasificación a 900°C + O ₂ a 500°C con rampa de calentamiento de 10°C/min. a) Espectro EDX de las cenizas. b) SEM de cenizas..... | 40 |
| Figura 3. 10. Microanálisis de SEM-EDX de <i>Acacia gaumeri</i> (Box Katzim) de cenizas de gasificación a 900°C + O ₂ a 700°C con rampa de calentamiento de 10°C/min. a) Espectro EDX de las cenizas. b) SEM de cenizas | 40 |

| | |
|---|----|
| Figura 3. 11. Espectros FT-IR de bioaceites de pirólisis y gasificación a distintas temperaturas con una rampa de calentamiento de 30°C/min,..... | 42 |
| Figura 3.12. Monitoreo de pirólisis de <i>Acacia gaumeri</i> (Box Katzim) a distintas temperaturas con rampa de calentamiento de 30°C/min. a) 500°C. b) 700°C. c) 900°C..... | 44 |
| Figura 3.13. Composición del gas obtenido en el proceso de pirólisis-Gasificación con temperatura final de 900 °C y rampa de calentamiento 30 °C/min. a) Adición de Aire a 300 °C. b) Adición de Aire a 700 °C..... | 45 |

RESUMEN

En este trabajo se evaluó la especie leñosa *Acacia Gaumeri* (Box Katzim) para la producción de bioaceite, carbón y gases, mediante el proceso de pirólisis, así como del proceso de pirólisis- gasificación a diferentes temperaturas. Se determinó la composición química de acuerdo a las normas TAPPI, obteniendo un 26% de extraíbles totales, 33 % de lignina y 41% de holocelulosa. La caracterización mediante espectrofotometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de los componentes, mostró la presencia de grupos funcionales polares y no polares en la fracción de extraíbles y los grupos característicos de la lignina como son los grupos OH, metoxilos y cadena de propano. El análisis termogravimétrico (TGA) mostró que la descomposición de la madera presenta dos etapas de pérdida de peso debidas a la descomposición térmica de la holocelulosa y lignina.

Se recuperó una fracción líquida (bioaceite) con rendimientos del 46-69%; un residuo sólido que varió del 20 al 24% y del 1% en el proceso de pirólisis y de pirolisis-gasificación, respectivamente. El gas no condensable se analizó mediante monitoreo insitu observando la formación de metano como componente principal en la etapa de pirólisis y de CO₂ cuando se introdujo aire en el reactor. Los rendimientos de estos procesos mostraron que hay una relación directa de la temperatura con el contenido de bioaceite obtenido, ya que se obtuvieron valores de bioaceite más elevados cuando la temperatura era mayor (900°C), contrario al residuo carbonoso que mostró valores más elevados a bajas temperaturas (500°C). Se obtuvo un incremento de syngas en las reacciones de pirólisis-gasificación cuando se introduce aire, presentando porcentajes bajos de residuos sólidos. El residuo sólido obtenido en la pirólisis, caracterizado mediante espectroscopia de FTIR y RAMAN, está compuesto de una fracción rica en carbono; mientras que los residuos sólidos después de la gasificación, mostró la presencia principalmente de minerales como Calcio (Ca), Magnesio (Mg) y Potasio (K).

INTRODUCCIÓN.

La biomasa fue la primera fuente de energía utilizada por el hombre, y se mantuvo como la más importante hasta el comienzo de la revolución industrial, cuando fue sustituyéndose por el uso de combustibles fósiles. Desde el siglo XIX, nuevas tecnologías, como las máquinas de vapor y los motores de combustión interna, la desplazaron parcialmente al utilizar combustibles de mayor densidad energética como el carbón y posteriormente los hidrocarburos. Sin embargo, desde finales del siglo XX la bioenergía, la energía obtenida de la biomasa, ha vuelto a ser considerada como una opción clave en la transición energética, en vista de la inseguridad y altos costos del abastecimiento de petróleo, los riesgos asociados a la energía nuclear y los impactos ambientales negativos del uso de fuentes fósiles. [1,2].

Actualmente, es considerada una de las posibles alternativas energéticas frente a la inminente crisis petrolera [1]; la biomasa vegetal presenta varias ventajas ya que podría sustituir el diésel y la gasolina mediante su transformación en biodiesel y bioetanol. [3].

Para fines energéticos, la biomasa involucra cualquier material de origen animal o vegetal, y en general toda materia orgánica obtenida de manera natural o a través de procesos industriales. Las categorías de los recursos de biomasa teóricamente disponibles para uso energético son: cultivos energéticos, residuos agrícolas o forestales, estiércol animal y residuos orgánicos. La obtención de la energía de la biomasa incluye su uso directo como combustible sólido, así como su conversión a combustibles líquidos (metanol y etanol, biodiesel) y la producción de combustibles gaseosos (biogás y syngas). Por otro lado, la biomasa, a diferencia de otras energías renovables, permite la obtención de energía térmica, mecánica y eléctrica. El uso de la biomasa para la obtención de bioenergía, se podrían subsanar dos de las grandes problemáticas actuales: la demanda energética y la gran cantidad de residuos vegetales sin uso aparente. Así mismo, se disminuiría el uso de combustibles fósiles, así como el deseo de desarrollar fuentes de energías renovables y disminuir la dependencia de fuentes de combustible foráneos.

En México, se genera anualmente una gran cantidad de biomasa vegetal en forma de recursos forestales, de residuos agrícolas y forestales, así como residuos urbanos que podrían ser aprovechados para ayudar a solventar las necesidades energéticas del país, tanto de biocombustibles como de electricidad. En el caso particular de aprovechamiento

de los recursos forestales, en su forma tradicional como leña, para la generación de energía mediante la combustión de la biomasa leñosa, presenta grandes problemáticas ya que el uso de fogones y hornos tradicionales de leña genera elevadas emisiones de GEI, contaminación al aire exterior y degradación de recursos, así como ineficiente uso de la energía disponible en la biomasa leñosa. Además, el uso de leña genera impactos sociales vinculados particularmente al exceso de tiempo y esfuerzos en la recolección de leña por parte de mujeres y niños. De igual forma representa riesgos para salud de las familias, ya que, al quemarse en forma ineficiente, emite una gran cantidad de sustancias dañinas. Las principales afecciones son las enfermedades respiratorias, molestias oculares y dolores de cabeza, afectando principalmente a mujeres y niños, quienes pasan la mayor parte del tiempo en la cocina [4,5].

Por otro lado, en los métodos termoquímicos (combustión, pirólisis y gasificación) para la generación de bioenergía se emplean materiales con baja humedad como madera, cáscaras o paja. La combustión de la biomasa produce calor y gases calientes para uso personal e industrial, así como para producir electricidad. La pirólisis es un proceso fisicoquímico mediante el cual el material orgánico de la biomasa se descompone por la acción de calor, en una atmósfera inerte, y se genera una mezcla líquida de hidrocarburos, gases combustibles, residuos carbonosos y agua. [6]

En la gasificación se produce la transformación de una materia prima en estado sólido o líquido en un gas con un poder calorífico moderado, gracias a la aplicación de calor, de un agente gasificante y bajos niveles de oxígeno. [7]

La pirólisis y la gasificación son también tecnologías alternativas para el manejo de residuos sólidos urbanos y que ofrece prometedoras ventajas, aunque aún se encuentran en proceso de desarrollo tecnológico. Como producto de experimentación de diversas investigaciones se han llegado a las siguientes conclusiones: la conversión de energía del proceso excede el 80%, la reducción del volumen y peso de los residuos están en el orden de los de incineración (entre el 70 y 90%), las plantas de gasificación con capacidades mayores a 100 toneladas serían económicamente competitivas con otros métodos de disposición de residuos sólidos, el gas combustible obtenido en el proceso pudo ser generado en forma limpia para producir vapor o generar electricidad, la

producción de vapor parece ser la aplicación más económica de la energía producida por el proceso de gasificación. [8]

Adicionalmente, el gas generado en el proceso de gasificación se puede aprovechar gas de síntesis, en el caso de que sea la vía más adecuada para el aprovechamiento del residuo. El uso de biomasa para la generación de bioenergía, mediante procesos termo químicos, tiene un menor impacto ambiental; su utilización no contribuye al efecto invernadero, no emite contaminantes sulfurados o nitrogenados, puede ofrecer una nueva oportunidad económica al sector agrícola y de transformados ya que los desechos pueden recibir un valor, disminuye la dependencia externa del abastecimiento de combustibles, así como que el gas producido es fácil de almacenar y se puede usar como gas natural.[9] En este trabajo, se estudió el efecto de la temperatura y de la rampa de calentamiento sobre la pirólisis y gasificación de la especie leñosa *Acacia Gaumeri* (Box Katzim) que es uno de las especies utilizadas como leña en la Península de Yucatán.

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

1.1 BIOMASA

La biomasa es toda aquella materia orgánica de origen vegetal o animal producida y almacenada en las plantas y animales, y que puede ser aprovechada de forma energética.

Los residuos agroindustriales y los desechos sólidos urbanos también poseen materia orgánica aprovechable. La biomasa vegetal es la acumulación de la energía radiante del sol en energía química por medio del proceso fotosintético y que queda acumulada en forma de azúcares y otros productos generados a través de la biosíntesis. [10]

En ese sentido, la biomasa es considerada como un producto energético y materia prima renovable producida a través de la vía biológica.

Desde el punto de vista del aprovechamiento energético, la biomasa se caracteriza por tener un bajo contenido de carbono, un elevado contenido de oxígeno y compuestos volátiles. El poder calorífico de la biomasa depende mucho del tipo de biomasa considerada y de su humedad. Así normalmente estos valores de poder calorífico de la biomasa se pueden dar en base seca o en base húmeda. En general se puede considerar que el poder calorífico de la biomasa puede oscilar entre los 12.56–14.65 MJ/kg para los residuos ligno-celulósicos, los 8.37-10.46 MJ/kg para los residuos urbanos y finalmente las 41.86 MJ/kg para los combustibles líquidos provenientes de cultivos energéticos. [11] Estas características, junto con el bajo contenido de azufre de la biomasa, la convierten en un producto especialmente atractivo para ser aprovechado energéticamente. Cabe destacar que, desde el punto de vista ambiental, el aprovechamiento energético de la biomasa no contribuye al aumento de los gases de efecto invernadero, dado que el balance de emisiones de CO₂ a la atmósfera es neutro. En efecto, el CO₂ generado en la combustión de la biomasa es reabsorbido mediante la fotosíntesis en el crecimiento de las plantas necesarias para su producción y, por lo tanto, no aumenta la cantidad de CO₂ presente en la atmósfera.[11] Al contrario de los combustibles fósiles, el carbono que se libera a la atmósfera es el que está fijo a la tierra desde hace millones de años. [11] Desde el punto de vista energético resulta conveniente dividir la biomasa en dos grandes grupos como se muestra en la figura 1.1.

- Biomasa seca. Aquella que puede obtenerse en forma natural con un tenor de humedad menor al 60%, como la leña, paja, etc. Este tipo se presta mejor a ser utilizada energéticamente mediante procesos termoquímicos o fisicoquímicos, que producen directamente energía térmica o productos secundarios en la forma de combustibles sólidos, líquidos o gaseosos.
- Biomasa húmeda. Se denomina así cuando el porcentaje de humedad supera el 60%, como por ejemplo en los residuos vegetales, residuos animales, vegetación acuática, etc. Resulta especialmente adecuada para su tratamiento mediante procesos químicos, o en algunos casos particulares, mediante simples procesos físicos, obteniéndose combustibles líquidos y gaseosos. Hay que aclarar que esta clasificación es totalmente arbitraria, pero ayuda a visualizar mejor la siguiente caracterización de los procesos de conversión.

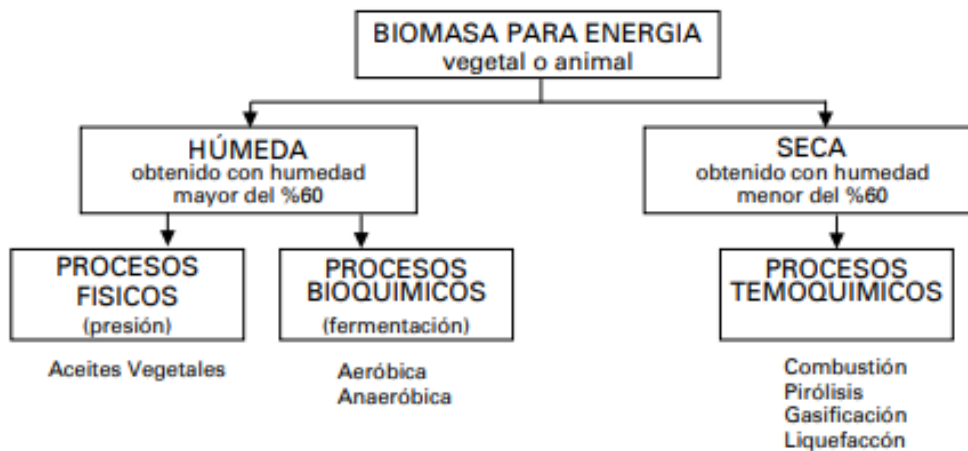


Figura 1. 6. Clasificación de biomasa y los procesos para la generación de bioenergía.

Por otro lado, por su origen la biomasa se puede clasificar en los siguientes grupos:

- Biomasa natural. Es la que se produce en ecosistemas naturales, sin la intervención del hombre. Sin embargo, la explotación intensa de este recurso no es compatible con las políticas de protección y preservación del medio ambiente, aunque sea principal fuente energética en algunos países. Debido a lo anterior, la biomasa aprovechable consiste de residuos de limpieza de bosques y restos de plantas, leñas, ramas, frondosas, coníferas.

