
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE MINATITLÁN

TESIS

**“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS DE PIRÓLISIS DE
LONCHOCARPUS XUUL (XU’UL)”**

PRESENTA:

ADRIÁN SEBASTIÁN ALAMILLA

INGENIERÍA QUÍMICA

ASESOR INTERNO:

ZOILA S. TOVILLA CORONADO

MINATITLÁN, VER., JULIO DE 2019



AGRADECIMIENTOS.

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, así como 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.

A mi asesor de Tesis, Dr. Gonzalo Canché Escamilla, por brindarme la oportunidad de colaborar en este trabajo, por su guía constante, así como por todo el apoyo, comentarios congruentes y disposición que en este tiempo pudo brindarme.

A mi co-asesor, Q.I. Santiago Duarte Aranda por el apoyo incondicional en el desarrollo de este trabajo, la paciencia, consejos y guía constante manifestada; por su soporte técnico en la obtención de espectros de FT-IR y termogramas TGA de los residuos sólidos de *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul) y el carbón procedente de pirolisis, así como en la inducción de cada proceso empleado para la obtención de resultados.

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

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

A ellos, y quienes participaron directa o indirectamente, gracias por brindarme la oportunidad de crecer personal y profesionalmente.

DEDICATORIAS

A Dios, por darme la oportunidad de llegar hasta este momento de mi vida, ayudándome a entender que sin Él nada tiene sentido y que con Él todo lo puedo.

A mi familia, por su apoyo incondicional en todas mis decisiones, por siempre motivarme a desarrollar mis dones y talentos, por ser un ejemplo constante de perseverancia y de superación, así como por darme sustento en lo físico, pero sobre todo en lo espiritual.

Al amor de mi vida, Ximena, quien conocí en el transcurso de esta maravillosa etapa de mi vida, donde experimentamos, aprendimos y nos aseguramos de que si uno sufre el otro también lo hará y que si uno consigue el éxito el otro será aún más feliz, por los momentos de estudio, de preparación, de desvelo, pero sobre todo de satisfacción por haber culminado con logros la base de nuestra profesión.

A la vida, por enseñarme que, si seguimos haciendo lo mismo, nunca tendremos resultados diferentes y que debemos aprender a desarrollar el hábito de ver las cosas no como son, sino como pueden llegar a ser.

ÍNDICE.

LISTADO DE TABLAS.....	iii
LISTADO DE FIGURAS.....	iv
RESUMEN.....	vi
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....	4
1.1 BIOMASA.....	4
1.1.1 Clasificación de biomasa.....	6
1.1.2. Componentes de la biomasa.....	7
1.1.3. Uso de la biomasa para generación de bioenergía.....	13
1.1.4. Ventajas del uso de biomasa.....	14
1.2. PROCEDIMIENTOS DE CONVERSIÓN DE BIOMASA.....	15
1.2.1. Combustión.....	16
1.2.2. Gasificación.....	17
1.2.3. Pirólisis.....	18
1.2.3.1. Tipos de pirólisis.....	19
1.2.3.2. Etapas del proceso de pirólisis.....	22
1.2.3.3. Factores que influyen en la pirólisis.....	22
1.3 LONCHOCARPUS XUUL (XU'UL).....	23
1.3.1 Características anatómicas de la madera.....	24
1.3.2. Usos.....	25
HIPÓTESIS	26
OBJETIVOS.....	26
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA.....	27
2.1 COLECTA DE BIOMASA.....	27
2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA BIOMASA.....	27
2.2.1 Determinación de extraíbles.....	27
2.2.2. Determinación de Lignina Klason.....	28
2.2.3. Determinación del porcentaje de humedad.....	29
2.2.4. Determinación de cenizas.....	29
2.3. CARACTERIZACIÓN DE EXTRAÍBLES.....	29
2.3.1. Caracterización mediante FT-IR.....	29
2.3.2. Caracterización térmica mediante TGA.....	30
2.4. PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN DE BIOMASA LEÑOSA.....	30

2.5. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS DE PIRÓLISIS.	31
2.5.1. Caracterización de carbones y bioaceite mediante FT-IR.....	31
2.5.2. Caracterización de carbones mediante análisis RAMAN.	31
2.5.3. Caracterización de carbones mediante análisis elemental.	31
2.5.4. Monitoreo in-situ de gases.	32
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
3.1 COLECTA DE BIOMASA.....	33
3.2. CUANTIFICACIÓN DE EXTRAÍBLES, HUMEDAD, CENIZAS Y LIGNINA KLASON	34
3.3 CARACTERIZACIÓN DE EXTRAÍBLES Y LIGNINA KLASON POR FTIR.....	35
3.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE MADERA DE <i>LONCHOCARPUS XUUL</i> (XU'UL) MEDIANTE TGA.....	37
3.5 EFECTO DE LA TEMPERATURA Y ADICIÓN DE AIRE EN EL PROCESO DE PIRÓLISIS Y GASIFICACIÓN.....	38
3.6 CARACTERIZACIÓN DE CARBONES DE PIRÓLISIS MEDIANTE FTIR Y ANALISIS RAMAN.	40
3.7. CARACTERIZACIÓN DE CARBONES MEDIANTE ANÁLISIS ELEMENTAL.....	42
3.8. CARACTERIZACIÓN DE BIOACEITE DE PIRÓLISIS MEDIANTE FT-IR.	43
3.9. MONITOREO IN-SITU DE LA COMPOSICIÓN DEL GAS.	44
CONCLUSIONES.....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	48

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. 1. Composición de diferentes biomásas. (*) % Wt base seca y libre de cenizas.....	8
Tabla 1. 2. Tipos de pirólisis y sus productos.....	20
Tabla 1. 3. Tipos de pirólisis de acuerdo con su temperatura y velocidad de calentamiento.....	21
Tabla 1. 4. Reacción de pirólisis conforme aumenta la temperatura.....	23
Tabla 3. 1. Distribución de tamaños de partícula de <i>Lonchocarpus xuul</i> (Xu'ul).....	34
Tabla 3. 2. Composición química de <i>Lonchocarpus xuul</i> (Xu'ul).....	35
Tabla 3. 3. Rendimientos de productos de pirolisis a 500 °C, 700 °C, 900 °C y 900°C con adición de O ₂ a 600°C con una rampa de calentamiento 30 °C/ min.....	39
Tabla 3. 4. Rendimientos promedios de productos de pirolisis a 500°C, mallas de distribución de partícula 20-40 y 40-60 con rampa de calentamiento de 30 °C/min.....	40
Tabla 3. 5. Rendimientos de productos de pirolisis a 500°C, mallas de distribución de partícula 40-60 a) y 20-40 b) con rampa de calentamiento de 10 °C/min.....	40
Tabla 3. 4. Análisis Elemental de los residuos carbonosos de pirólisis a distintas temperaturas y poder calorífico calculado con la ecuación de Dulong.....	43

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. 1. Fuentes de biomasa.....	4
Figura 1. 2. Proceso esquemático de generación de energía de la biomasa	5
Figura 1. 3. Clasificación de biomasa de acuerdo con su composición.....	7
Figura 1. 4. Principales componentes de biomasa lignocelulósica.....	8
Figura 1. 5. Estructura química de la molécula de celulosa.....	9
Figura 1. 6. Estructura de hemicelulosa.....	10
Figura 1. 7. Modelo estructural de lignina de madera aserrada.....	11
Figura 1. 8. Clasificación de lignina.....	12
Figura 1. 9. Secuencia de desvolatilización de biomasa lignocelulósicas.....	12
Figura 1. 10. Clasificación de los procesos termoquímicos de conversión de la biomasa.....	16
Figura 1. 11. Productos obtenidos de la gasificación.....	17
Figura 1. 12. Pirólisis de una partícula de biomasa.....	18
Figura 1. 13. Productos de la pirolisis de biomasa.....	19
Figura 1. 14. <i>Lonchocarpus xuul</i> (Xu'ul).....	24
Figura 1. 15. Zonas de crecimiento de <i>Lonchocarpus xuul</i> (Xu'ul).....	25
Figura 3. 1. Madera <i>Lonchocarpus xuul</i> (Xu'ul).....	33
Figura 3. 2. Distintos tamaños de partículas de <i>Lonchocarpus xuul</i> (Xu'ul). a) Malla 20-40, b) Malla 40-60, c) Malla 60-80.....	33
Figura 3. 3. Espectros FT-IR de compuestos extraíbles de <i>Lonchocarpus xuul</i> (Xu'ul) en Benceno-Etanol, Etanol y agua.....	36
Figura 3. 4. Espectros FT-IR de Lignina Klason obtenida de <i>Lonchocarpus xuul</i> (Xu'ul).....	37

Figura 3.5. Análisis termogravimétricos de <i>Lonchocarpus xuul</i> (Xu'ul). a) Termograma TGA. b) Termograma DTGA.....	38
Figura 3. 6. Espectros FT-IR de carbones obtenidos de pirólisis a 500°C, 700°C y 900°C, rampa de calentamiento de 30°C/min.....	41
Figura 3.7. Espectrofotometría RAMAN de carbones de pirólisis a distintas temperaturas de calentamiento: 500, 700 y 900°C.....	42
Figura 3.8. Espectros FT-IR de bioaceites obtenidos de pirólisis a 500°C, 700°C y 900°C, y gasificación a 900°C + aire introducido a los 600°C, rampa de calentamiento de 30°C/min.....	44
Figura 3.9. Monitoreo de pirólisis de <i>Lonchocarpus xuul</i> (Xu'ul) a distintas temperaturas con rampa de calentamiento de 30°C/min. a) 500°C. b) 700°C. c) 900°C. d) 900°C + aire a 600°C.....	45
Figura 3. 3. Monitoreo de pirólisis de <i>Lonchocarpus xuul</i> (Xu'ul) a distintas temperaturas con mallas 20-40 y 40-60, con rampa de calentamiento de 10°C/min. a) y c) 500°C, b) y d) 900°C.....	46

RESUMEN

Este trabajo se elabora en el contexto de estudio de energías renovables, en el cual se analiza la especie *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul), como biomasa leñosa para la producción de energías limpias, aplicando para ello el proceso termoquímico de la pirólisis. Se estudió el efecto de la temperatura, la rampa de calentamiento y el tamaño de partícula sobre el rendimiento de los productos sólidos, líquidos y gaseosos producidos en el proceso de pirólisis. Estos productos se caracterizaron mediante diferentes técnicas.