- Biomasa residual. Es la biomasa generada por las actividades humanas, por lo general no tiene aplicaciones comerciales y que en muchas ocasiones es difícil de eliminar, por lo que durante su descomposición se puede generar metano. [12]

A su vez se divide en biomasa agrícola y cultivos energéticos; la primera es todo el excedente de las plantas o de los procesos agroindustriales que no es usado en el consumo o uso humano; el cual puede ser usado en la como recurso para la generación de energía. Pueden ser usados como combustibles en las mismas plantas para la producción de calor, energía mecánica o eléctrico o transformados en biocombustibles mediante procesos químicos o biológicos.[12] Por su parte, los cultivos energéticos. son cultivos dedicados exclusivamente a generar plantas para la producción de bioenergía (calorífica, mecánica y eléctrica). Se diferencian de los cultivos agrícolas ya que producen mucha más cantidad de biomasa por superficie de suelo y su resistencia a sequías, enfermedades, con vigor, capacidad de rebote, precocidad de crecimiento y adaptación a terrenos circunstanciales. Pueden ser cultivos tradicionales como semillas oleaginosas, cereales y caña de azúcar o no convencionales como sorgo dulce, patata, etc. [12]

- Biomasa forestal. La biomasa forestal se define como la materia orgánica que existe en un determinado ecosistema forestal (bosque), tanto por encima como por debajo del suelo y se suele clasificar en Natural y Residual Seca, la cual se puede hacer referencia a los Pellet, la leña de toda la vida, la astilla triturada y la astilla de corte, proveniente de cualquier parte del árbol. Este tipo de biomasa proviene de las actividades de explotación forestal y de la necesidad de realizar trabajos de mantenimiento y limpieza de los bosques y las masas forestales, mediante aclarados, podas, limpiezas de bosques, etc. Dentro de este grupo también se incluyen los residuos generados por la industria forestal (aserraderos, industrias de primera transformación, fabricantes de productos elaborados de madera, fabricantes de corcho y de pasta de papel).

1.1.1 Componentes de la biomasa.

La biomasa vegetal está compuesta aproximadamente por dos cuartas partes de agua y dos cuartas partes de materia seca, la que a su vez se compone de compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos. orgánicos [13].

La materia orgánica seca está constituida por diversos componentes como se muestra en la tabla 1.1.

Generalmente, el mayor componente de los materiales lignocelulósicos es la celulosa, seguida de lignina y hemicelulosa. Sin embargo, existe variabilidad en estos componentes influenciada por diferentes factores que incluyen el tipo de planta, el tipo de suelo, la humedad del suelo y sus nutrientes, el lugar geográfico de origen, el proceso de extracción y la degradación del material entre otros. [13]

Las especies maderables que se caracterizan típicamente por un crecimiento lento se componen de fibras fuertemente unidas, dándole una superficie externa dura, mientras que las plantas herbáceas son usualmente perennes con fibras unidas con menos fuerza indicando una menor proporción de lignina. [13] La biomasa lignocelulósica no forma parte de la cadena alimenticia del ser humano, por lo que su uso para generar biocombustibles no amenaza las fuentes de alimento.

Tabla 1.1. Componentes de la biomasa vegetal. [13]

| Componentes M.O. | % total materia seca | Componentes M.O. | % total materia seca |
|---------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| Celulosa | Hasta 50% | Taninos | 6-7 % |
| Hemicelulosa | > 30% | Proteínas | 1-15% |
| Lignina | 10-30 % | Lípidos | 1-8% |

La lignocelulosa es el componente principal de la biomasa, comprende más de la mitad de la materia producida por la fotosíntesis y representa la fuente orgánica renovable más abundante en el suelo. Consiste en tres tipos de polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina; los que están fuertemente ligados y unidos químicamente por fuerzas no covalentes y uniones covalentes. [14]

A continuación, se describen los componentes principales de la biomasa leñosa:

- Celulosa: es un homopolisacárido que puede tener desde cientos a miles de monómeros de β -glucosa. Tiene una estructura fibrosa, formada por cadenas de glucosas que se entrelazan mediante puentes de hidrógeno de los grupos hidroxilo, dando lugar a fibras impermeables que constituyen la pared celular de las células vegetales.

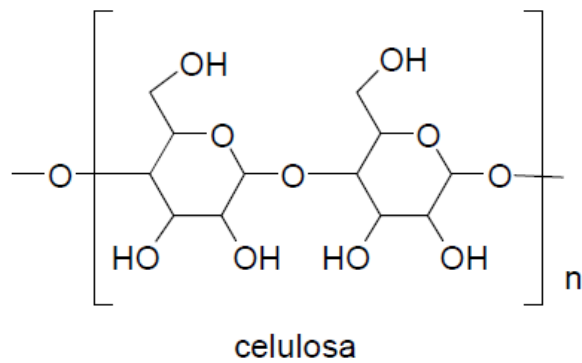


Figura 1.2. Estructura de celulosa.

- Hemicelulosa: es un heteropolisacárido formado por distintos tipos de monómeros. La hemicelulosa forma parte de las paredes de las células vegetales, recubriendo la superficie de las fibras de celulosa y permitiendo el enlace de pectina.

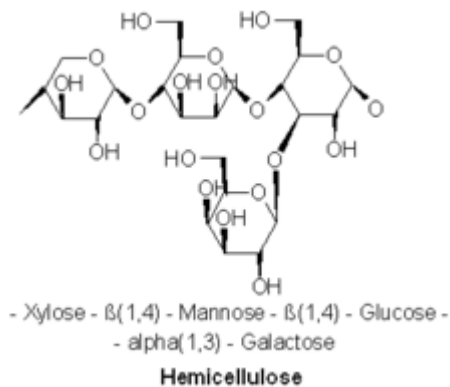


Figura 1.3. Estructura de hemicelulosa.

- Lignina: es el polímero natural más complejo con relación a su estructura y heterogeneidad. La molécula de lignina presenta un elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). El acoplamiento aleatorio de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, polímero amorfo, característico de la lignina. Proporciona rigidez a la pared celular y resistencia de los tejidos lignificados al

ataque de los microorganismos, impidiendo la penetración de las enzimas destructivas en la pared celular.

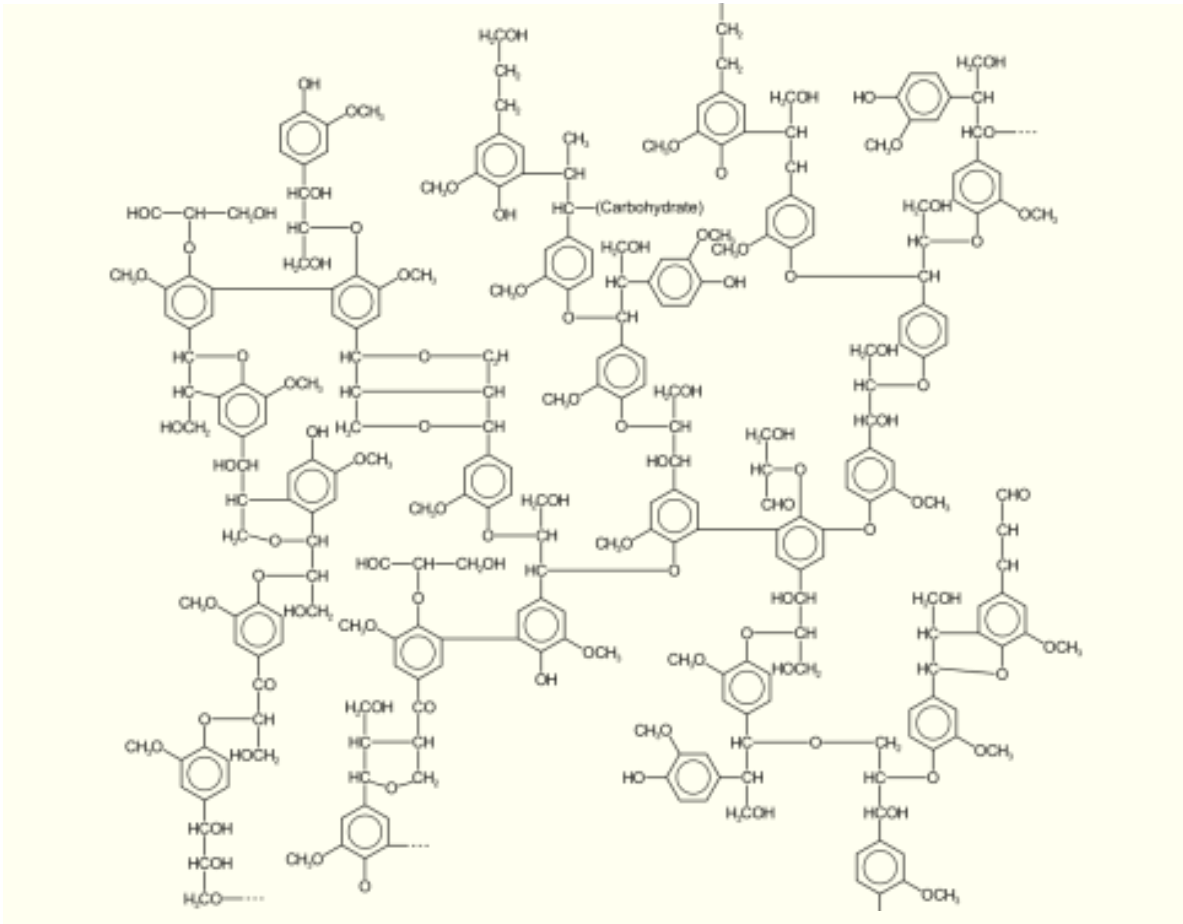


Figura 1. 7. Estructura de Lignina Klason.

- Taninos: químicamente son metabolitos secundarios de las plantas, fenólicos, no nitrogenados. Son compuestos de peso molecular elevado, que se localizan sobre todo en las hojas y la corteza, retardando la descomposición de la materia orgánica.
- Proteínas: son polipéptidos, cadenas de aminoácidos de alto peso molecular.
- Lípidos: son ácidos grasos, ceras y resinas entre otros compuestos que actúan como fuentes de energía y de protección de las plantas.

1.1.2 Ventajas del aprovechamiento de la biomasa para generación de energía.

La obtención de la energía de la biomasa incluye su uso directo como combustible sólido, así como su conversión a combustibles líquidos (metanol y etanol, biodiesel) y la producción de combustibles gaseosos (biogás y syngas). Por otro lado, la biomasa a diferencia de otras energías renovables permite la obtención de energía térmica, mecánica y eléctrica. El uso de la biomasa para la obtención de bioenergía podría subsanar dos de las grandes problemáticas actuales: la demanda energética y la gran cantidad de residuos vegetales sin uso aparente. Así mismo, se disminuiría el uso de combustibles fósiles, así como el deseo de desarrollar fuentes de energías renovables y disminuir la dependencia de fuentes de combustible foráneos.

Los procesos de conversión de la biomasa lignocelulósica en energía se dividen en: procesos bioquímicos y termoquímicos. En el caso de los procesos bioquímicos, se puede obtener biogás al someter la materia orgánica a descomposición anaeróbica ya que se han reportado la evaluación de idoneidad del uso de ensilado de caña, de maíz y de cáscara de olivo, y de salvado de trigo para la obtención de biogás; de la misma forma, se han evaluado otros sustratos, como es el caso de la paja de maíz y papel de desecho por Kwietniewska,[15] y de Yang [16], quienes estudiaron el uso de rastrojo de maíz, desechos de jardín y de residuos domésticos para una digestión anaerobia. Por otro lado, los procesos termoquímicos se clasifican en combustión, pirólisis y gasificación. En estos procesos, se lleva a cabo la descomposición térmica de la biomasa por medio de la aplicación de calor en atmósferas inertes y/o en presencia de agentes de reacción como oxígeno, aire, vapor de agua, dióxido de carbono, hidrógeno o mezcla de estos gases, los cuales reaccionan con los productos obtenidos del proceso térmico, incrementando su poder calorífico. En trabajos como el de Costa et al. y Parascanu et al. se reportan estudios de diversos tipos de biomasa como pino taeda y eucalipto [17] y de biomasa residual tales como cáscara y vástago de ricino, bagazo de agave, pulpa de café y aserrín de pino [18] como sustratos en procesos termoquímicos.

1.2 PROCESOS TERMOQUÍMICOS.

Los procesos termoquímicos de conversión de la biomasa en energía o combustibles son aquéllos en que se encuentran implicadas reacciones químicas irreversibles, a altas temperaturas y en condiciones variables de oxidación. Los métodos disponibles en la actualidad no generan un producto único, sino que dan mezclas de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, que también poseen un elevado valor energético. Comprenden básicamente la combustión, gasificación y pirólisis, encontrándose aún en etapa de desarrollo la licuefacción directa.[19]

En la figura 1.5 se muestran los productos que se pueden generar en cada uno de estos procesos.

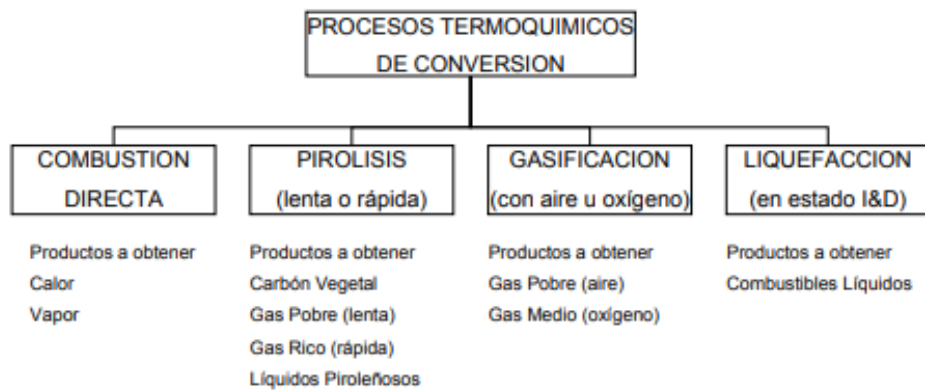


Figura 1. 8. Procesos termoquímicos de conversión de biomasa en energía.

1.2.1 Combustión.

Es el más sencillo y más ampliamente utilizado, tanto en el pasado como en el presente. Permite obtener energía térmica, ya sea para usos domésticos (cocción, calefacción) o industriales (calor de proceso, vapor mediante una caldera, energía mecánica utilizando el vapor de una máquina). Las tecnologías utilizadas para la combustión directa de la biomasa abarcan un amplio espectro que va desde el sencillo fogón a fuego abierto (aún utilizado en vastas zonas para la cocción de alimentos) hasta calderas de alto rendimiento utilizadas en la industria. [20]

La diversidad y heterogeneidad en la procedencia del combustible, hace que las calderas de biomasa utilicen varios tipos y formas de biomasa para combustión:

- Astillas: materiales vegetales o de madera triturados en fragmentos del orden de 2 a 10 cm de largo, como también puntas o maderas con diámetros pequeños que no tienen salida comercial.
- Pelletas: residuos procedentes de la limpieza forestal y de la industria de la madera. Este combustible es triturado y secado con tal de disminuir el nivel de humedad, para finalmente ser prensado y comprimido en forma de pequeños cilindros de 1,5-2cm de longitud y de 6-8 cm de diámetro. Por lo tanto, este combustible se distingue por la baja humedad (inferior al 12%), por su elevada densidad y regularidad del material, y por su elevado poder calorífico (p.c.y. 4.000-4.500 kcal/kg).
- Briquetas: madera u otros materiales vegetales comprimidos a alta presión, de forma que se obtienen unidades compactas.