La composición química de la biomasa leñosa mostró un contenido de extraíbles totales de 37.9%, 30.2% de lignina Klason y un contenido de holocelulosa de 31.9%; la biomasa estudiada muestra un contenido de humedad de alrededor de 10% y de cenizas de 8.73%. La degradación térmica se estudió mediante una balanza termogravimétrica, se inició alrededor de los 250°C donde inicia la degradación de los polisacáridos presentes en la biomasa leñosa, extendiéndose su curva de degradación hasta los 400 °C, después de lo cual se observa la degradación de la lignina.

Las pruebas de pirólisis se efectuaron en un horno tubular usando como reactor un tubo de cuarzo; se usó N₂ para desplazar el aire presente y generar una atmósfera inerte. Se usó un sistema de enfriamiento para recuperar los gases condensables (bioaceite) y un analizador de gases para determinar la composición de los gases no condensable. Se evaluó el efecto de la rampa de calentamiento (10 y 30 °C/min), del tamaño de partícula (malla 20-40 y 40-60) y de la temperatura máxima (500, 700 y 900 °C). Se observó que el tamaño de partícula afecta el rendimiento de bioaceite, así como la velocidad de calentamiento, aunque de manera menos evidente. Siendo la malla 20-40 (.841mm - .420 mm) y una rampa de calentamiento de 10 °C/min las condiciones para el mayor rendimiento de bioaceite.

Los carbones se analizaron mediante espectroscopía Raman, donde se aprecian las dos bandas características de estructuras gráficas del carbón en 1360 cm⁻¹ y 1580 cm⁻¹, con una disminución entre ellas con el incremento en la temperatura de pirólisis, por pérdida de enlaces dobles. En el cálculo de poder calorífico mediante la ecuación de Dulong a partir de los datos de análisis elemental "CHONS", se observó que no existe una gran variación en el rango de temperatura estudiada; sin embargo, el mayor poder calorífico del carbón obtenido de la madera estudiada (24.45 KJ/Kg), se obtiene cuando se usa la mayor temperatura de pirolisis (900°C).

INTRODUCCIÓN.

En el mundo actual, la problemática por la contaminación del medio ambiente ha tomado una relevancia tal que todos los gobiernos del mundo han puesto en sus agendas la necesidad de buscar soluciones concretas a este problema. Principalmente al del aumento del calentamiento global que pareciera ser la principal causa de las últimas catástrofes naturales (terremotos, tsunamis, etc.) que tuvieron graves consecuencias para países enteros. [1]

La generación de energía eléctrica es una de las industrias que más contribuye al aumento del efecto invernadero a través de la emisión constante de gases a la atmósfera, ya que esta industria utiliza principalmente combustibles fósiles como materia prima para producir la energía que luego se transformará en electricidad. Estos combustibles fósiles tienen dos particularidades que hacen que el hombre necesite con urgencia buscar energías alternativas: por un lado, la contaminación que produce su combustión, y por el otro, el hecho de que la energía obtenida de estas fuentes no es renovable [2].

En ese contexto, es necesario llevar a cabo acciones para frenar o disminuir el impacto ambiental que presenta la generación de energía; la eficiencia energética, la sustitución de combustibles con contenido de carbono menor o nulo y el uso de fuentes renovables de energía presenta una alternativa viable ante la problemática. Se ha incrementado la atención a las fuentes de energía renovable (solar, eólica, biomasa, etc.). De estas fuentes la biomasa es más versátil, ya que a partir de ella se puede obtener productos para satisfacer diferentes necesidades energéticas (calor, electricidad y transporte) que requiere la sociedad, a diferencia de las otras fuentes que están especializadas en la producción de un sólo tipo de energía ya sea eléctrica (eólica, hidráulica, celdas solares) o térmica (solar térmica, geotérmica) [3].

Es así como el presente trabajo busca aportar en el estudio de fuentes renovables de energía, un análisis que dé soporte en la factibilidad de usar la biomasa como materia prima en la obtención de energías limpias. Debemos partir por entender a la biomasa como cualquier materia orgánica de origen reciente traes como la producida de las plantas como resultado del proceso de conversión fotosintético, de los residuos generados en el aprovechamiento agroindustrial de las mismas, así como los residuos industriales y urbanos [4]. La biomasa, para fines energéticos, se obtiene a partir de

cultivos energéticos o residuos agrícolas, forestales, de aguas residuales y sólidos residuales urbanos. La energía obtenida de la biomasa tiene carácter de energía renovable, ya que su contenido energético procede de la energía solar fijada por las plantas durante el proceso de fotosíntesis. Al romper los enlaces de los compuestos orgánicos, por combustión directa de biomasa o por combustión de productos obtenidos de ella, mediante transformaciones físicas o químicas se libera energía; por otro lado, se genera dióxido de carbono y agua como productos finales que son usados por la planta en dicho proceso, por lo que se considera que se tiene un proceso de carbono neutro [5, 6]

La biomasa leñosa proporciona energía en forma directa mediante su combustión o mediante su transformación por métodos biológicos o termoquímicos en combustibles sólidos, líquidos y gaseosos. Entre sus ventajas se observa que es más fácil de almacenar que otras energías limpias como la eólica o la solar, sin embargo, debido a que contiene menor energía por unidad de masa que los combustibles fósiles, es muy costoso su traslado; por lo tanto, es necesario que se explote en el lugar donde se origina o cercanos a su generación, por lo adicionalmente se favorece a las economías locales. [7]

En el desarrollo de la mencionada alternativa de producción de energía, los procesos termoquímicos para la conversión de biomasa en energía se vuelven una de las principales opciones. Estos se definen como aquellos procesos en los cuales se encuentran implicadas reacciones químicas irreversibles, a altas temperaturas y en condiciones variables de oxidación. Los procesos termoquímicos se pueden clasificar en tres amplias categorías, dependiendo de que el calentamiento se lleve a cabo con exceso de oxígeno (combustión), en presencia de cantidades limitadas de oxígeno (gasificación) o en ausencia completa del mismo (pirólisis). Los materiales más idóneos para su conversión termoquímica son los de bajo contenido en humedad y alto contenido en lignocelulosa, tales como madera, paja, cáscaras, etc. [8].

Como proceso termoquímico, la pirólisis es una herramienta prometedora, al producir gases ricos en carbono, así como bioaceites (compuestos volátiles condensables), los cuales se pueden utilizar como materia prima para la obtención de biocombustibles o de productos químicos. También se genera un residuo sólido conocido como biocarbón. Este proceso ha sido estudiado para una gran cantidad de residuos agrícolas como una forma de darle un valor agregado a los cultivos, a los residuos de éstos y a las zonas forestales

que pueden planearse para su uso moderado. El Fondo de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), reconoce que “la mejora del uso eficiente de los recursos de la energía de la biomasa – incluidos los residuos agrícolas y las plantaciones de materiales energéticos – ofrece oportunidades de empleo, beneficios ambientales y una mejor infraestructura rural”. Incluso va más allá al considerar que el uso eficiente de estas fuentes de energía ayudarían a alcanzar dos de los objetivos de desarrollo del milenio: “erradicar la pobreza y el hambre, así como garantizar la sostenibilidad del medio ambiente” [9]. Por consiguiente, la biomasa podría ser el vector energético que permitiera el desarrollo de los países y comunidades que se encuentran en un bajo nivel económico, evitando que el aumento del consumo energético asociado a este desarrollo pusiera en peligro el medio ambiente y la seguridad de abastecimiento energético de nuestra sociedad.

La Península de Yucatán se caracteriza por contar con una gran diversidad de plantas, las cuales tienen diversos usos a nivel local tales como el *Lonchocarpus longistylus* (Balché), el cual se considera como un árbol sagrado para los mayas y por medio de la fermentación de su corteza se obtiene la bebida alcohólica “balché” usada en actos rituales; también es usada como ornamental; el *Chrysophyllum cainito* (Caimito), cuya madera dura y pesada es utilizada en construcciones locales, postes, etc. El látex de su corteza se utiliza como sustituto de la cera para embellecer muebles, así como su fruto para preparación de alimentos y dulces, y la almendra de la semilla es utilizada en repostería; del *Guntingia calabura* (Capulín), su madera es utilizada para leña y carbón, sus frutos comestibles al ser dulces y de consumo fresco es usado en mermeladas y jarabes. Las fibras de su corteza son utilizadas para manufacturas de cordeles, ropa y canastas; el *Cocus nucifera* (Cocotero) del cual su madera es usada para la construcción de casas, puentes y granjas. [10]

En este trabajo se contempla la caracterización tanto mediante la determinación de su composición química como sus propiedades térmicas de *Lonchocarpus xuul* (Xu’ul), que es una especie abundante en la zona en donde se lleva a efecto el presente trabajo. Esta especie es usada principalmente como fuente de obtención de leña. Se estudió la pirólisis de esta especie, así como la caracterización de los productos obtenidos de la misma.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 BIOMASA

Biomasa es toda la materia orgánica de origen animal o vegetal, incluyendo los residuos o desechos orgánicos, susceptibles de ser aprovechadas energéticamente. La energía de la biomasa proviene de la energía solar que es usada por las plantas a través del proceso de fotosíntesis. Las fuentes de biomasa son los cultivos energéticos o los residuos agrícolas y agroindustriales, los residuos animales, los de la industria forestal y también los de aguas residuales y sólidos urbanos [11], tal como se aprecia de manera esquemática en la figura 1.1.

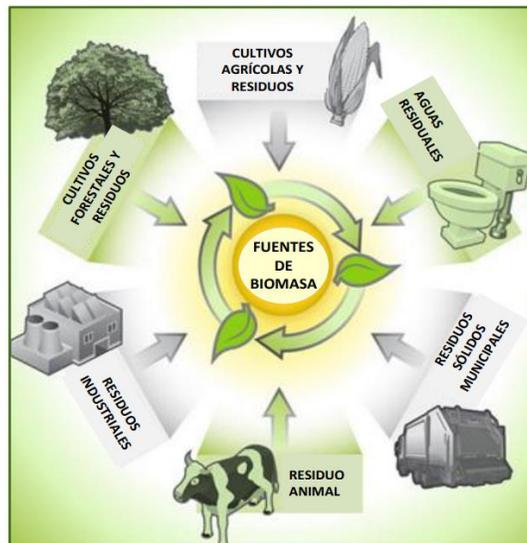


Figura 1. 16. Fuentes de biomasa.

La energía que se obtiene de la biomasa o de los combustibles obtenidos de ella, se denomina bioenergía. Durante procesos de generación de bioenergía se libera dióxido de carbono, con lo que se restituye el que fue absorbido durante el crecimiento de la planta. En principio, el uso de la biomasa para la energía es el proceso inverso de la fotosíntesis por lo que se considera un proceso de carbono neutro. [12]

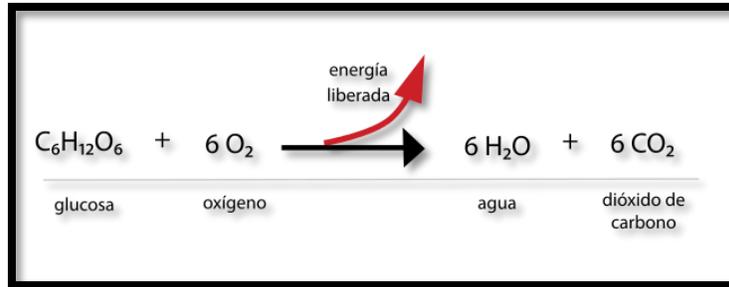


Figura 1. 17. Proceso esquemático de generación de energía de la biomasa.

Este proceso de captación de la energía solar y su acumulación en las plantas y árboles como energía química es un proceso bien conocido. Los carbohidratos, entre los que se encuentra la celulosa, constituyen los productos químicos primarios en el proceso de bioconversión de la energía solar y al formarse aquellos, cada mol de carbono absorbe 112 kcal de energía solar, que es precisamente la que después se recupera, en parte con la combustión de la celulosa o de los combustibles obtenidos a partir de ella (gas, etanol, etc.) [13,14]

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 los 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 lignocelulósicos, los 8.37–10.46 MJ/Kg para los residuos urbanos y finalmente las 42 MJ/Kg para los combustibles líquidos provenientes de cultivos energéticos. Estas características, juntamente 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. 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.

1.1.1 Clasificación de biomasa.

Según su origen la biomasa se puede clasificar como:

- a) 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 las zonas rurales de algunos países.

- b) Biomasa residual. Es la generada por las actividades humanas. Básicamente, es todo tipo de materia no reciclable y que en muchas ocasiones es difícil de eliminar. Ésta a su vez se clasifica en dos categorías:
 - 1. Agrícolas y agroindustriales. Es todo el excedente que no es usado en el consumo o uso humano y que supone su utilización como recurso de energía. Pueden ser usados como combustibles en plantas de proceso eléctrico o ser transformados en biocombustibles.
 - 2. Forestales. 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).

- c) Cultivos energéticos. Son cultivos dedicados exclusivamente a generar plantas de producción de energía. Se diferencian de los cultivos agrícolas, ya que tienen una mayor capacidad para producir mucha más cantidad de biomasa, sobrevivencia a sequías y enfermedades, capacidad de rebote, precocidad de crecimiento y adaptación a terrenos degradados. Pueden ser cultivos tradicionales como semillas oleaginosas, cereales y caña de azúcar o no convencionales como sorgo dulce, pataca, etc. También caen en esta clasificación los cultivos forestales de rápido crecimiento usados para la producción de energía.

Desde el punto de vista energético resulta conveniente dividir la biomasa en dos grandes grupos (Figura 1.3):

- a) Biomasa seca, Aquella que puede obtenerse en forma natural con un contenido 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.

- b) 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. [15]

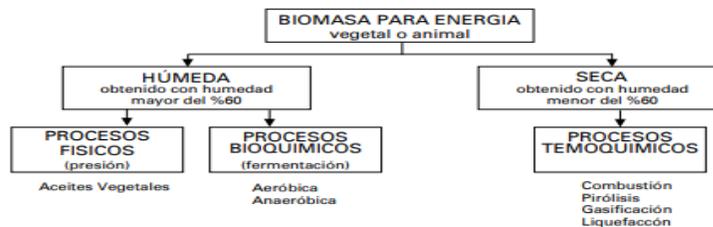


Figura 1. 18. Clasificación de biomasa de acuerdo con su composición.

1.1.2. Componentes de la biomasa.

En la biomasa lignocelulósica, los componentes estructurales como la celulosa, hemicelulosa y lignina están entrelazados formando estructuras muy complejas que le confieren flexibilidad y resistencia estructural al mismo tiempo [16]. Una forma esquemática del ordenamiento y entrelazamiento de estos compuestos y de los principales constituyentes de la biomasa se puede apreciar en la Figura 1.4.

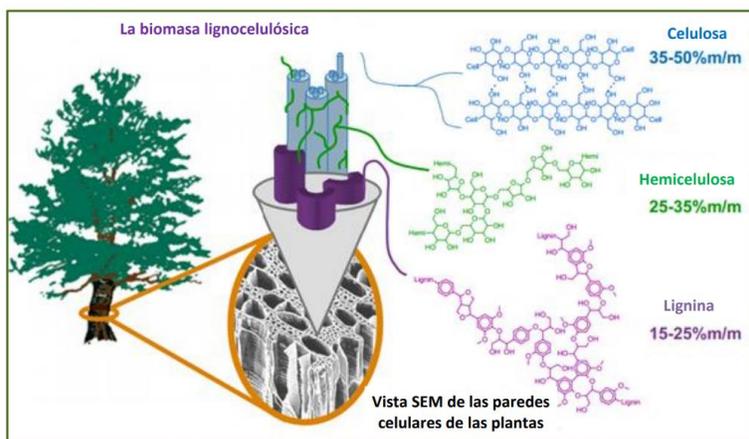


Figura 1. 19. Principales componentes de biomasa lignocelulósica.

La proporción de estos compuestos varía para cada biomasa e influye de forma importante en los productos que es posible obtener de ésta. En la Tabla 1.1 se muestra la composición química típica de algunas biomásas características usadas en la producción de biocombustibles.

Tabla 1. 5. Composición química de diferentes biomásas. (*) % Wt base seca y libre de cenizas. [17]

Biomasa	Celulosa*	Hemicelulosa*	Lignina*
Bagazo de caña	42.7	33.1	24.2
Cascarilla de arroz	43.8	31.6	24.6
Residuos de banano	31.4	35.3	33.3
Residuos de tabaco	44.6	30.2	25.2
Fibra de coco	52.2	28.4	19.4
Madera	42.0	22.0	36.0

Celulosa. Es el principal componente de las biomasa lignocelulósico (p.e. madera, bagazos, raquis, hojas, cuescos, entre otros). Es considerado el compuesto orgánico más abundante en la naturaleza y constituye una fuente de glucosa prácticamente inagotable que se renueva de forma continua mediante la fotosíntesis. Los científicos han

desarrollado mucha investigación para aprovecharlo en la obtención de glucosa y su conversión en alcohol. Comercialmente, este polisacárido se obtiene de la madera y del algodón, siendo esta última la fuente más pura. [18]

La celulosa normalmente contiene entre 200-7000 unidades de monómero β -glucosa, las cuales están ligadas a través de enlaces β -1,4-O-glucosídico formando estructuras plano-helicoidales como se ilustra en la figura 1.5.