Las emisiones a la atmósfera son comparables a los sistemas de gas natural y gas-oil (combustibles fósiles), aun cuando no tiene un impacto medioambiental significativo, teniendo en cuenta que el CO₂ que se libera a la atmósfera durante la combustión ha sido previamente captado por los vegetales durante su crecimiento y, por lo tanto, el balance final es neutro, nulo.[21] El aprovechamiento térmico que supone la combustión de la biomasa puede proporcionar agua caliente, calefacción o aire caliente, además de que tiene las siguientes ventajas:

- Reduce el riesgo de incendios forestales y la contaminación.
- Reduce el espacio en vertederos.
- Los costes de producción pueden resultar más económicos.
- Se evita emisiones de dióxido de carbono (CO₂).
- Se generan puestos de trabajo.

1.2.2 Pirólisis.

La pirólisis se puede definir como la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno o cualquier otro reactante. Esta descomposición se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas y de procesos de transferencia de materia y calor. También aparece como paso previo a la gasificación y la combustión. [22]

Se puede considerar que el proceso comienza en torno a los 250 °C, llegando a ser prácticamente completa en torno a los 500°C, aunque esto está en función del tiempo de residencia del residuo en el reactor. A partir de ella pueden obtenerse diferentes productos (Figura 1.6).

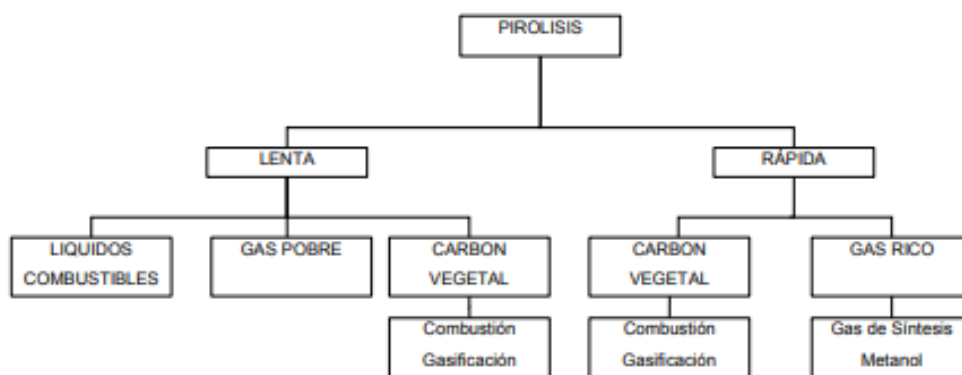


Figura 1.9. Productos que se pueden obtener de pirolisis de la biomasa vegetal.

Los productos primarios formados son los siguientes (en diferentes proporciones según el proceso empleado):

- Gases: Compuestos principalmente de CO, CO₂, CH₄, C₂H₆ y pequeñas cantidades de hidrocarburos ligeros.
- Líquidos: Compuesto por una gran mezcla de distintos productos como pueden ser: cetonas, ácido acético, compuestos aromáticos, y otras fracciones más pesadas.
- Sólidos: El producto sólido de la pirólisis es un residuo carbonoso (char) que puede ser utilizado como combustible o para la producción de carbón activo.

1.2.3 Gasificación.

La gasificación es un proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso (residuo orgánico o agrícolas, plásticos, carbón, biomasa) es transformado en un gas combustible de bajo poder calorífico, mediante una serie de reacciones que ocurren a una temperatura determinada en presencia de un agente gasificante (aire, oxígeno y/o vapor de agua).

El sustrato carbonoso de origen y el agente gasificante son los parámetros que determinan el mayor o menor contenido en energía (poder calorífico) del gas. [23]

Las principales aplicaciones de la gasificación se basan en la utilización del gas producido y la energía térmica que genera el propio proceso, además el calor puede transformarse en vapor y producir electricidad mediante un generador eléctrico conectado a la turbina. El agente gasificante puede ser tanto aire, oxígeno, aire enriquecido con oxígeno, vapor de agua o hidrógeno, de modo que se obtienen diferentes mezclas de gases que a su vez pueden tener diferentes utilidades.[24]

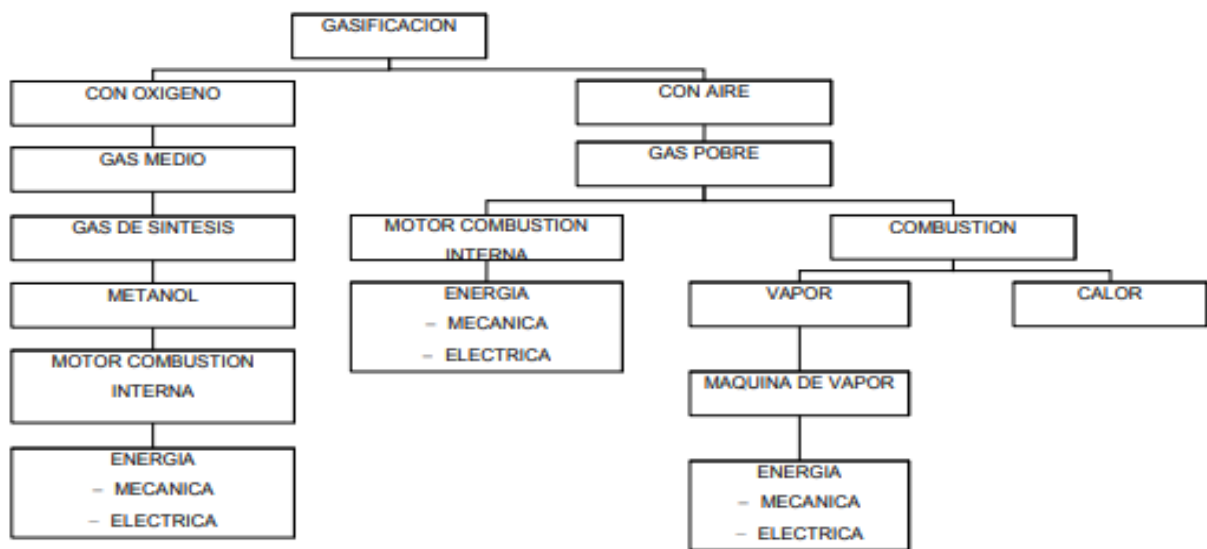


Figura 1. 10. Gasificación y sus productos.

El proceso de gasificación se divide en dos etapas:

1. Pirólisis (descomposición térmica o volatilización de la materia orgánica).
 $\text{Biomasa} + \text{calor} \rightarrow \text{char} + \text{gases}$
2. Gasificación
 $\text{Char} + \text{agente gasificante} + \text{calor} \rightarrow \text{gases} + \text{cenizas}$

Además, se incluye una etapa previa de calentamiento de la biomasa utilizada para reducir la humedad de este combustible.

La elección del método para llevar a cabo el proceso de gasificación depende de varios factores como el tamaño y forma del residuo, el aprovechamiento de la energía del gas producido que vaya a hacerse y, por supuesto, de los condicionantes económicas.[25]

Por su parte el aprovechamiento energético de este gas pobre puede hacerse quemándolo inmediatamente en una cámara de combustión, o introduciéndolo en una turbina de gas o un motor de combustión interna.

Tabla 1.2. Composición de los gases de combustión de biomasa.

| Agente gasificante (Energía del gas obtenido en MJ/m ³) | Composición del gas obtenido % Volumen | | | | | Uso |
|---|---|----|-----------------|-----------------|----------------|-----------------------------|
| | H ₂ | CO | CO ₂ | CH ₄ | N ₂ | |
| Aire (<6) | 16 | 20 | 12 | 2 | 50 | Combustible |
| Oxígeno (10-20) | 32 | 48 | 15 | 2 | 3 | Combustible/gas de síntesis |
| Vapor de agua (10-20) | 50 | 20 | 22 | 6 | - | Combustible/gas de síntesis |
| Hidrógeno (>30) | | | | | | Sustituto del gas natural |

1.2.3.1 Clasificación de los procesos de gasificación.

Existe una gran variedad de combustibles que pueden ser empleados para gasificación (carbón, madera, restos agrícolas, etc.) y todos ellos difieren en sus propiedades químicas, físicas y morfológicas, lo que supone que deba ajustarse a cada uno de ellos y, en consecuencia, requieren diferentes diseños del reactor e incluso distintas tecnologías de gasificación. Por esta razón, se desarrollan y comercializan gran número de gasificadores diferentes, todos ellos orientados a manejar las propiedades específicas de un combustible determinado y una variedad de combustibles. Para elegir el proceso de gasificación hay que tener en cuenta factores como: capacidad de procesamiento, características de la biomasa a gasificar, utilización de gas, facilidad de construcción y operación del gasificador, etc. [26]

La gasificación puede ser clasificada atendiendo criterios como el tipo de reactor que se utilice, transporte neumático, sistemas combinados o circulantes, forma de suministrar el

calor, forma de alimentar ya sea alimentación superior o inferior y la forma que se requiera para separar cenizas, el agente gasificante a utilizar, el cual puede ser aire, oxígeno, vapor de agua, CO_2 , H_2 , dependiendo del agente gasificante se obtiene un rendimiento u otro proceso; si se emplea aire este gas posee bajo poder calorífico, del orden de 4 a 7 MJ/m^3 ; en cambio, si se emplea como agente oxidante O_2 , se pueden alcanzar de 10 a 18 MJ/m^3 . Con la gasificación con H_2 se produce gas de alto poder energético que puede utilizarse como sustituto del gas natural. También pueden utilizarse catalizadores durante la reacción; la tecnología más empleada es, sin embargo, la que utiliza aire como agente oxidante, por razones económicas y tecnológicas; además, la relación agente-gasificante/alimentación combustible debe ajustarse porque valores bajos de este parámetro pueden indicar que no se genera la cantidad suficiente de energía para mantener el proceso en condiciones adecuadas; por último se encuentra la presión y temperatura del reactor, ya que el aumento de la presión favorece las reacciones de gasificación, haciendo las proporciones de hidrocarburos. En los gasificadores se trabaja a presión atmosférica, pero se puede aplicar hasta los 30 bar. La temperatura es un parámetro importante ya que influye en los equilibrios de reacción afectando el rendimiento del proceso. En general, en la etapa de gasificación propiamente dicha el aumento de temperatura favorece el aumento del contenido en el gas producto de H_2 y CO . [27]

1.2.3.2 Gasificadores.

Se trata de reactores cilíndricos que se caracterizan por el tipo de combustible sólido utilizado y la manera en la que el combustible y el aire entran al gasificador produciendo la reacción deseada. El tipo de reactores que normalmente se utilizan para estos procesos son variados, y su elección depende de varios factores como pueden ser la granulometría del residuo, la humedad de este, o la limpieza del gas requerido. Según la forma de aportar calor al reactor se pueden dividir en dos grupos:

- Directos. Son aquellos en los que el calor necesario se consigue mediante combustión parcial de parte del combustible.
- Indirectos. Aquellos en los que el calor suministrado al reactor se aporta desde el exterior.

En cuanto al tipo de contacto existen tres categorías:

- Gasificador de lecho fijo. Se caracterizan por un lecho de combustible que se mueve lentamente hacia abajo por acción de la gravedad mientras se gasifica, alimentándose el gas en sentido descendente (isocorriente o *Downdraft*) o ascendente (contracorriente o *Updraft*).

El gasificador *Downdraft* se caracteriza por generar un gas relativamente limpio de alquitranes y con una conversión de carbono elevada. La temperatura de salida es alta, debido a que el gas atraviesa la zona de oxidación antes de salir del reactor. En estos gasificadores, sólido y gas se mueven en el mismo sentido, normalmente descendente. Por otro lado, cabe destacar que a pesar de que el gas obtenido tiene una baja calidad energética, tiene la ventaja de tener un contenido bajo de alquitranes. Además, este tipo de configuración es más aceptable para aplicaciones en motores de combustión interna y turbinas de gas.

Los gasificadores *Updraft* presentan una eficiencia térmica más elevada, al ser la temperatura de salida baja, pero con el inconveniente de la elevada carga de alquitranes en el gas producto, lo que obligaría a una exhaustiva limpieza del gas para su uso en determinadas aplicaciones. Aunque sustancialmente mayores que en el caso de los gasificadores en isocorriente, el potencial de escalado y la capacidad específica siguen siendo bajos. En este tipo de gasificador, sólido y gas se mueven en sentidos contrarios, donde el sólido normalmente va en sentido descendente y el gas ascendente.

Los gasificadores *Crossdraft* se diferencian de los anteriores en que el agente oxidante se introduce por un lateral del reactor y el syngas sale por el lateral contrario. En este caso, las etapas de gasificación suceden de manera concéntrica a la zona de entrada del agente oxidante. Esto hace que se pueda fusionar con reactores a pequeña escala. En cuanto a la principal desventaja, es su alto contenido en alquitranes.

- Gasificador de lecho fluidizado: son aquellos en los que el agente gasificante circula por el interior de estos a una velocidad ascensional tal que un lecho de sólido inerte, que se añade a su interior, se encuentra en estado de fluidización, existiendo en el interior del gasificador una retromezcla que favorece la transferencia de materia y energía entre el combustible y el gas. Por tanto, el sólido pulverizado es mantenido en suspensión mediante el gas. En estas condiciones, el contacto sólido-gas, la uniformidad en temperatura

y conversión son mayores que en los reactores de lecho fijo. Se reduce a sí mismo la tendencia de las partículas a aglomerarse pudiendo adicionarse agentes gasificantes a diferentes niveles.

- Gasificador de lecho arrastrado: funcionan, de manera aproximada, como calderas de carbón pulverizado. Operan en isocorriente con un tamaño de partícula muy fino, ya que los tiempos de residencia en el reactor son muy bajos. Las altas temperaturas de operación dan como resultado conversiones muy elevadas y concentraciones de alquitrán en el gas de salida prácticamente nulas. Sin embargo, es una tecnología sobre la que existe poca experiencia para la gasificación de biomasa

- Gasificador de horno rotativo: el funcionamiento de este tipo de reactor presenta similitudes con los gasificadores de lecho móvil, pero tiene sus propias características. En lo que tiene que ver con la parte mecánica, facilita el desplazamiento de los sólidos, lo que hace más fácil el funcionamiento en continuo del sistema. Estos hornos están levemente inclinados y tienen una rotación lenta que permite el tránsito de la materia a gasificar. El gas puede circular en contracorriente o en corriente paralela con el sólido, teniendo en cada caso sus ventajas e inconvenientes, pudiendo establecerse en algunos casos una analogía con el *Updraft* y el *Downdraft*.