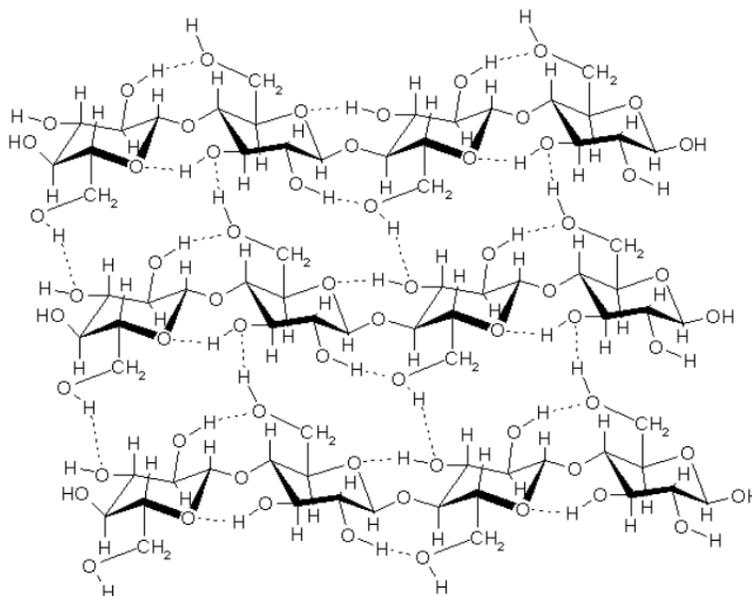


Figura 1. 20. Estructura química de la molécula de celulosa.

Su peso molecular llega a ser hasta de varios millones, y su alta resistencia mecánica y química se debe a que sus cadenas paralelas se alinean sobre un eje longitudinal y establecen un gran número de puentes de hidrógeno intermoleculares, lo que da origen a microfibrillas altamente estructuradas. Tiene zonas cristalinas y amorfas: las primeras se producen cuando las moléculas se enlazan con un alto grado de ordenación, mientras que en las segundas no existe este orden. A pesar de tener muchos hidroxilos libres es muy poco soluble en agua, debido a que estos grupos no se hidratan por estar actuando entre sí. Durante la pirólisis, los enlaces de las cadenas poliméricas se rompen dando lugar a nuevos compuestos con menor grado de polimerización, además de gases ligeros cuya estructura es más pequeña que la del monómero de glucosa.

Hemicelulosa. Biopolímero normalmente conformado por monómeros de D-pentosas que están enlazados formando estructuras ramificadas [19] como se puede apreciar en la figura 1.6.

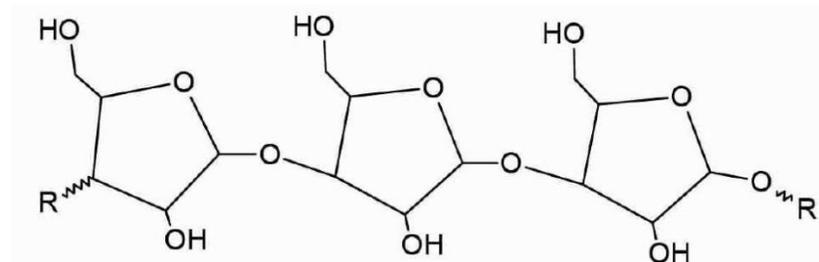


Figura 1. 21. Estructura de hemicelulosa.

La hemicelulosa es soluble en álcalis diluidos y consiste en estructuras ramificadas, las cuales varían considerablemente entre las diferentes especies de biomasa maderosas y herbáceas. Muchas de ellas tienen como fórmula general $(C_6H_8O_4)_n$. Su estabilidad térmica es más baja que la celulosa, iniciando alrededor de los $270^\circ C$. [20] Normalmente el grado de polimerización de la hemicelulosa consta de 100 unidades de D-pentosas. Tanto la celulosa, como la hemicelulosa están constituidos por monómeros cíclicos saturados con alto contenido de oxígeno, en los cuales es fácil distinguir la secuencia de repetición de los monómeros, por lo cual de alguna manera es posible establecer su estructura química, a diferencia de la lignina que posee una estructura tridimensional sin ninguna secuencia clara en la repetición de los monómeros.

Lignina. Es el compuesto más heterogéneo que contiene la biomasa lignocelulósica, están presentes en las paredes celulares, especialmente en especies leñosas y generalmente están ligadas a fibras adyacentes de celulosa para formar un complejo estructural. Es un polímero amorfo y entrecruzado, esto es, no presenta regularidad en su estructura y la composición de la lignina varían dependiendo de su origen y el método de extracción o aislamiento utilizado. La relación C/H es mayor en la lignina, razón por la cual su aporte energético es mayor en comparación con los otros constituyentes de la biomasa lignocelulósica. Las ligninas no poseen una estructura química definida, en lugar de ello están conformadas por estructuras poliméricas fenólicas entrecruzada, por lo que aportan rigidez y resistencia a las paredes celulares

de los vegetales. En la figura 1.7 se presenta una de las estructuras químicas propuestas para la lignina.[20]

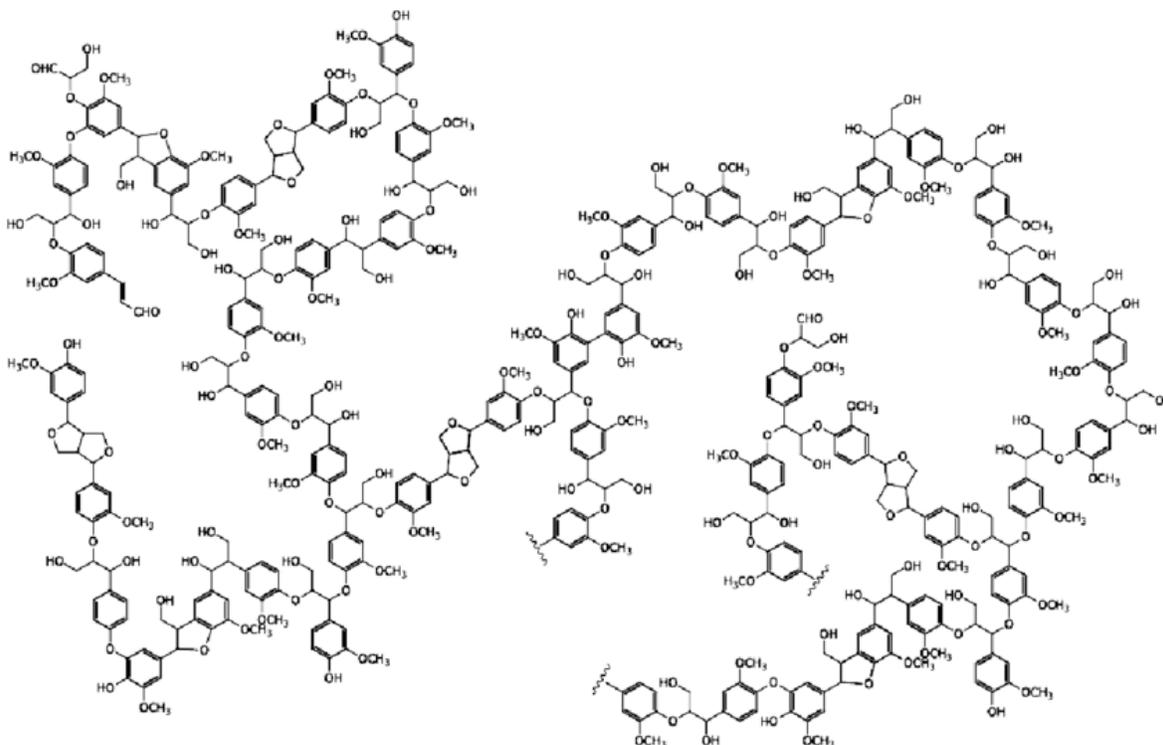


Figura 1. 22. Modelo estructural de lignina de madera aserrada. [20]

La lignina es resistente a la conversión por sistemas microbianos y por muchos agentes químicos. El complejo puede ser descompuesto y la fracción de lignina separada por tratamiento con ácido sulfúrico fuerte, en el cual la lignina es insoluble. El contenido de lignina, en base seca, en maderas está entre el 20%-40% y desde el 10%- 40% en varias especies herbáceas. La degradación térmica de la lignina inicia alrededor de los 390°C y toma lugar en amplio rango de temperatura, debido a las diferentes estructuras químicas presentes en la lignina. La lignina es clasificada en tres grupos diferentes con base a su estructura de las unidades que la conforman: lignina C, representativa de maderas suaves; lignina H y lignina O, se encuentran en maderas duras, como se aprecia en la figura 1.8.

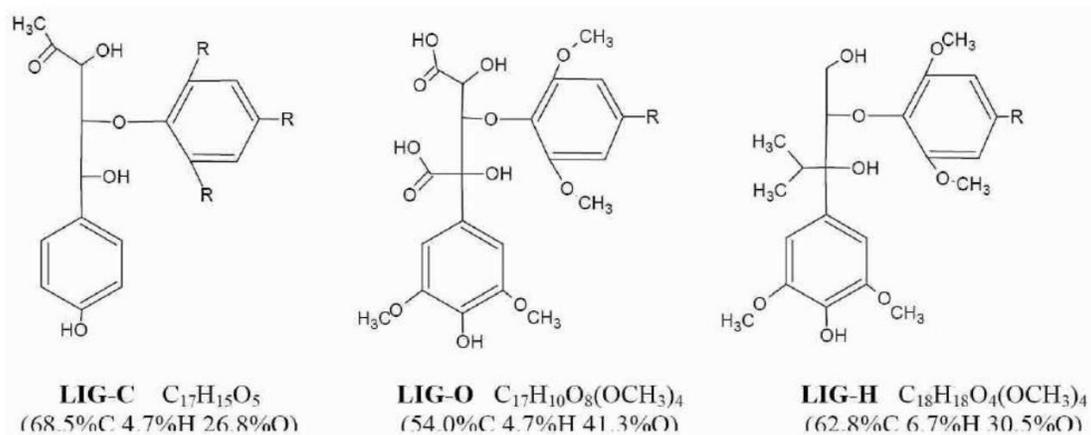


Figura 1. 23. Clasificación de lignina. [21]

La diferencia estructural de los compuestos que conforman la biomasa lignocelulósica, permite explicar su diferente comportamiento durante su conversión por métodos biológicos o termoquímicos para la generación de bioenergía. Así, por ejemplo, se ha especulado que durante la pirólisis cada componente (celulosa, hemicelulosa, lignina) tienen un comportamiento térmico diferente y posiblemente algunos de ellos empiecen a desvolatilizar primero que los otros (mecanismos de desvolatilización en serie) y muy posiblemente se pueda indagar sobre la procedencia de los compuestos del bioaceite según la historia térmica de cada uno de ellos como se muestra en la figura 1.9

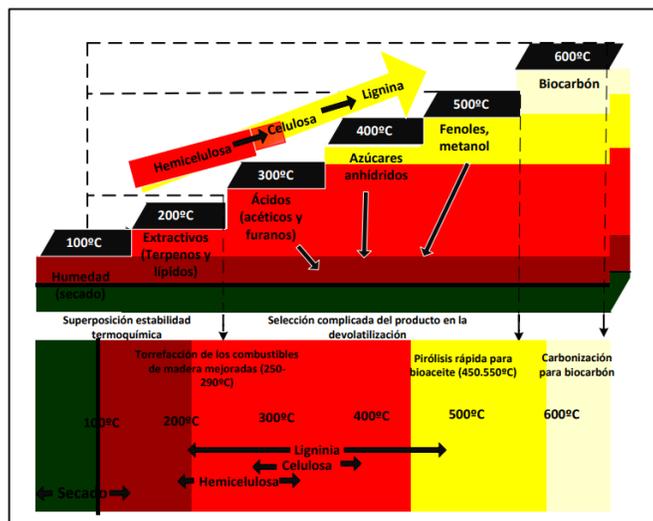


Figura 1. 24. Secuencia de desvolatilización de biomasa lignocelulósica.

1.1.3. Uso de la biomasa para generación de bioenergía.

La biomasa lignocelulósica provee una fuente de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, que se pueden utilizar para la generación simultánea de electricidad y energía térmica, que son las dos mejores formas de aprovecharla. También se puede utilizar para generar energía a través del biogás o de los biocarburantes, un tipo de combustible que podemos utilizar en cualquier vehículo a motor que esté actualmente en el mercado. También se puede utilizar el biocombustible en cualquier motor de combustión térmica.

Las plantas generadoras de energía eléctrica son uno de los usos más beneficiosos de la biomasa lignocelulósica, ya que se trata de una forma de energía que no provoca el efecto invernadero ni perjudica en ningún caso al medio natural. Para generar la electricidad, se utiliza diferentes tipos de biomasa lignocelulósica (materiales leñosos en forma de leña o pellets, huesos de oliva, restos agrícolas o forestales), que se quema en una caldera. Durante la combustión de la biomasa, el agua que circula por las tuberías de las paredes de la caldera se calienta y en su propio interior se genera un vapor sobrecalentado. El vapor mueve una turbina que, conectada a un generador eléctrico, produce la electricidad para transformarla a una electricidad con una tensión superior que se incorpora a la red general.

En los hogares tiene aplicaciones en la energía térmica, donde el calor de la combustión de la biomasa puede utilizarse para generar calor en el hogar o para cocinar en las estufas y calderas de biomasa las cuales funcionan prácticamente igual que las de gas natural. Es bastante habitual utilizar la biomasa para las calefacciones de suelo radiante. Las cenizas producidas en las calderas por la quema de los biomasa lignocelulósica también pueden utilizarse como abono de plantas o jardines. Un último uso que podemos considerar doméstico es el del biocombustible, del que ya hemos hablado, ya que todas las gasolineras lo ofrecen. Debido a esto, proporcionan una opción muy efectiva y económica a sus usuarios.

Como podemos observar, la utilización de energía de biomasa es beneficiosa tanto para el medio ambiente como para el bolsillo de quienes la utilizan, ya que supone una alternativa mucho más económica a otras formas de energía más tradicionales y contaminantes. [22, 23]

1.1.4. Ventajas del uso de biomasa.

La biomasa podría considerarse una alternativa interesante para su utilización como fuente de energía y para la generación de productos sustitutos obtenidos por vía petroquímica, ya que es una forma renovable de energía, es la única que aporta un balance de dióxido de carbono positivo, además de que sus combustibles generados tienen una gran variedad de aplicaciones. Resulta una fuente de energía renovable más barata, segura y eficiente, con menos emisiones y que contribuye al mantenimiento de los bosques o al reciclaje de residuos agrícolas o agroindustriales.[24]

Entre las principales ventajas de su uso se encuentran: [25]

1. Convertir un residuo en un recurso: el correcto tratamiento de la biomasa supone un aumento del reciclaje y una disminución de los residuos No hay limitaciones geográficas ni climáticas para su aprovechamiento.
2. Los residuos que se generan en el proceso de combustión son residuos limpios, ya que las cenizas generadas se pueden utilizar posteriormente como abono.
3. Fomenta las actividades agrícolas locales.
4. La energía de biomasa no contribuye al cambio climático: su balance en emisiones de CO₂ es neutro. Al quemar la biomasa para obtener energía se libera CO₂ a la atmósfera, pero durante el crecimiento de la materia orgánica vegetal se absorbe CO₂. De esta forma el ciclo se cierra y el nivel de emisión de CO₂ en la atmósfera se mantiene constante.
5. Al emplear la biomasa como combustible se eliminan residuos, desechos, aguas residuales y purines que son fuente de contaminación del subsuelo y de las aguas subterráneas.
6. En su proceso de combustión genera cantidades insignificantes de azufre (cantidades menores al 1%) y cenizas por lo que no provoca el fenómeno de la lluvia ácida, y además permitirá la fabricación de productos que resulten biodegradables.
7. Desde el punto de vista agrícola, no sólo se minimiza el riesgo de incendio, sino que también se reducen las plagas de insectos, se aprovechan los residuos sin necesidad de quemarlos sobre el propio terreno y se realiza un mejor aprovechamiento de las tierras.

8. Representa un ahorro y un beneficio económico, ya que su precio es menor en comparación con los combustibles de residuos fósiles.
9. Las principales ventajas económicas de la biomasa son sus costes competitivos y que contribuye a la generación de empleo, como cualquier sector en auge. Para la biomasa sólida, en particular, hay un gran potencial de empleo en el cuidado y recogida de la biomasa, manipulación y transporte, y operaciones en plantas. También se genera empleo para fabricantes de equipos y plantillas de mantenimiento.
10. El aprovechamiento energético de la biomasa tiene como ventaja social que contribuye al desarrollo rural y a que se reduzcan las desigualdades entre regiones. Y es que ayuda al tejido industrial y a la mano de obra en el entorno rural.
11. El desarrollo de este recurso favorece de esta manera que disminuyan el abandono del mundo rural y los desequilibrios de este frente al urbano. Y por supuesto, contribuye al desarrollo sostenible. [26]

1.2. PROCEDIMIENTOS DE CONVERSIÓN DE BIOMASA.

La biomasa puede transformarse en productos de mayor valor agregado, un concepto que en la actualidad suele llamarse “valorización de biomasa”, mediante transformaciones químicas de mayor o menor grado de complejidad, así como la producción de energía. Dichos procesos de conversión son dependientes de los materiales de partida, pudiéndose dividir en cuatro grandes grupos: biomasa sólida (madera y paja), biomasa húmeda (desechos orgánicos y domiciliarios), plantas de almidón y azúcar (cereales y remolacha) y cultivos de oleaginosas (p.e. soja). La biomasa sólida puede convertirse en fuentes de energía a través de los procesos termoquímicos tales como la combustión, gasificación, pirólisis; mediante procesos biológicos a través de la hidrólisis y fermentación de los azúcares obtenidos del almidón, la celulosa y hemicelulosa; mediante un proceso de digestión anaeróbica de la biomasa húmeda; las plantas ricas en azúcares son transformadas mediante procesos fermentación, mientras que los cultivos de oleaginosas por procesos de extracción de aceites y posterior transesterificación. [27]

Los procesos termoquímicos de conversión de biomasa en energía se definen como aquellos en los cuales se encuentran implicadas reacciones químicas irreversibles, a altas temperaturas y en condiciones variables de oxidación. Los procesos termoquímicos se pueden clasificar según la presencia o ausencia de oxígeno y según los productos

buscados. Estos procesos, requieren de una materia prima con menor contenido de humedad (<20%). Sin embargo, 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. Existen tres grandes grupos de interés como lo son la combustión, la gasificación y la pirólisis como se muestra en la figura 1.10. [28]

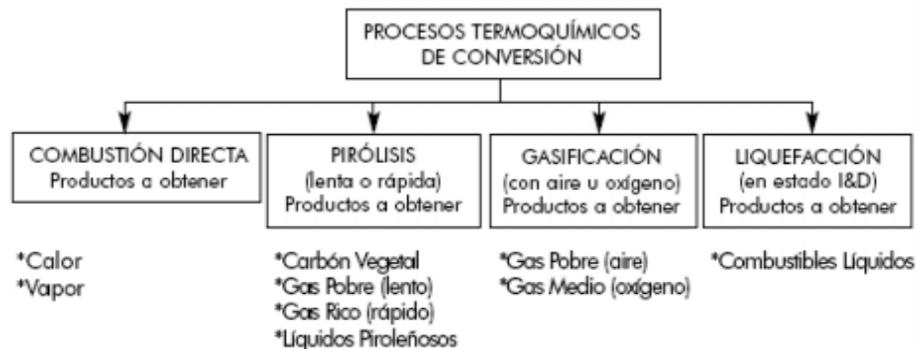


Figura 1. 25. Clasificación de los procesos termoquímicos de conversión de la biomasa.