1.2.3.3 Agentes gasificantes.

La presencia de distintos agentes gasificantes influye en la composición de los gases de reacción, lo que determinará su poder calorífico y sus aplicaciones potenciales como combustible o en procesos de síntesis química. [27] Éstos se introducen para aportar calor y fluidizar el sólido. Es necesario que el agente gasificante escogido contenga el oxígeno necesario para la combustión parcial del residuo empleado. En la tabla 1.3 se presentan los distintos agentes gasificantes que pueden ser utilizados en el proceso de gasificación, así como las ventajas que presentan, sus contenidos energéticos y sus distintas aplicaciones.

Tabla 1.3 Distintos agentes gasificantes, ventajas, contenidos energéticos y aplicaciones.

| Agente gasificante | Ventajas | Contenido energético | Aplicaciones |
|---|---|-----------------------------|--|
| Aire | Permite una combustión parcial que aporta la energía para mantener la reacción de gasificación. | 4-7 MJ/Nm ³ | Combustible en calderas, turbinas de gas o motores de combustión interna. |
| O₂ | El gas de gasificación tiene un contenido energético mayor puesto que se encuentra diluido en N ₂ . | 10-15 MJ/Nm ³ | Además de las aplicaciones de la gasificación con aire, el gas de síntesis puede usarse, tras un tratamiento adecuado, en la producción de compuestos orgánicos. |
| Aire/O₂ + vapor de agua | La presencia de vapor de agua permite enriquecer el gas de síntesis en H ₂ y CO, por lo que se puede aumentar su contenido energético. | 10-20 MJ/Nm ³ | Combustible, así como su uso en la síntesis de CH ₃ OH, NH ₃ o combustibles líquidos. |
| H₂ | Genera un gas de síntesis de un contenido energético elevado. | >30 MJ/Nm ³ | Favorece la obtención de CH ₄ y olefinas. |

1.2.3.4. Efecto de la temperatura, tamaño de partícula y tiempo de residencia.

Con tamaños de partícula pequeños se reduce la formación de carbonizado. Esto es debido a que la muestra se calienta homogéneamente y la materia volátil tiene mayor facilidad para abandonar la partícula, ya que la distancia que debe recorrer ésta desde el interior de la partícula hasta su superficie es menor que el recorrido que debería hacer en materiales con partículas de mayor tamaño. Esto provoca la minimización de las reacciones secundarias, por lo que hay una disminución en la formación de carbonizado conforme más pequeñas sean las partículas. Por el contrario, los tamaños pequeños de partículas dan lugar a una bajada importante de la presión en el interior del gasificador. [27]

La temperatura afecta a la termodinámica y cinética de las reacciones en el gasificador y con ello a la formación de alquitranes, de tal forma que debería ser lo más alta posible. Para que la cinética del proceso sea adecuada, la mayoría de los procesos de gasificación tienen lugar a temperaturas entre 700-900°C. [28] Desde el punto de vista cinético, un incremento en la temperatura supone una mayor concentración de H₂, CO y C₂H_m y con ello, un aumento del poder calorífico del gas producido.

El tiempo de residencia puede variar la composición química del gas de síntesis, ya que determina el tiempo de reacción entre el agente gasificante y el carbonizado producto de la pirólisis. En términos generales si aumenta el tiempo de residencia la cantidad de material sólido disminuye produciéndose una disminución a su vez, de los alquitranes al favorecerse las reacciones secundarias. [29]

1.3 ACACIA GAUMERI

Las leguminosas son plantas que están presentes en el Estado de Yucatán, desde las dunas costeras. las selvas bajas y medianas, hasta la vegetación secundaria derivada de ellas. Todas las leguminosas constituyen un recursos muy conocido y usado por los habitantes de las comunidades mayas de la Península de Yucatán. Las categorías de uso detectados son; alimenticio, medicinal, maderable, abono, artesanías, textil colorante combustible (leña y carbón), entre otros.

Acacia gaumeri (Box katzim) pertenece a esta familia, sus nombres comunes son: kanatzin, boxkatzim, Katzim. Su distribución en México es en los Estados de Campeche, Quintana Roo y la Península de Yucatán. [30].

Es un árbol que alcanza un tamaño de 15 m. de altura, con diámetro de 1 m., frondoso y de corteza grisácea. Su tronco principal es a menudo más o menos horizontal, con numerosas ramas alargadas; corteza que se separa en tiras longitudinales cuyos bordes se doblan hacia adentro; tallos con numerosas espinas estípulas robustas; las semillas son anchas, lisas, claramente rojizas / marrón purpúreas mientras que son inmaduras. Las hojas son compuestas y las flores amarillas, aromáticas y dispuestas en racimos; los frutos son vainas aplanadas con varias semillas amarillo-verdosas (Figura 1.8)



Figura 1.8. *Acacia gaumeri* (Box Katzim).

Entre sus usos tradicionales se encuentran: té para el tratamiento de la diabetes, mejora la salud del hígado porque favorece la eliminación de toxinas y colabora en el tratamiento de afecciones digestivas como el síndrome de colon irritable. [31]

Es una de las especies leñosas usadas en la península debido a sus características de combustión.

La madera de esta especie presenta las siguientes características anatómicas.

- Estéticas. La madera presenta diferencia de color entre albura y duramen, la albura es de color amarillo (HUE IOYR 7/6) y el duramen es de color castaño rojizo (HUE 5Y R 5/6), tiene olor y sabor característicos; su brillo es bajo, de vetado pronunciado, textura gruesa e hilo entrecruzado. Las zonas de crecimiento están marcadas por parénquima axial.
- Macroscópicas y microscópicas. Todos los elementos constitutivos son visibles a simple vista. Los poros son de distribución difusa, la mayoría múltiples radiales de 2, algunos solitarios, son muy pocos de 2 (1-3) 1mm^2 y de diámetro tangencial moderadamente pequeño de 69 (40-80) μm . Los elementos de vaso son muy cortos de 213 (186-246) μm , sus paredes presentan puntuaciones areoladas alternas y placa perforada simple. El parénquima axial es en bandas, con un ancho de hasta 10 hileras de células. Se presenta estratificado. Los rayos son triseriados 3 (2-4), homogéneos, numerosos de 9 (8-11)/ mm^2 , extremadamente bajos de 141

(132-147) μm y muy finos de 24 (21-37) μm ; Las fibras son de tipo libriforme, extremadamente cortas de 313 (264-320) μm , de diámetro mediano de 17 (14-22) μm y de paredes delgadas de 5 (4-6) μm .

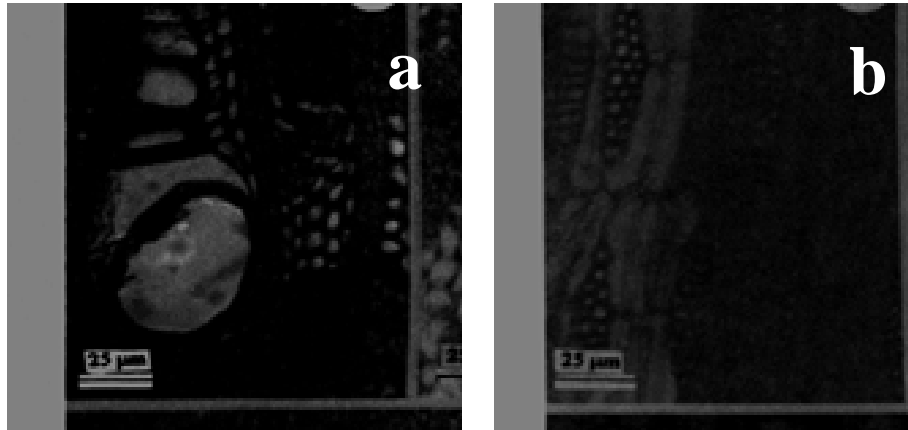


Figura 1. 11. Cortes de la madera. a) Transversal. b) Tangencial.

HIPÓTESIS.

La biomasa leñosa obtenida de la especie *Acacia gaumeri* (Box katzim) puede ser aprovechada, mediante proceso de gasificación, para la generación de combustibles sólidos, líquidos y gases pobres para generación de calor en sistemas de combustión directa; en algunas industrias se utilizan para la generación de vapor, esto debido a que las ramas y raíces de un árbol tienen potencial energético elevado.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Caracterizar la biomasa leñosa de la especie *Acacia gaumeri* (Box Katzim) y evaluar su rendimiento mediante un proceso de gasificación utilizando un gasificador en batch para la generación de bionergía.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Caracterización del material fibroso para determinar su composición química y sus propiedades térmicas.
- Proceso de gasificación en un gasificador en batch.
- Caracterización de los productos de pirolisis-gasificación mediante pruebas químicas y termoquímicas.
- Evaluación de proceso de gasificación y sus productos.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1 COLECTA DE BIOMASA.

El material utilizado fue la madera de la especie *Acacia Gaumeri* (Box katzim) que es usada tradicionalmente como leña en la Península de Yucatán. Se colectaron ramas de 70 cm de longitud y 4 cm de diámetro en el Parque Científico y Tecnológico de Yucatán, situado en Sierra Papacal. Las ramas fueron astilladas en una chipeadora y posteriormente fueron reducidas en tamaño usando un molino Pagani modelo 1520 malla N° 5. Se fraccionaron los tamaños, para las caracterizaciones posteriores, empleando un molino de cuchillas Brabender con criba de 2 mm. Posteriormente se tamizó en un tamizador TYLER modelo R-30050, con distintos tamaños de tamices, para obtener la fracción de mallas 40-60 con la cual se realizarían las pruebas posteriores, siguiendo los lineamientos de las normas correspondientes.

2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA.

Para la caracterización de la biomasa se utilizó el protocolo indicado por la asociación técnica de la pulpa y de la industria de papel (TAPPI por sus siglas en inglés)

2.2.1 Determinación de extraíbles.

La determinación del contenido de extraíbles se llevó a cabo utilizando la norma TAPPI T-204 cm-07. El material tamizado se extrajo en un equipo Soxhlet. El residuo lignocelulósico seco se colocó en el cartucho, se colocó en la cámara de extracción del Soxhlet y se extrajo por un periodo de 5 horas aproximadamente con una mezcla de benceno-etanol. El cartucho se filtró y se secó hasta peso constante. El proceso se repitió usando etanol como disolvente. Para la determinación de extraíbles con agua se empleó el método TAPPI T-207 cm-99. Se vertieron las muestras extraídas en matraces con agua destilada y se calentaron a ebullición durante una hora, las suspensiones se filtraron con embudos buchner. Los sólidos se secaron hasta peso constante. El agua de la extracción se liofilizó para recuperar el material disuelto y poder caracterizarlo.

El porcentaje de extraíbles en cada etapa se calculó de la relación de peso antes y después de la extracción utilizando la ecuación:

$$\%Extraibles = \left(\frac{C - D}{C} \right) \times 100$$

Donde:

C= peso de la muestra sin extraer

D= peso de la muestra libre de extraíbles

2.2.2. Determinación de Lignina Klason.

Se determinó el contenido de lignina del residuo libre de extraíbles de acuerdo con la norma TAPPI T-222 os 74. Se pesó una muestra libre de extraíbles (peso seco), se colocó en un matraz Erlenmeyer y se adicionó H₂SO₄ al 72%, se mantuvo en agitación constante durante 2 horas a una temperatura de 15-20°C. Posteriormente se diluyó la muestra con agua destilada a ebullición, se calentó a reflujo durante 4 horas. La muestra se filtró en un filtro de vidrio poroso tipo "F" y el filtro se secó hasta tener peso constante.

La cantidad de lignina Klason, se calculó mediante la siguiente formula:

$$\%KL = \left(\frac{M2}{M1} \right) \left(1 - \frac{\%EO}{100} - \frac{\%EA}{100} \right) (100)$$

Donde:

M1= peso de los residuos libres de extraíbles

M2= peso del residuo recuperado

%EO= porcentajes de extraíbles con solventes orgánicos

%EA= porcentajes de extraíbles con agua

2.2.3. Determinación del porcentaje de humedad.

En la determinación del contenido de humedad se utilizó la norma TAPPI T-264 cm-97. Las muestras se secaron en una estufa de convección a 100°C hasta peso constante. El porcentaje de humedad se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Humedad} = \left(\frac{A - B}{A} \right) \times 100$$

Donde:

A: peso de muestra húmeda

B: peso de muestra seca

2.2.4. Determinación de cenizas.

Se determinó la cantidad de cenizas de acuerdo con la TAPPI T-211. Se utilizaron crisoles a peso constante. Se agregaron las muestras de los residuos libres de humedad a los crisoles y se calcinaron en una mufla a una temperatura de 525 °C durante 60 min., iniciando el calentamiento a los 200°C. Una vez terminado el proceso y enfriada la mufla se colocaron los crisoles con las muestras en un desecador para su posterior pesado. Para el cálculo de cenizas se utilizó la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Ceniza} = \left[\frac{P}{Q} \right] \times 100$$

Donde:

P=peso de la ceniza

Q=peso de la muestra libre de humedad

2.3. CARACTERIZACIÓN DE EXTRAÍBLES.

2.3.1. Caracterización mediante FT-IR.

Se obtuvieron los espectros de infrarrojo de las fracciones obtenidas en cada extracción para identificar los grupos funcionales presentes. Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Thermo Scientific modelo NICOLET 8700, baridos de 4000 a 400 cm⁻¹, resolución 4 cm⁻¹, en modo transmisión con soporte de KBr, en pastillas elaboradas con 120 mg del mismo. Las muestras se secaron hasta obtener un líquido viscoso, del cual se agregó una gota sobre las pastillas de KBr.

2.3.2. Caracterización térmica mediante TGA.

Para el análisis termogravimétrico del material se utilizó una balanza termo gravimétrica TGA-7 de Perkin Elmer, barrido de 50-700°C a 10°C/min, con flujo de 20 mL/min de nitrógeno. Se tomaron muestras de 6 a 8 mg para cada análisis y se colocaron en un contenedor de platino. Se graficaron los porcentajes de masa residual con respecto a la masa original contra la temperatura.

2.4. PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN DE BIOMASA LEÑOSA.

La pirólisis se llevó a cabo en un horno tubular provisto de un controlador de velocidad de calentamiento y temperatura. Se emplearon 8 gr de Katzim, molida y tamizada en malla >40< 60. Para el proceso de pirólisis se usaron temperaturas de 500, 700 y 900°C y se mantuvo la temperatura máxima durante 30 minutos. En el proceso de gasificación se adicionó aire a los 600°C; se trabajó con una rampa de calentamiento de 30°C/min y tiempo de residencia de 30 min, ambiente inerte de N₂ (0.3 L/min). Se utilizó un tubo de cuarzo, nitrógeno (N₂) como gas acarreador y un sistema de refrigeración para la obtención de los compuestos condensables. Se realizó el proceso de gasificación con una temperatura final de 900°C con adición de O₂ a distintas temperaturas, 300, 500 y 700°C, utilizando dos rampas distintas de calentamiento, 10 y 30°C/min., con el fin de comparar y determinar la variación de los productos obtenidos y evaluar sus rendimientos.

Para determinar los porcentajes de rendimiento de bioaceite, carbón y gas se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\%bioaceite (BIO) = \left[\left(\frac{R}{S} \right) * 100 \right]$$

$$\%Carbón (CAR) = T/S * 100$$

$$\%Gas (GA) = [100 - (BIO + CAR)]$$

Donde:

R= Peso del líquido pirolítico (bioaceite), g

S= Peso de la muestra seca sin pirolizar, g

T= Peso del residuo sólido, g

2.5. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE PIRÓLISIS.

2.5.1. Caracterización de carbones y bioaceite mediante FT-IR.

El carbón obtenido en las reacciones de gasificación se caracterizó mediante la obtención de los espectros de infrarrojo para identificar los grupos funcionales presentes. Se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) marca Nicolet modelo 460 con un software OMNIC. Las muestras se mezclaron con 120 mg de KBr para la elaboración de pastillas. En el caso del bioaceite se tomó una gota de este y se depositó sobre una pastilla de KBr. El rango de medición fue el mismo que el empleado en el caso de la caracterización de extraíbles el cual fue de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.5.2. Caracterización de carbones mediante análisis RAMAN.

Se realizó análisis con un equipo Raman Renishaw provisto con un láser de HeNe 633 nm, con una potencia de 500 mW al 10%, con gradilla de 2400, 1nm de resolución, un objetivo de 50x con un barrido de 100 a 2300 cm^{-1} con un tiempo de exposición de 20s y 2 acumulaciones. Se prepararon 10 mg. aproximadamente de los carbones, moliéndolos con un mortero y pistilo, para ser sometidos a la prueba.

2.5.3. Caracterización de carbones mediante análisis elemental.

Se utilizó un analizador elemental CHNSO para cuantificar el carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre de las muestras de bioaceite que se obtuvieron de la reacción de pirólisis. El poder calorífico es una medida del contenido de energía de una sustancia determinada por la cantidad de calor emitido cuando una unidad de peso de la sustancia se quema completamente, se puede medir en calorías o julios; el poder calorífico normalmente se expresa en kilocalorías kg^{-1} o MJ kg^{-1} . Mediante el análisis elemental del carbón se calculó el poder calorífico con la ecuación de Dulong, basada en la literatura que se muestra a continuación:

$$HHV \left(\frac{Kj}{Kg} \right) = \left[338.2(C) + 1442.8 \left(H - \frac{1}{8}(O) \right) + 94.2(S) \right]$$

Donde:

C= Carbono

H= Hidrógeno

N= Nitrógeno

O=Oxígeno

2.5.4. Morfología del residuo sólido mediante SEM-EDX.

Para determinar los componentes de las cenizas, se realizó un análisis de SEM-EDX. El carbón obtenido del proceso de gasificación se dispersó sobre un soporte metálico conteniendo una cinta adhesiva de cobre. Posteriormente, se sometió a un baño metálico de oro para mejorar el contraste y proteger las fibras de daño por el haz de electrones. El equipo empleado fue un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6360/LV. Se determinó el análisis elemental del residuo usando un detector de electrones dispersados (EDX) acoplado al microscopio electrónico de barrido (MEB).

2.5.5. Monitoreo in-situ de gases.

Durante todo el proceso de pirolisis y pirolisis-gasificación, se monitorearon los gases producidos con un analizador de gases ETG-MCA 100 Syn, el cual comenzaba su lectura a partir de los 200°C, sin importar la temperatura final. El equipo cuenta con una entrada para el gas el cual viene directo de un sistema de enfriamiento y filtros de carbón; de esta manera se apreciaban en el monitor los gases, su porcentaje y comportamiento durante toda la operación.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. COLECTA DE BIOMASA.

En la figura 3.1 se muestra el material procesado en la chipeadora, el cual se obtuvo en forma de astillas y no en forma de chips, probablemente debido a la dureza de la madera de esta especie. En la figura 3.2 y en la Tabla 3.1 se muestran las fracciones obtenidas después de la molienda de las astillas. En la fracción de malla 20-40 se retuvo el mayor porcentaje de muestra (48.6%) seguido por la fracción 40-60 con un 19.8%.



Figura 3. 12. Madera *Acacia Gaumeri* (Box katzim).

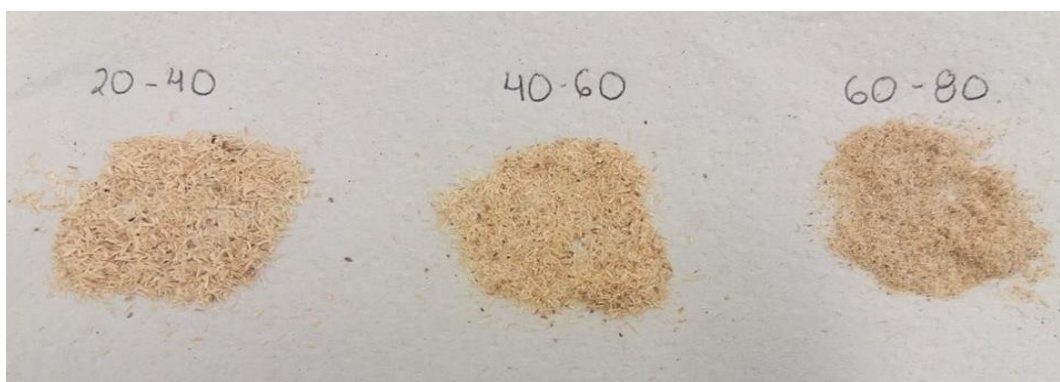


Figura 3. 13. Distintos tamaños de partícula de la madera.

Tabla 3.1. Distribución del tamaño de partícula de fibras de *Acacia gaumeri* (Box katzim).

| Tamaño de malla | Peso (gr.) | Porcentaje (%) |
|------------------------|-------------------|-----------------------|
| Tapa-10 | 0 | 0 |
| 10-20 | 16.2 | 4.92 |
| 20-40 | 159.8 | 48.57 |
| 40-60 | 65.2 | 19.82 |
| 60-80 | 39.6 | 12.04 |
| 80-100 | 12.4 | 3.77 |
| 100-Fondo | 35.8 | 10.88 |
| Total | 329 | 100 |

3.2. CUANTIFICACIÓN DE EXTRAÍBLES, HUMEDAD, CENIZAS Y LIGNINA KLASON.

En la Tabla 3.2 se muestra la composición química de la especie *Acacia Gaumeri* (Box katzim). Se observa que la leña presente un 10.74% de humedad, ya que se trabajó con madera previamente secada; se tiene un 4.09% de cenizas; se observa que el porcentaje mayor lo representa la Lignina con un 33.14%, mientras que los extraíbles representan alrededor del 26% del peso total de leña seca.

En comparación con otras especies leñosas provenientes de la selva baja (32), se observa que la leña de *A. gaumeri* tiene el mayor porcentaje de compuestos extraíbles totales, así como de Lignina Klason; por el contrario, es la especie que tiene un menor porcentaje de cenizas. Los compuestos extraíbles con Benceno-Etanol, Etanol y agua son responsables del color y olores de las plantas y son compuestos intermedios de metabolitos de compuestos estructurales; son fuentes de energía almacenada y proporcionan resistencia a los ataques microbianos en las plantas. Los contenidos elevados de extraíbles y lignina en la biomasa leñosa se correlacionan con el contenido energético, lo que podría resultar positivo para el uso de estos materiales como fuentes de bioenergía.

Tabla 3.2. Cuantificación de extraíbles, lignina Klason, humedad y cenizas de *Acacia Gaumeri* (Box katzim).

| Norma TAPI utilizado | Componente | | Contenido (%) |
|----------------------|--------------------|----------------|---------------|
| T-204 cm-07 | Extraíbles | Benceno-Etanol | 13.61 |
| T-204 cm-07 | | Etanol | 3.77 |
| T-207 cm-99 | | Agua | 8.59 |
| | Extraíbles totales | | 25.97 |
| T-222 os-74 | Lignina Klason | | 33.14 |
| T-264 cm-97 | Humedad | | 10.74 |
| T-211 | Cenizas | | 4.09 |

3.3. CARACTERIZACIÓN DE EXTRAÍBLES Y LIGNINA KLASON MEDIANTE FT-IR.

En la figura 3.3 se muestran los espectros FTIR de las fracciones extraídas con benceno-etanol (BE-ET), etanol (ET) y agua. Se puede observar que los espectros presentan picos en las mismas zonas indicando que se tienen similares grupos funcionales en los compuestos, variando únicamente su forma o intensidad. La banda ancha con máximo a los 3400 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los grupos $-\text{OH}$ de alcoholes o ácidos y su anchura se atribuye a la presencia de puentes de hidrógeno. Los picos en la región de los 2916 y 2863 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento de los grupos metilo ($-\text{CH}_3$) y metileno ($-\text{CH}_2$) y son más notorias para la fracción extraída con benceno-etanol, indicando un mayor contenido estos grupos en esta fracción. La banda de 1750 a 1700 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$ (grupo carbonilo) de cetonas no conjugadas, ácidos carboxílicos y grupos ésteres siendo más notoria para la fracción extraída con benceno-etanol. A los 1635 cm^{-1} se observa una banda debido a carboxilatos, vibración de estiramiento de alquenos y de anillos aromáticos. La presencia de anillos aromáticos se confirma con la vibración de esqueletos aromáticos en la región de 1510 - 1520 cm^{-1} . También se encuentran vibraciones de enlaces $\text{C}-\text{O}$ en la región entre

1200 y 900 cm^{-1} debido a grupos éteres y alcoholes. El ensanchamiento de los picos en los extraíbles con agua se debe a la mayor interacción de los grupos funcionales que es característico de los polisacáridos.

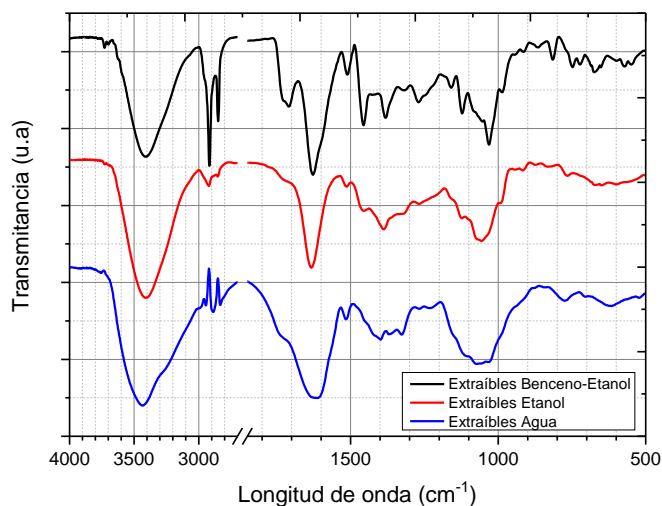


Figura 3.14. Espectros FT-IR de compuestos extraíbles de *Acacia gaumeri* (Box kat-zim) en Benceno-Etanol, Etanol y agua.

En la Figura 3.4 se muestra el FTIR de la lignina extraída, en el cual se observa la presencia de una banda de absorción de 3000-3700 cm^{-1} que corresponden a los OH de los fenoles que forman la estructura repetitiva de la lignina. El anillo aromático de la lignina presenta absorciones a 1610 y 1450 cm^{-1} . Los picos observados en el rango de 3000-2800 cm^{-1} corresponde los grupos metileno de la cadena de propano y a los grupos metilo de los sustituyentes metoxilo (O-CH_3) en los anillos aromáticos. Los picos comprendidos en el rango de 1750-1600 cm^{-1} son correspondientes al grupo carbonilo, los cuales pudieran representar la presencia de ésteres o aldehídos. Los picos a 1060 y 1170 cm^{-1} corresponde a enlaces (C-O) de alcoholes primarios y secundarios, mientras que el pico 1000 y 833 cm^{-1} corresponde a la deformación en el plano y fuera del plano, respectivamente, de C-H aromáticos. El pico agudo a 900 cm^{-1} corresponde a ácidos carboxílicos.

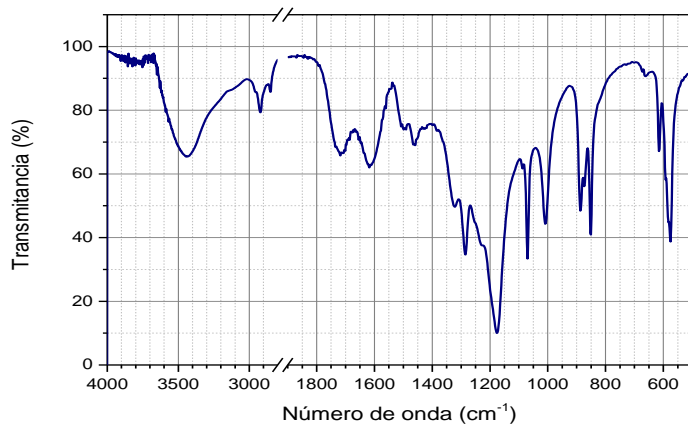


Figura 3. 15. Espectros FT-IR de Lignina Klason.

3.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA MEDIANTE TGA.

En la figura 3.5 se muestran los termogramas de TGA y DTGA de la madera de *Acacia gaumeri* (Box Katzim). Se observó una pérdida de humedad de alrededor de 7% a temperaturas menor de 100 °C y dos perfiles principales de descomposición: el primero entre 250-370 con una pérdida del 60% de peso, que se atribuye a la degradación de hemicelulosa y celulosa, así como el inicio de la descomposición de la lignina; el segundo en la zona de 370 a 700 °C con una pérdida del 13 % de peso debido a la descomposición térmica de la lignina. Se obtuvo un 20% de masa residual a 700 °C. En la figura 3.5 b) se puede apreciar la temperatura de descomposición máxima a 350 °C debido a la descomposición térmica de la celulosa y hemicelulosa.