1.2.1. Combustión.

La combustión es el proceso por medio del cual la biomasa o sus biocombustibles son oxidados hasta dióxido de carbono (CO₂) y agua. Esta oxidación ocurre a altas temperaturas, utilizando normalmente el contenido de oxígeno en el aire como agente oxidante e involucra una etapa instantánea inicial de pirólisis y otra de gasificación de la biomasa previa a la combustión. La energía química almacenada en la biomasa es convertida en calor o en trabajo mecánico o en energía eléctrica. Al iniciar el proceso de combustión directo de biomasa, se observa un gran desprendimiento de vapor de agua y materiales volátiles, lo que indica que para tener condiciones adecuadas de combustión es necesario un exceso de aire que favorezca la transformación energética a una velocidad tal que lleve los procesos de secado, desvolatilización y gasificación a condiciones instantáneas. Por lo tanto, la combustión en condiciones reales emplea una cantidad de aire mayor del necesario para realizar una oxidación total del combustible. Sin embargo, debe prestarse particular atención a que una masa dada de combustible, el desprendimiento térmico es independiente de la cantidad de aire admitido, siempre, que

se trate de una combustión completa. La temperatura máxima se obtendrá, con el mínimo de exceso de aire. [28]

1.2.2. Gasificación.

En la gasificación se busca obtener un gas combustible, los cuales posteriormente liberarán energía en forma de calor. La cantidad de oxígeno adicionado es menor a la cantidad estequiométrica. Según los productos buscados se emplean diferentes agentes gasificantes, entre los que se tienen aire, oxígeno, hidrógeno, dióxido de carbono o vapor de agua (Figura 1.11). Entre los productos obtenidos se tienen principalmente monóxido de carbono, hidrógeno y metano, en diferentes proporciones dependiendo de las condiciones del proceso y del agente gasificante empleado. En un proceso de gasificación se requieren etapas iniciales de secado y calentamiento de la biomasa, en los cuales se adiciona calor al proceso. Este calor se puede adicionar en forma directa (combustión) o indirecta (transferencia de calor). El gas que se produce en la gasificación se le llama “gas pobre”, ya que posee un bajo contenido calórico en relación con el gas natural. El gas obtenido puede quemarse luego en un quemador para obtener energía térmica, en una caldera para producir vapor, o bien ser enfriado y acondicionado para su uso en un motor de combustión interna que produzca, a su vez, energía mecánica. [29]

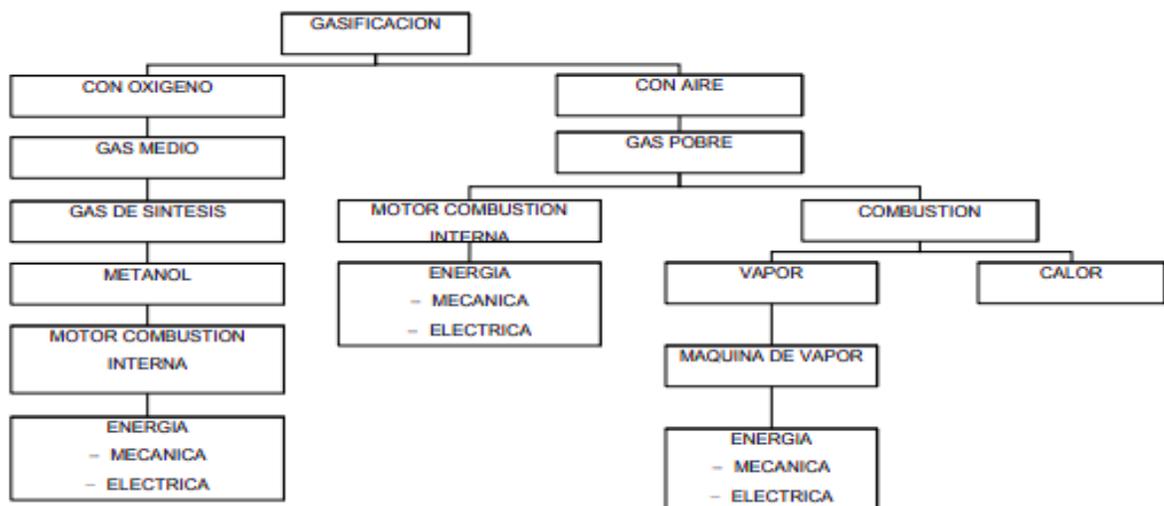


Figura 1. 26. Productos obtenidos de la gasificación.

1.2.3. Pirólisis.

La pirólisis es la descomposición térmica de un sólido carbonoso en ausencia de agentes oxidantes, excepto en los casos en los que se permite una combustión parcial para proveer la energía térmica requerida en el proceso, resultando en la producción de gases no condensables, un líquido (bioaceite o alquitrán) y un carbonizado. Estos productos son el resultado de la descomposición de las grandes moléculas de los componentes de la biomasa y de las reacciones secundarias ente los gases no condensables y el carbonizado. [30]

Durante el calentamiento de la partícula, la temperatura se incrementa, dando lugar primero a la evaporación de la humedad (etapa de secado) y luego a la liberación progresiva de volátiles (primera etapa de pirólisis). Los principales compuestos volátiles se producen a partir de la ruptura térmica de los enlaces químicos de los componentes individuales de la biomasa, celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos, cada uno de los cuales tiene sus propias características cinéticas. [31]

Estos compuestos liberados, comprenden las especies de gases ligeros (H_2 , CO_2 , CO , CH_4) y condensables (varios compuestos orgánicos y agua) produciendo un sólido no volátil rico en carbono llamado biocarbón, el cual contiene el material mineral presente en el combustible. En la figura 1.12 se pueden observar los principales mecanismos de calentamiento, de descomposición y los productos del proceso de pirólisis de una partícula de biomasa.

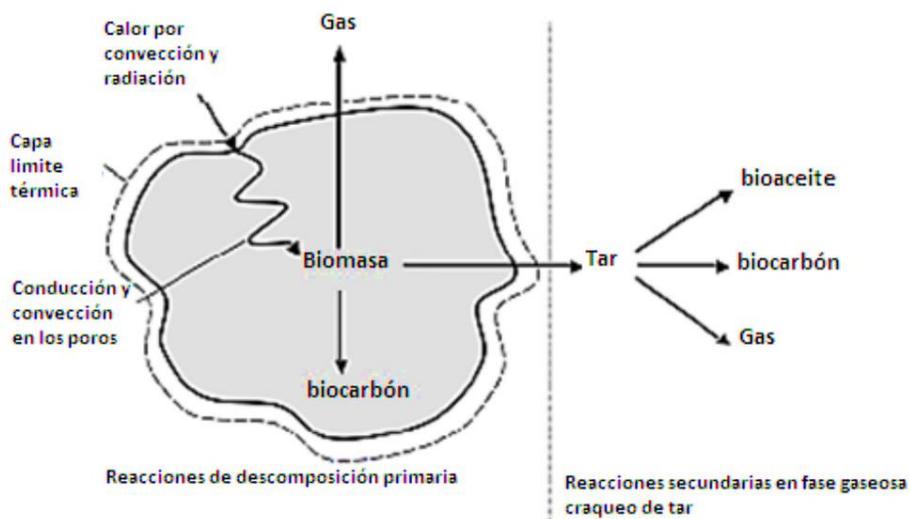


Figura 1. 27. Pirólisis de una partícula de biomasa.

Los productos principales de la pirólisis son los siguientes (Figura 1.13): [32]

- Gases: Compuestos principalmente de CO (Monóxido de Carbono), CO₂ (Dióxido de carbono), CH₄ (Metano), C₂H₆ (Etano) 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.