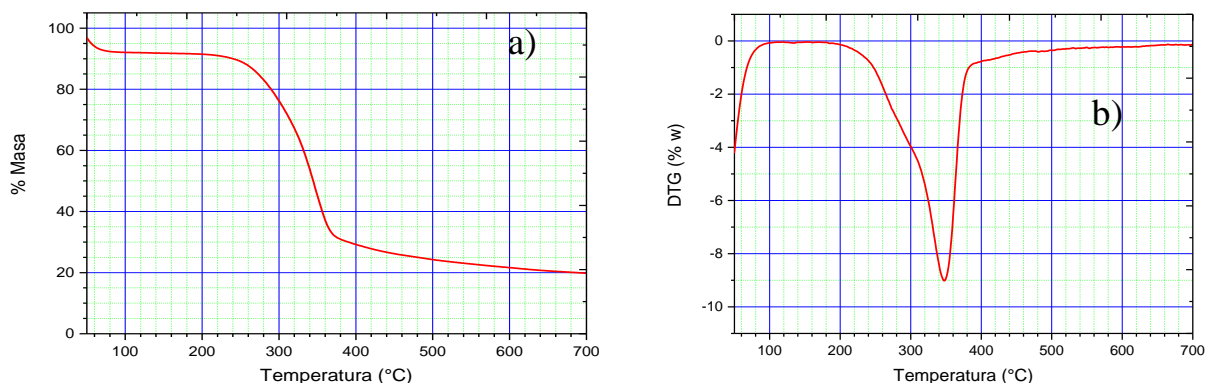


Figura 3.16. Análisis termogravimétricos de *Acacia Gaumeri* (Box katzim). a) Termograma TGA. b) Termograma DTGA.

3.5. EFECTO DE LA TEMPERATURA Y ADICIÓN DE AIRE EN EL PROCESO DE PIROLISIS Y PIROLISIS-GASIFICACIÓN.

En la Tabla 3.3 y 3.4 se muestra el efecto de la temperatura sobre los rendimientos de los productos de pirólisis y de la pirólisis-gasificación de la especie *Acacia Gaumeri* (Box katzim). Se puede observar que en el proceso de pirólisis se aprecia una relación directa de la temperatura con el rendimiento de bioaceite e inversa con el contenido de gas, en tanto el porcentaje de carbón no se vio afectado. Se obtuvieron valores de bioaceite más altos (54.71%) cuando la temperatura final de pirólisis fue de 900 °C y el contenido más alto de carbón (24.4 %) cuando la temperatura final fue de 500 °C.

Tabla 3.3. Efecto de la temperatura en pirólisis y gasificación de la especie *Acacia gaumeri* (Box katzim) con rampa de calentamiento de 30°C/min.

| Temperatura de Pirólisis | Bioaceite (%) | Carbón (%) | Gas (%) |
|--------------------------|---------------|--------------|--------------|
| 500°C | 46.89 ± 1.10 | 24.43 ± 0.22 | 28.69 ± 1.32 |
| 700°C | 47.09 ± 0.13 | 20.80 ± 0.60 | 32.11 ± 0.48 |
| 900°C | 54.71 ± 1.77 | 22.26 ± 0.74 | 23.02 ± 2.50 |

La introducción de aire, en una proporción menor para tener una combustión completa, en el reactor resulta en la gasificación del carbón presente en el residuo sólido obtenido de la pirólisis de la biomasa, obteniéndose valores del orden de 1.6% de cenizas y un incremento del rendimiento de syngas (41%) así como del bioaceite (65%), como se muestran en la tabla 3.4. Se observa que a menor temperatura se obtiene un mayor porcentaje de residuo carbonoso, debido a que la descomposición térmica del material se inicia a temperaturas más bajas, mientras que a mayor temperatura se obtiene un mayor porcentaje de bioaceite, lo que se puede deber a que leña de *A. gaumeri* presentan un porcentaje elevado de extraíbles en solvente orgánico (benceno-etano y etanol) del 18% comparado con otras especies, ya que se ha reportado que estos extraíbles se descomponen a temperaturas más bajas y favorecen la descomposición de componentes como la lignina y sus compuestos fenólicos. [33]

Un incremento en la tasa de calentamiento resulta en un mayor contenido de bioaceite en los procesos de pirólisis-gasificación; en este caso, la descomposición se lleva a cabo a

temperaturas más altas que favorece una mayor cantidad de compuestos volátiles que pueden condensar y ser recuperados como bioaceite.

Tabla 3.4. Rendimientos de los productos de pirólisis-gasificación a distintas temperaturas con rampas de calentamiento de 10 y 30°C/min. Temperatura final 900°C.

| Temperatura de introducción de aire. | Bioaceite (%) | Carbón (%) | Gas (%) |
|---|---------------|-------------|--------------|
| <u>Rampa de Calentamiento= 10°C/min.</u> | | | |
| 300 | 59.98 ± 0.01 | 1.16 ± 0.71 | 38.85 ± 0.72 |
| 500 | 69.98 ± 0.01 | 1.31 ± 0.02 | 28.72 ± 0.01 |
| 700 | 59.98 ± 0.02 | 1.24 ± 0.18 | 38.78 ± 0.20 |
| <u>Rampa de Calentamiento= 30°C/min</u> | | | |
| 300 | 62.46 ± 0.00 | 0.98 ± 0.17 | 36.55 ± 0.17 |
| 500 | 57.46 ± 0.00 | 1.44 ± 0.06 | 41.10 ± 0.06 |
| 700 | 64.97 ± 0.01 | 1.17 ± 0.30 | 33.86 ± 0.31 |

3.6. CARACTERIZACIÓN DE CARBONES MEDIANTE FTIR Y ANÁLISIS RAMAN.

En la Figura 3.6 se muestran los espectros FTIR de los carbones obtenidos a distintas temperaturas de pirólisis. El pico intenso a los 3600 cm⁻¹ corresponde al estiramiento de los grupos -OH. Los picos en la región de los 2900 y 2800 cm⁻¹ corresponden a la vibración de estiramiento de los grupos metilo (-CH₃) y metileno (-CH₂) siendo más intenso en la pirólisis obtenidas a 900 °C. El pico alrededor de los 1600 cm⁻¹ se puede atribuir a grupos carboxilatos, la vibración de estiramiento de alquenos y de anillos aromáticos. La presencia de anillos aromáticos se confirma con la vibración de esqueletos aromáticos en la región de 1400-1450 cm⁻¹.

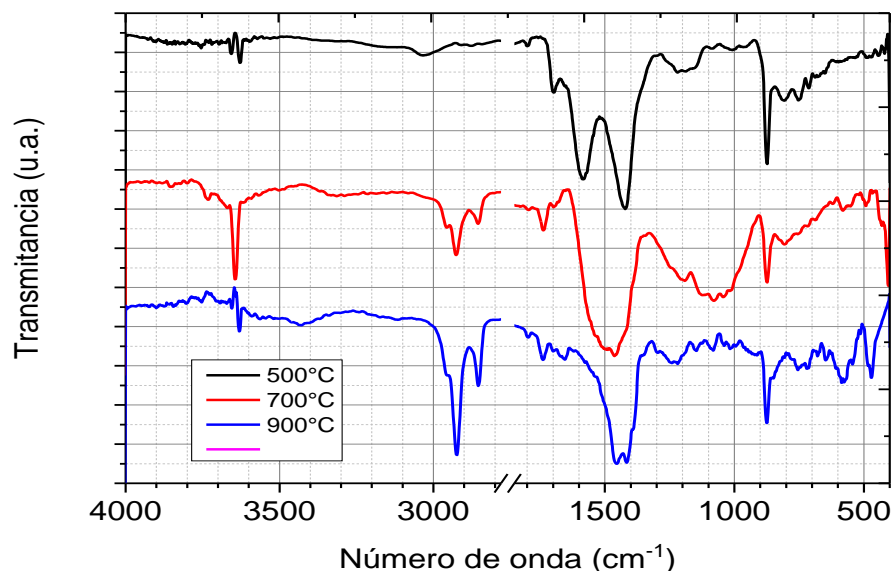


Figura 3. 17. Espectros FT-IR de carbones obtenidos de pirolisis distintas temperaturas con rampa de calentamiento de 30°C/min.

En los espectros de Raman de los carbones, mostrados en la figura 3.7 se aprecian las dos bandas características de estructuras gráficas del carbón a 1360 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} que son conocidas como bandas D y G, respectivamente. La banda D se atribuye a la presencia de vacantes, defectos, tamaño finito de la red, etc.; la banda G debe a la vibración fundamental de elongación tangencial. Estas bandas se atribuyen a una configuración paralela de la simetría que presentan los picos en configuración y composición de los carbones obtenidos de las temperaturas de 700 y 900°C, lo cual indica similitud en sus estructuras gráficas. Se observa un cambio en la intensidad relativa de las bandas conforme se incrementa la temperatura, la banda G disminuye con relación a la banda D, este comportamiento se puede deber a la pérdida de enlaces dobles de dichos carbones obtenidos de pirólisis.

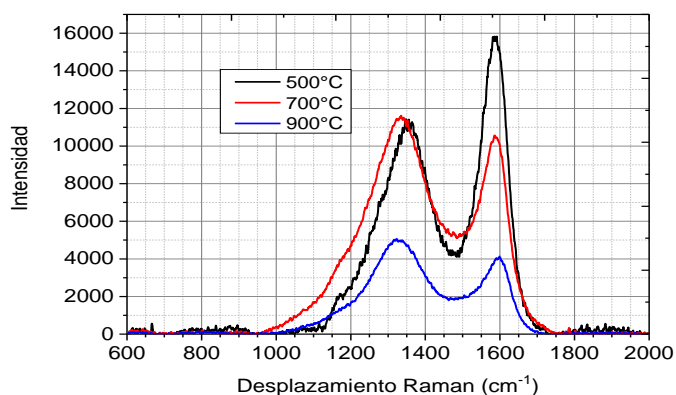


Figura 3. 18. Espectrofotometría RAMAN de carbones de pirolisis a distintas temperaturas.

3.7. CARACTERIZACIÓN DE CARBONES MEDIANTE ANÁLISIS ELEMENTAL.

La tabla 3.5 muestra el análisis elemental del carbón de las tres muestras a distintas temperaturas y los valores de HHV determinados mediante ecuación de Dulong. Se puede observar que el componente principal fue carbono, lo que indica que durante la pirolisis se modifica la estructura de la lignocelulosa mediante la pérdida de especies hidratadas y la formación de estructuras gráficas. El contenido de carbono presentó una disminución conforme aumentaba se incrementaba la temperatura, variando de 87.53 a 79.45% para las temperaturas de 500 y 900 °C, respectivamente. El oxígeno muestra un incremento de 9.67 al 19.51% para dichas temperaturas. El contenido de hidrógeno se mantuvo en el rango de 2.80 a 1.04, con relación a la temperatura. No se detectó la presencia de nitrógeno y azufre. El poder calorífico fue del orden de 31.90 a 24.86 kJ/kg , siendo el valor más alto para el mayor contenido de carbón en la muestra.

Tabla 3.5. Análisis Elemental de los residuos carbonosos de pirólisis a distintas temperaturas y poder calorífico calculado con la ecuación de Dulong.

| Temperatura Final (°C) | Elementos (%) | | | Poder calorífico (kJ/kg) |
|------------------------|---------------|-------------|-------|--------------------------|
| | C | H | O | |
| 500°C | 87.53 ± 3.28 | 2.80 ± 0.14 | 9.67 | 31.90 |
| 700°C | 85.27 ± 2.77 | 1.48 ± 0.02 | 13.24 | 28.59 |
| 900°C | 79.45 ± 4.97 | 1.04 ± 0.08 | 19.51 | 24.86 |

3.8. MORFOLOGÍA DEL RESIDUO OBTENIDO DESPUES DEL PROCESO DE PIROLISIS-GASIFICACION MEDIANTE EDX.

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) de los residuos del proceso de pirólisis-gasificación de *Acacia gaumeri* (Box katzim) con temperatura final de 900°C y con distintas temperaturas de adición de aire, se muestran en las figuras 3.8, 3.9 y 3.10. Se observa la presencia de picos correspondientes a elementos como el Ca, K, C, Mg y O; la composición química de dicha muestra se presenta en la tabla 3.6, en la cual se puede observar que el Ca es el principal componente del residuo, lo cual puede atribuirse probablemente a que es un nutriente esencial para la planta. La presencia de K se podría deber a la calidad del suelo y a su fertilización.

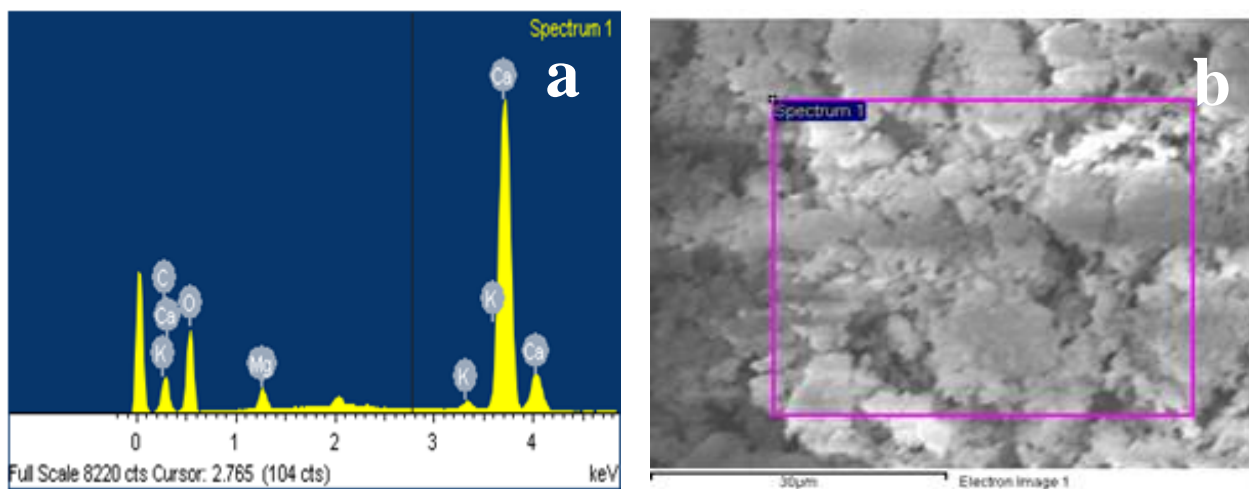


Figura 3.8. Microanálisis de SEM-EDX de *Acacia gaumeri* (Box katzim) de cenizas de gasificación a 900°C + O₂ a 300°C con rampa de calentamiento de 10°C/min. a) Espectro EDX de las cenizas. b) SEM de cenizas.

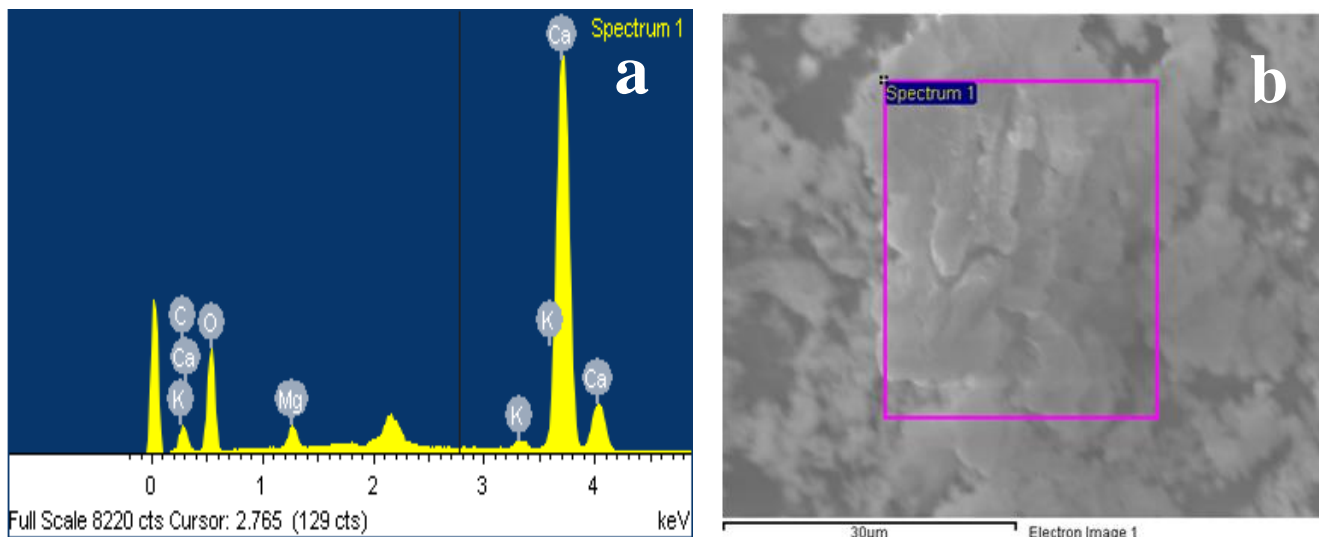


Figura 3.9. Microanálisis de SEM-EDX de *Acacia gaumeri* (Box katzim) de cenizas de gasificación a 900°C + O₂ a 500°C con rampa de calentamiento de 10°C/min. a) Espectro EDX de las cenizas. b) SEM de cenizas.

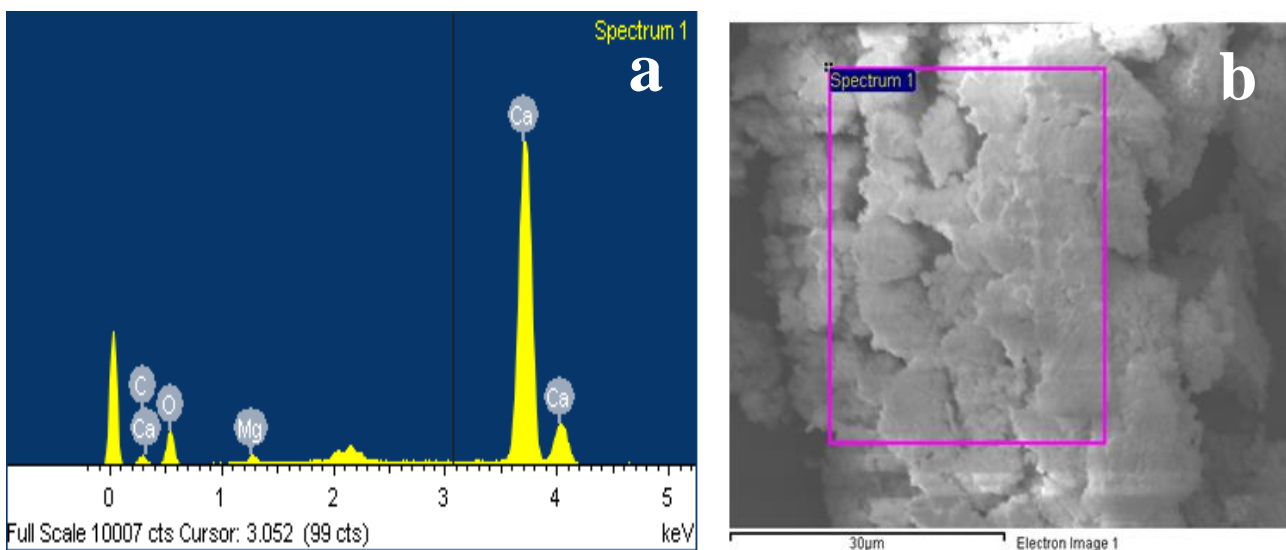


Figura 3.10. Microanálisis de SEM-EDX de *Acacia gaumeri* (Box katzim) de cenizas de gasificación a 900°C + O₂ a 700°C con rampa de calentamiento de 10°C/min. a) Espectro EDX de las cenizas. b) SEM de cenizas.

Tabla 3.6. Composición elemental de las cenizas obtenidas del proceso de pirólisis-gasificación con $T_f = 900^\circ\text{C}$ y diferentes temperaturas de adición de aire.

| Elemento | % Peso | | |
|-------------|--------------|--------------|--------------|
| | 300°C | 500°C | 700°C |
| C K | 9.04 ± 2.73 | 9.17 ± 1.59 | 6.66 ± 3.37 |
| O K | 49.76 ± 0.70 | 49.98 ± 1.93 | 46.90 ± 6.50 |
| Mg K | 2.00 ± 1.33 | 1.24 ± 0.49 | 0.81 ± 0.34 |
| K K | 0.61 ± 0.29 | 0.67 ± 0.12 | |
| Ca K | 38.55 ± 3.65 | 38.95 ± 0.83 | 45.62 ± 8.54 |

3.9. CARACTERIZACIÓN DE BIOACEITE MEDIANTE FT-IR.

En la Figura 3.11 se muestran los FT-IR de los bioaceites obtenidos del proceso de pirólisis a 500, 700 y 900°C, y gasificación a 600°C. En los espectros se observan picos anchos en el rango de 3100-3600 cm^{-1} característicos de los grupos de OH, indicando la presencia de alcoholes y fenoles, ácidos carboxílicos y agua en el bioaceite. Los picos observados en el rango de 1730 cm^{-1} , es debido a las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) indicando la existencia de ésteres, cetonas y aldehídos. El pico a 1600 cm^{-1} , corresponde al estiramiento del enlace C=C indicando la posible existencia de grupos alquenos y compuestos aromáticos.

Los picos a 1050 y 1100 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de deformación de los enlaces OH de alcoholes primarios, secundarios y terciarios, además están presentes las vibraciones de estiramiento del enlace C-O por la presencia de esterés y éteres. Los espectros FT-IR de los bioaceites son muy similares con relación a la posición de los picos sin importar el tratamiento térmico; sin embargo, se observan diferencias en cuanto a la intensidad de estos, lo que indica que se tienen variaciones en la composición de compuestos presentes en dichos bioaceites.

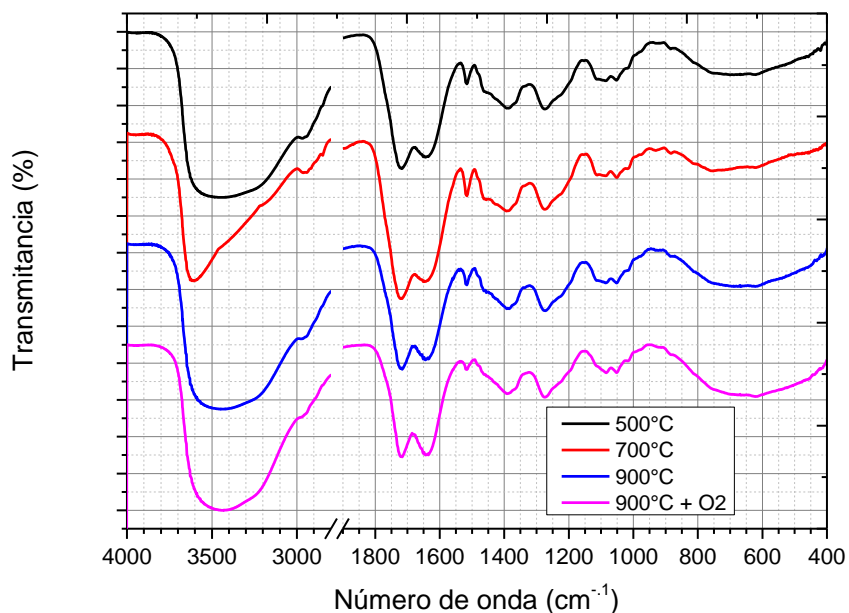


Figura 3.11. Espectros FT-IR de bioaceites de pirolisis y gasificación a distintas temperaturas con una rampa de calentamiento de 30°C/min.

3.10. CARACTERIZACIÓN DEL BIOACEITE OBTENIDO EN EL PROCESO DE PIROLISIS-GASIFICACION MEDIANTE FT-IR.

Los espectros de FT-IR de los bioaceites obtenidos del proceso de pirolisis-gasificación a una temperatura máxima de 900°C y con adición de aire a 30 °C/min, variando las rampas de calentamiento de 10 y 30°C/min, muestran picos anchos en el rango de 3300-3600 cm^{-1} característicos de los grupos de OH, indicando la presencia de alcoholes y fenoles, ácidos carboxílicos y agua en el bioaceite. Los picos observados en el rango de 1750 cm^{-1} , es debido a las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) indicando la existencia de ésteres, cetonas y aldehídos. El pico a 1600 cm^{-1} , corresponde al estiramiento del enlace C=C indicando la posible existencia de grupos alquenos y compuestos aromáticos.

Los picos a 1000 y 1500 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de deformación de los enlaces OH de alcoholes primarios, secundarios y terciarios, además están presentes las vibraciones de estiramiento del enlace C-O por la presencia de esterres y éteres. Se observa que los espectros son muy similares con relación a la posición de los picos sin importar el tratamiento térmico, sin embargo, se observan diferencias en cuanto a la

intensidad de estos, lo que indica que se tienen variaciones en la composición de compuestos presentes en dichos bioaceites.

3.11. MONITOREO IN-SITU DE LA COMPOSICIÓN DEL GAS.

La figura 3.12 muestra el monitoreo de los gases de pirólisis a distintas temperaturas con rampa de calentamiento de 30 °C/min y un tiempo de residencia de 30 min. Se puede observar que se tiene un comportamiento similar en la evolución de la composición de los gases. En la primera etapa de la pirólisis se observa la producción de CO y CO₂ debido a la degradación térmica de las especies ricas en oxígeno presentes en la lignocelulosa, así como la formación de metano debido al craqueo de las especies hidrocarbonadas. El contenido de CO y CO₂ en el gas presentan un máximo (8-10%) mientras que el metano presenta el máximo (20%). Se observa un efecto de la temperatura final (Tf) de pirólisis sobre la zona en que se observa la formación de los gases. Para una Tf = 500°C, se comienzan a formar después de los 400°C, el contenido de CO₂, CO y CH₄ presenta un aumento significativo durante el tiempo de residencia en donde se presenta el máximo de los mismos. Para una Tf = 700 °C, los gases CO₂ y CO se forman en el rango de los 250-700 °C; el CH₄ se forma a partir de los 300 °C presentando un máximo a 700 °C para proceder a disminuir durante el tiempo de residencia. Para una Tf = 900 °C, se obtiene un comportamiento similar cuando la Tf fue de 700 °C. Este comportamiento se puede deber a la difusión del calor hacia el interior de la partícula, se ha reportado que en la primera etapa de la pirólisis se forma una capa de carbón en la superficie de la misma que limita la difusión de calor hacia el interior por lo que se requiere un mayor tiempo de residencia a la misma temperatura o temperaturas más altas para la completa remoción de volátiles condensables (bioaciete) o volátiles incondensables.

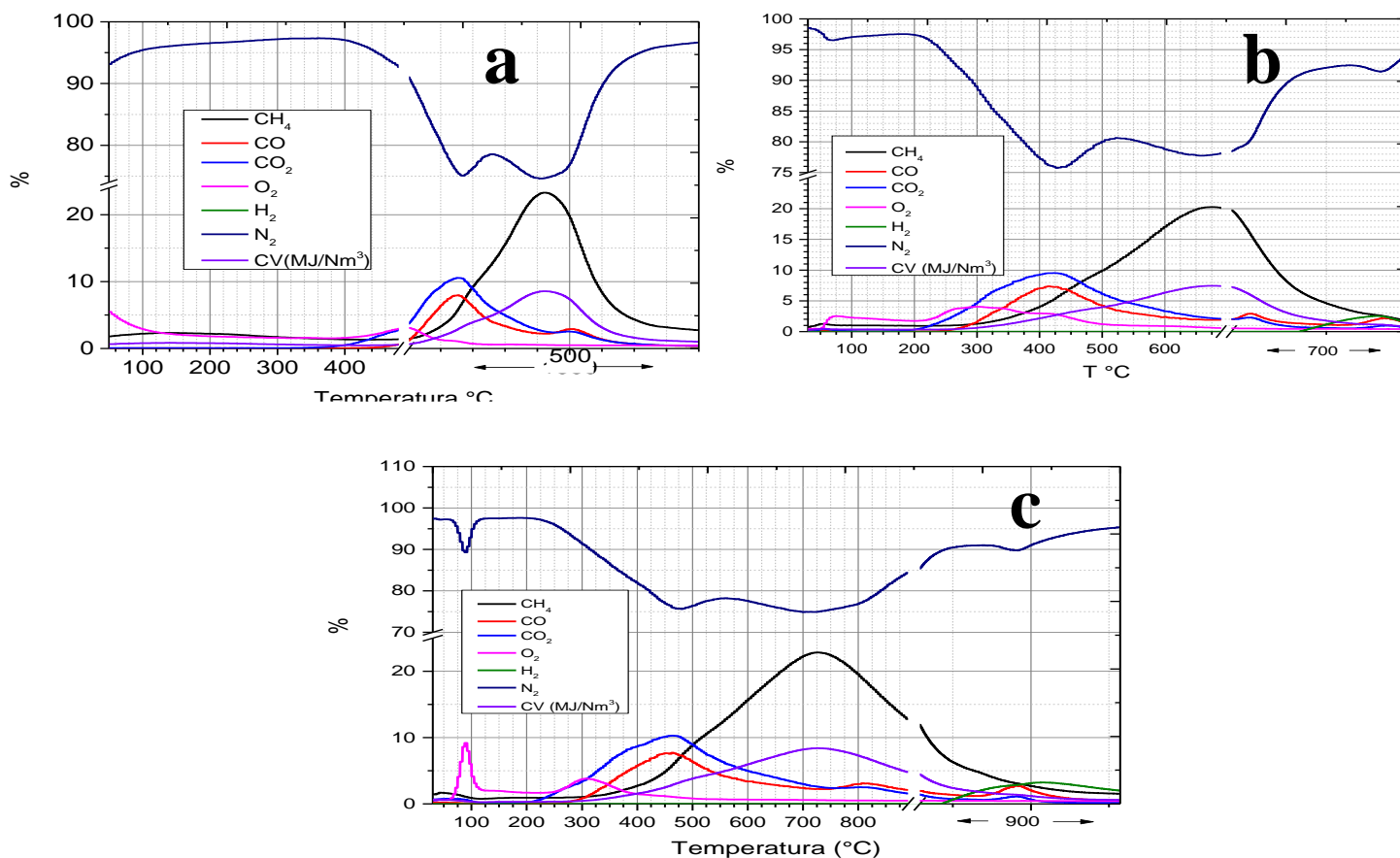


Figura 3.12. Monitoreo de pirólisis de *Acacia gaumeri* (Box katzim) a distintas temperaturas con rampa de calentamiento de 30°C/min. a) 500°C. b) 700°C. c) 900°C.