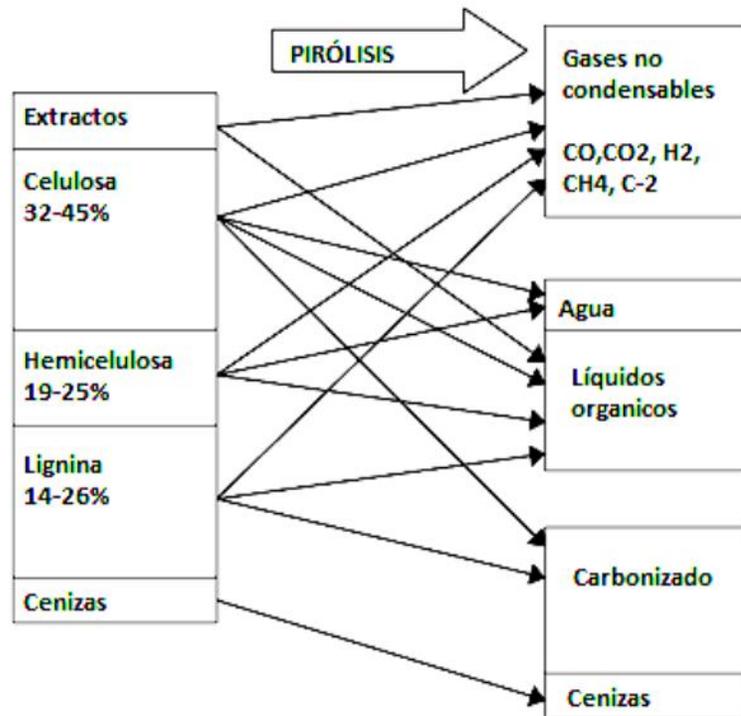


Figura 1. 28. Productos de la pirolisis de biomasa. [33]

1.2.3.1 Tipos de pirólisis.

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

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

Pirólisis rápida: es el proceso por el cual el material se calienta rápidamente en ausencia de oxígeno y a temperaturas altas (650°C). Se utiliza sobre todo para la producción de bioaceites ya que los rendimientos en peso de esta fracción son muy superiores a los que se obtienen en la pirólisis convencional. La velocidad de calentamiento elevada junto con un enfriamiento rápido provoca que la condensación de la fracción líquida se produzca sin que se lleven a cabo las reacciones de craqueo de los compuestos de elevado peso molecular, que pasan a formar parte de los gases no condensados.

Flash pirólisis o pirólisis ultrarrápida: cuando la temperatura del proceso es más elevada (1000 °C) y los tiempos de residencias son aún más cortos, la pirólisis se denomina ultrarrápida. En este caso, el mayor rendimiento corresponde a los gases. Sin embargo, la pirolisis flash es una vía prometedora en lo que respecta a la producción de bioaceites. La conversión de la biomasa en aceite crudo puede tener un rendimiento de hasta el 70 %. Los aceites pueden ser usados en turbinas y motores, aunque existen problemas en su uso debido a las propiedades fisicoquímicas intrínsecas de los aceites; una baja estabilidad térmica, corrosividad y bajo poder calorífico. En los procesos de flash pirólisis, las condiciones de operación se pueden variar, para favorecer la producción de gas (flash-gas) o de líquidos (flash-líquidos).

La tabla 1.2 compara los rendimientos típicos de las fracciones obtenidas en los diferentes tipos de pirólisis. [34]

Tabla 1. 6. Tipos de pirólisis y sus productos.

Proceso	Rendimientos		
	Líquidos	Cenizas	Gas
Pirólisis rápida	75	12	13
Pirólisis convencional	50	20	30
Carbonización	30	35	35
Gasificación	5	10	85

Si la pirólisis se realiza a altas temperaturas algunos de los volátiles liberados dentro de la partícula pueden participar en una variedad de reacciones secundarias. El carbón resultante de la etapa de pirólisis principal también puede estar activo durante las reacciones secundarias de conversión de los vapores orgánicos en gases ligeros (reacciones de craqueo). Según la temperatura y la velocidad de calentamiento, variables comúnmente usadas para caracterizar este proceso y las cuales son difíciles de definir, la pirólisis se subdivide en pirólisis lenta o convencional, pirólisis rápida, carbonización y torrefacción las cuales se ilustra en la tabla 1.3.

Tabla 1. 7. Tipos de pirólisis de acuerdo con su temperatura y velocidad de calentamiento.

Tipo	Condiciones	Líquido	Sólido	Gas
Rápida	Temperatura del reactor 500°C Tasas de calentamiento altas > 1000°C/s Tiempos de residencia cortos ~1 s	75%	12%	13%
Intermedia	Temperatura del reactor 400-500°C Tasas de calentamiento de 1 - 1000°C/s Tiempos de residencia cortos ~1-10 s	50%	25%	25%
Torrefacción	Temperatura del reactor ~ 290°C Tasas de calentamiento de 1°C/s Tiempos de residencia ~30 min	0-5%	77%	23%
Carbonización	Temperatura del reactor 400-500°C Tasas de calentamiento de 1°C/s Tiempos de residencia largos, horas – días	30%	35%	35%

La producción de líquido se ve favorecida cuando el proceso de pirólisis se lleva a cabo con velocidades de calentamiento altas, lo cual exige mecanismos de transferencia de calor efectivos, que son beneficiados por tamaños de partículas pequeños, lo cual ayuda a lograr altas velocidades de transferencia de energía hacia la partícula y disminución de

la probabilidad de reacciones secundarias gas-sólido que tienden a la formación de gases no condensables.

1.2.3.2. Etapas del proceso de pirólisis.

El proceso consta de 3 etapas claramente diferenciadas:

1. En esta primera etapa se produce una descomposición lenta con pérdida de humedad, producción de óxidos de carbono, hidrógeno y metano. Esto es consecuencia de la ruptura de enlaces debido a alta temperatura a la que se lleva el proceso y consecuencia también de la liberación de gases retenidos en el carbón.
2. Esta segunda etapa se conoce como descomposición térmica activa. La temperatura aumenta y se produce una fragmentación más profunda de la molécula de carbón con la formación de hidrocarburos condensables y alquitranes, emisiones de CO y CO₂. Esta etapa comienza alrededor de los 360 °C y finaliza cuando se han alcanzado temperaturas alrededor de los 560 °C aproximadamente,
3. La última etapa, que transcurre a temperaturas superiores a los 600 °C, se caracteriza por la eliminación gradual de hidrógeno y otros heteroátomos. [35]

1.2.3.3. Factores que influyen en la pirólisis.

Durante el proceso, la cantidad de componentes tanto gaseosos como líquidos puede variar desde un 25 a un 70% en peso aproximadamente. Esta cantidad depende de una serie de factores y variables que se mencionan a continuación:

Temperatura y velocidad de calentamiento: El carbón sufre una gran variedad de cambios tanto físicos como químicos cuando se incrementa la temperatura desde el ambiente hasta el final de la última fase, 1000 °C aproximadamente. Si la temperatura de reacción es demasiado baja, las reacciones de descomposición no se producirán con la extensión debida y la obtención de gases y alquitranes será incompleta y, por tanto, el rendimiento en estos productos será bajo. A temperaturas de reacción altas, se producirán rupturas térmicas de los alquitranes y será por tanto pequeño el rendimiento en líquidos.

Así pues, existe una temperatura idónea a la cual se produce el máximo rendimiento. A continuación, la tabla 1.4 muestra los cambios y reacciones que se llevan a cabo según rangos de temperatura.

Tabla 1. 8. Reacción de pirólisis conforme aumenta la temperatura [36].

Temperatura	Cambios
100 °C	Se libera el agua fisisorbida
100 – 250 °C	Descarboxilación térmica de carbones de bajo rango
200 – 400 °C	Pérdida de especies de bajo peso molecular
375 – 700 °C	Destrucción térmica de la estructura del carbón. Formación de metano y otros alcanos, aromáticos y compuestos con nitrógeno.
1000 °C	La pirólisis se completa.

Tipo de reactor: su importancia se basa en aspectos claves como los tiempos de residencia y la transferencia de calor, influyendo en los mecanismos que pueden controlar la velocidad de pirólisis. En reactores de lecho fijo, la etapa controlante de la velocidad es la transferencia de calor. Esto supone una limitación en la velocidad de calentamiento y un tiempo de residencia elevado. Los reactores de lecho fluidizado se adaptan mejor a los procesos continuos. En ellos la transferencia de calor a las partículas de carbón es muy rápida y pueden alcanzarse altas velocidades de calentamiento.

Presión: la pirólisis en atmósfera inerte a presión reducida aumenta el rendimiento en alquitranes.

Tamaño de la partícula: influye sobre los mecanismos de transferencia de calor. A mayor tamaño de la partícula, menor velocidad de reacción y menor rendimiento en gases y líquidos.

Otros: presencia de materiales inorgánicos y reacciones secundarias. [36,37]

1.3 LONCHOCARPUS XUUL (XU'UL)

Pertenece a la Familia: Leguminosae, sus nombres comunes son: Palo gusano (español); k'an xu'ul (maya). Su distribución en México es en los estados de Chiapas, Quintana Roo y la Península de Yucatán. Su uso regularmente es maderable.



Figura 1. 29. *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul).