En la figura 3.13 se muestra el monitoreo in situ de la composición del gas producido en el proceso de pirólisis-gasificación. Se puede observar que cuando se introduce aire a 300 °C en el reactor, se produce CO₂ y CO como los principales componentes del gas obtenido. Estos gases se producen debido a una combustión incompleta de la biomasa leñosa. Se tiene un máximo a 275 °C y la concentración de CO₂ se mantiene constante con un 15% en volumen, mientras que el CO disminuye con la temperatura. Cuando la temperatura de introducción de aire a 700 °C, se observa que antes de la introducción de aire se lleva a cabo el proceso de pirólisis de la biomasa leñosa y la composición de los gases siguen el mismo comportamiento del proceso de pirólisis. Cuando se introduce aire al reactor al sistema se observa que se produce la gasificación del residuo carbonoso obtenido del proceso de pirólisis.

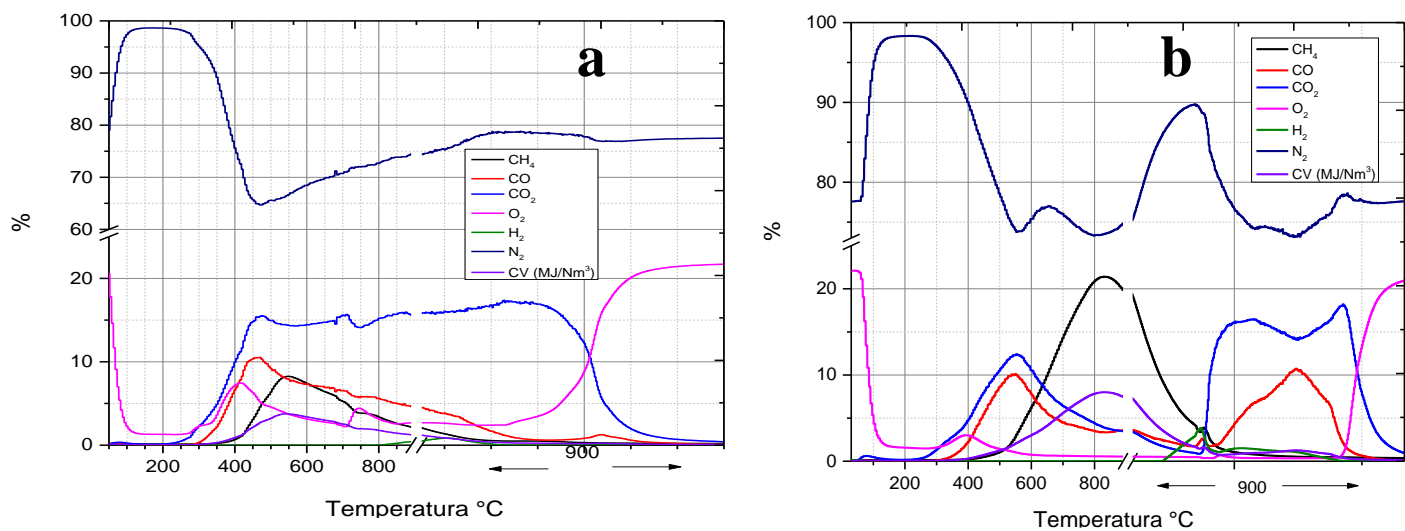


Figura 3.13. Composición del gas obtenido en el proceso de pirólisis-Gasificación con temperatura final de 900 °C y rampa de calentamiento 30 °C/min. a) Adición de Aire a 300 °C. b) Adición de Aire a 700 °C.

CONCLUSIONES.

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

1. La leña obtenida de *A. gaumeri* presenta un mayor contenido de extraíbles y de lignina en comparación con otras especies usadas como leña en el Estado de Yucatán, lo que resultó en un mayor poder calorífico de la misma. También se obtuvo un mayor contenido de extraíbles con solventes orgánicos, indicando una mayor cantidad compuesto de baja y mediana polaridad, como se observó de los espectros de infrarrojo.
2. La descomposición térmica de la biomasa se lleva a cabo en dos etapas: la primera debido a la descomposición de los extraíbles, hemicelulosa y celulosa en el rango de 250-375 °C y de la lignina a temperaturas mayores de 375 °C, con una masa residual del 20%.
3. La temperatura tiene un efecto sobre el proceso de pirólisis y de pirolisis-gasificación con un aumento del porcentaje de bioaceite al incrementar la temperatura y una relación inversa con respecto a contenido de carbón. La gasificación de la fracción carbonosa obtenida de la pirolisis resulta en un aumento del contenido de bioaceite y de la fracción gaseosa. La composición del gas de pirolisis es rica en metano a altas temperaturas, mientras que el gas obtenido en el proceso de gasificación presente altos contenidos de bióxido de carbono.
4. Tanto las muestras sólidas como los bioaceites muestran un alto contenido de especies o grupos oxigenadas; por lo que para aplicaciones en la obtención de bioenergía usando los bioaceites, será necesario tratamientos adicionales para la remoción de dichas especies oxigenadas.
5. De esta manera, se determina que la especie *Acacia Gaumeri* (Box katzim) es viable a utilizar como una fuente de biomasa leñosa ya que, en base a los estudios y pruebas realizadas a los distintos productos de su gasificación, sus rendimientos nos muestran que puede representar una manera alternativa de obtener un combustible.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Biomasa: combustible para México. Acceso 10 de Noviembre de 2018, del sitio web del periódico *Publímetro* de Latinoamérica: <https://www.publimetro.com.mx/mx/columnaunam/2013/03/01/biomasa-combustible-viable-mexico.html>
- [2] Cerutti O., Coralli F., Bustamante C, Guerrero G, *La bioenergía en México: situación actual y perspectivas*, Red mexicana de bioenergía, Ed.: Imagia Comunicación, México, Agosto de 2011, Cuarta edición, 1-44.
- [3] Romanelli G P; Ruiz D G; Pasquale G A, *La química de la biomasa y los biocombustibles*, Ed.: Edulp, Argentina, 2017; Primer edición, 1-114.
- [4] Estufas eficientes, problemática y soluciones. Acceso 10 de Diciembre de 2018, del sitio web de la Red Mexicana de Bioenergía: <http://rembio.org.mx/areas-tematicas/estufas-eficientes/problemas-y-soluciones/>.
- [5] Smith K R, El uso doméstico de leña en los países en desarrollo y sus repercusiones en la salud, *Los bosques y la salud humana (Unasylva)*, 2006, Vol. 57, 2006/2.
- [6] CTM; CSIC; Agrupal, *Pirólisis, Agrowaste*, Acceso el 22 de Enero de 2019, del sitio web: <http://www.agrowaste.eu/wp-content/uploads/2013/02/PIROLISIS.pdf>
- [7] CEUPE, ¿Qué es la gasificación? Acceso 21 de Febrero de 2019, del sitio web del Centro Europeo de posgrado: <https://www.ceupe.com/blog/que-es-la-gasificacion.html>
- [8] SEDESOL. Pirólisis. Acceso 14 de Octubre de 2018, del sitio web de Secretaría de Desarrollo Social: <http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/cd61/tecnadmvo/cap6.pdf>
- [9] CTM; CSIC, Agrupal, Gasificación, Agrowaste. Acceso 7 de Octubre de 2018, del sitio web: <http://www.agrowaste.eu/wp-content/uploads/2013/02/GASIFICACI%C3%93N.pdf>

[10] Junta de Andalucía. Energía de la biomasa. Acceso 5 de Octubre de 2018, del sitio web del portal de la junta de Andalucía, Sevilla, España: <http://www.juntadeandalucia.es/averroes/centros-tic/21700290/helvia/aula/archivos/repositorio/0/38/html/bio.html>

[11] Secretaría de Energía, Ministerio de Planificación Federal, Inversión Pública y Servicios. Energía derivada de biomasa. Acceso 14 de noviembre de 2028, del sitio web de Promoción de la energía derivada de biomasa <http://www.probiomasa.gob.ar/sitio/es/biomasa.php>.

[12] Lean Manufacturing. Qué es la biomasa, tipos de biomasa y ventajas de su aprovechamiento. Acceso 15 de diciembre de 2018, del sitio web de Lean Manufacturing: <https://leanmanufacturing10.com/que-es-la-biomasa-tipos-de-biomasa-y-ventajas-de-su-aprovechamiento>

[13] Pérez-López A; Borrego A; Martín Algarra A; Sierra Aragón M. *Composición de la biomasa*. Acceso 21 de Agosto de 2018, del sitio web de Petrografía del Carbón de la Universidad de Granada-Instituto Nacional del Carbón (CSIC): <https://petrografiacarbon.es/introduccion/materia-organica/biomasa/>

[14] Uc N C, Caracterización de los productos obtenidos del proceso pirólisis de residuos lignocelulósicos de agave y su uso como fuente de energía, PhD Tesis, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, 2017.

[15] Kwietniewska, E.; Tys, J., Process characteristics, inhibition factors and methane yields of anaerobic digestion process, with particular focus on microalgal biomass fermentation, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 34, 491-500, 2014

[16] Yang, L.; Xu, F.; Ge, X.; Li, Y., Challenges and strategies for solid-state anaerobic digestion of lignocellulosic biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 44, 824-834, 2015.

[17] Costa, V. J.; Vieira, R. M.; Giroto, S. B. F. T.; Simioni, F. J., Pyrolysis and thermogravimetry of blended and nonblended residues of pine and eucalyptus forestry woods, *Environmental Progress & Sustainable Energy* 35, 1521-1528, 2016

[18] Parascanu, M. M.; Sandoval-Salas, F.; Soreanu, G.; Valverde, J. L.; Sanchez-Silva, L., Valorization of Mexican biomasses through pyrolysis, combustion and gasification processes, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 71, 509-522, 2017

[19] Energía Biomasa, *Energías Renovables*, 2008. Acceso 18 de Febrero de 2019, del sitio web de Secretaría de Energía: https://www.energia.gov.ar/contenidos/archivos/publicaciones/libro_energia_biomasa.pdf

[20] Energía biomasa. Acceso 8 de noviembre de 2018, del sitio web de Energía.gob: https://www.energia.gov.ar/contenidos/archivos/publicaciones/libro_energia_biomasa.pdf

[21] Aplicación Solars. Energía biomasa-Biomasa forestal. Acceso 28 de septiembre de 2018, del sitio web de Aplicación Solars, Barcelona: <http://www.aplicasolars.com/biomasa-forestal.html>

[22] Ecured. Pirólisis. Acceso 24 de agosto de 2018, del sitio web de Ecured, <https://www.ecured.cu/Pir%C3%B3lisis>

[23] Reyna J. Valoración energética de lodos. Acceso 25 de septiembre de 2018, del blog de Ewtech, Barcelona: <http://www.ewtech-ing.com/blog/valorizacion-energetica-de-lodos-edar/3>

[24] Ingenieros y energía. La gasificación de la biomasa. Acceso 27 de octubre de 2018, del sitio web de Energía 12: <https://energia12.com/2012/10/26/la-gasificacion-de-biomasa/>

[25] GEISA. La biomasa como fuente de energía. Acceso 24 de abril de 2019, del sitio web de Grupo europeo de ingeniería agroalimentaria y ambiental: http://www.gei-2a.com/rcs/LA_BIOMASA.pdf

- [26] Rojas M B, Estudio de prefactibilidad de la transformación de residuos orgánicos municipales en energía, PhD Tesis, Tecnológico de Costa Rica, Cartago, 2017
- [27] Sánchez I, Análisis comparativo de las tecnologías de valorización de residuos basadas en la gasificación, Congreso Nacional del Medio Ambiente, España, 2014.
- [28] De Andrés Almeida J M, Gasificación de lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales urbanas, PhD Tesis, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, 2010.
- [29] Sutton, D.; Kelleher, B.; Ross, J.R.H. Review of Literature *on Catalysts for Biomass Gasification*. Fuel Processing Technology 2001, 73, 155-173.
- [30] Herbario CICY. Flora de la Península de Yucatán. Acceso el 15 de Abril de 2018, tomado del sitio web del Herbario CICY-Unidad de recursos naturales: https://www.cicy.mx/sitios/flora%20digital/ficha_virtual.php?especie=1494
- [31] Kunow, M. A. 2003. Maya medicine, traditional healing in Yucatan. University of New Mexico Press
- [32] Rodríguez-Jiménez S.; Duarte-Aranda S.; Canché-Escamilla G., Chemical composition and thermal properties of tropical Wood from the Yucatan dry forest, BioResources, 16, 2651-2666, 2019
- [33] Chim K M, Evaluación de los rendimientos y caracterización de los productos de pirolisis de los residuos lignocelulósicos de *Jatropha Curcas*, PhD Tesis, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, 2013.