1.3.1 Características anatómicas de la madera.

Es una planta arbórea de selva baja caducifolia, mediana subcaducifolia subperennifolia, endémica, siendo así un árbol mediano a grande. Con corteza fisurada. Hojas imparipinadas, alternas conspicuas y regularmente espaciadas a lo largo de las ramas, foliolos grandes pulvinados, oblongo-obovados a obovados, base aguda, ápice agudo o acuminado, nervios secundarios amarillos, paralelos muy llamativos en el haz y en el envés. Flores morado pálidas, grandes, agrupadas en racimos axilares, a menudo florecen cuando el árbol no tiene hojas. Fruto vaina plana, estrechada en ambos extremos, pajiza, conspicuamente engrosada en el margen superior con 1 a 3 semillas. [38]

La madera si bien presenta un tiempo de almacenamiento prolongado, su color oscuro nos dicta los motivos por los que su uso es en gran parte maderable, ya que son en su mayoría las maderas de color oscuro las más resistentes y densas. Demuestra olor y sabor característicos; su brillo es bajo y de gruesa textura. Las zonas de crecimiento dentro de la península de Yucatán se muestran en la figura 1.15.

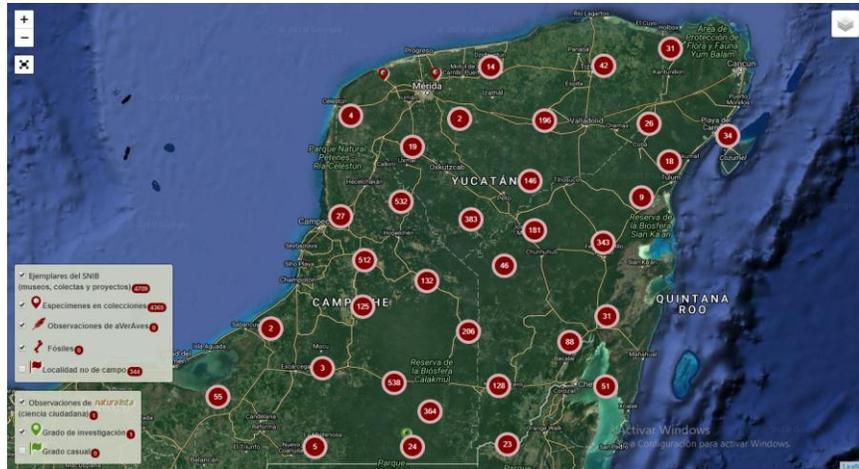


Figura 1. 30. Zonas de crecimiento de *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul). Fuente CONABIO.

1.3.2. Usos.

Generalmente tiene usos maderables, así como para la construcción, para mangos de herramientas, de igual forma tiene usos melíferos (para la producción de néctares) y como planta forrajera. [39]

HIPÓTESIS

La biomasa es una fuente renovable de energía y su uso no contribuye a acelerar el calentamiento global; de hecho, permite reducir los niveles de CO₂ ya que el carbono que se genera durante su conversión a bioenergía es el bióxido de carbono usado por las plantas durante su crecimiento. Su combustión produce menos ceniza que la de carbón mineral y puede usarse como insumo orgánico en los suelos. La conversión de los residuos forestales, agrícolas y urbanos para la generación de energía reduce significativamente los problemas que trae el manejo de estos desechos.

Como tal, es un recurso local que no está sujeto a las funciones de precios de la energía, provocadas por las variaciones en el mercado internacional de las importaciones de combustibles. En países en desarrollo, su uso reduciría la presión económica que impone la importancia de los derivados del petróleo.

El uso de los recursos de biomasa de las localidades puede incentivar las economías rurales, creando más opciones de trabajo y reduciendo las presiones económicas sobre la producción agropecuaria y forestal. Las plantaciones energéticas pueden reducir la contaminación del agua y la erosión de los suelos; así como favorecer el mantenimiento de la biodiversidad.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

Caracterizar los productos obtenidos en el proceso de pirólisis de la biomasa leñosa de la especie *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul) para evaluar su rendimiento como posible biomasa de producción de energía.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Seleccionar y preparar la biomasa leñosa de la especie *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul)
- Caracterizar la madera para determinar su composición química y sus propiedades térmicas.
- Evaluar los rendimientos de la madera en el proceso termoquímico pirólisis
- Caracterizar los productos obtenidos en la pirólisis de la especie *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul).

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1 COLECTA DE BIOMASA.

El material utilizado fue la madera de la especie *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul) que tiene usos maderables en la Península de Yucatán. Fue recolectada con anterioridad por estudiantes de maestría en el parque científico de Yucatán, ubicado en la Sierra Papacal, la cual es una comisaría del municipio de Mérida en el estado de Yucatán al norte de dicha ciudad, donde su extracción está controlada. Se colectaron ramas de 70 cm de longitud y 4 cm de diámetro. 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 separaron por tamaños en un tamizador TYLER modelo R-30050, con sus respectivos tamices, para obtener la fracción según las mallas 20-40 y 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 a 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, barridos de 4000 a 400 cm^{-1} , resolución 4 cm^{-1} , en modo transmisión con soporte de KBr, en pastillas elaboradas con 120 mg de este. 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 la madera, 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 N_2 (0.3 L/min). Se utilizó un tubo de cuarzo, nitrógeno (N_2) como gas acarreador y un sistema de refrigeración para la obtención de los compuestos condensables. Se realizó la pirolisis a 500, 700 y 900°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 PIROLISIS.

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 del mismo 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. 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. La generación de gases, 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.

La madera de *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul) chipeada se recuperó forma de astillas y chips (Figura 3.1), mientras que una vez molida se observa una distribución de tamaño de partícula como se aprecia en la figura 3.2 y en la Tabla 3.1. El 50% de las partículas se retuvo en las mallas de tamaño 20-40 y 40-60 que corresponden a diámetros de 841 a 400 micrones y de 400 a 250 micrones, respectivamente.



Figura 3. 4. Madera *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul).

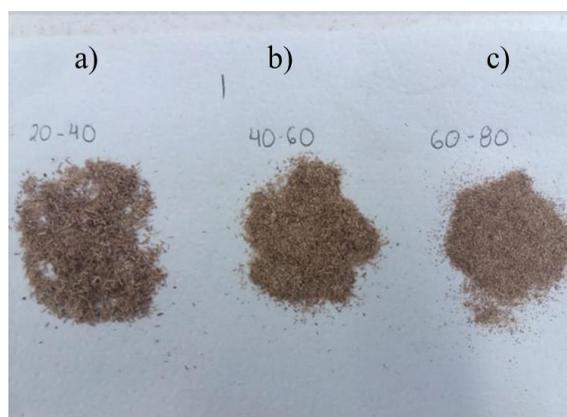


Figura 3. 5. Distintos tamaños de partículas de *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul). a) Malla 20-40, b) Malla 40-60, c) Malla 60-80.

Tabla 3. 5. Distribución de tamaños de partícula de *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul).

Tamaño de malla	Peso (gr.)	Porcentaje (%)
Tapa-10	0	0
10 a 20	1.2	0.42
20 a 40	74.6	25.87
40 a 60	71.8	24.90
60 a 80	54	18.72
80 a 100	17.4	6.03
100 a Fondo	69.4	24.06
Total	288.4	100

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

En la Tabla 3.2 se muestra la composición química de la especie *L. xuul*. Se observa que la leña presenta un 10.1% de humedad, ya que se trabajó con madera previamente secada a temperatura ambiente; con un contenido de cenizas del 8.7. Los extraíbles totales representa el 31.6% de la leña seca; mientras que la lignina y la holocelulosa representan el 19.1 y 49.3 %, respectivamente. En comparación con otras especies leñosas provenientes de la selva baja (33), la leña de *L. xuul* tiene el mayor porcentaje de compuestos extraíbles totales, así como de cenizas y humedad; por el contrario, es la especie que tiene un menor porcentaje de Lignina. Los compuestos extraíbles con Benceno-Etanol, Etanol y agua son responsables del color y olores de las plantas y son compuestos intermedios de los metabolitos estructurales 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. 6. Composición química de *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul)

Método Tappi	Variable	(%)	
T-204 cm-07	Extraíbles	Benceno-Etanol	11.99
T-204 cm-07		Etanol	3.11
T-207 cm-99		Agua	16.51
	Extraíbles totales	31.61	
T-222 os-74	Lignina Klason	19.14	
	Holocelulosa	49.25	
T-264 cm-97	Humedad	10.07	
T-211	Cenizas	8.73	

3.3 CARACTERIZACIÓN DE EXTRAÍBLES Y LIGNINA KLASON POR FTIR

En la figura 3.3 se muestran los espectros de FTIR de los extraíbles con benceno-etanol (BE-ET), etanol (ET) y agua respectivamente. Se puede observar que los espectros de extraíbles con etanol y agua son similares entre sí, variando principalmente en la intensidad de los picos de absorción. Se aprecia un primer pico ancho con máximo a los 3400 cm^{-1} , el cual se atribuye a estiramiento de los grupos -OH y su anchura se debe a la presencia de puentes de hidrógeno; notando que la intensidad en el caso de los extraíbles con agua es aún mayor, dado que en éstos se encuentran los compuestos polares de la madera. En la zona de 2900 cm^{-1} , se aprecian dos picos de baja intensidad característicos de grupos metilos y metilenos (-CH_3 y CH_2), confirmados por la presencia de vibraciones a $1475\text{-}1445\text{ cm}^{-1}$. 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 $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$. Vibraciones en la región de $1650\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ muestra la presencia de grupos carbonilos, y por sus vibraciones en el rango de $1000\text{ a }1150\text{ cm}^{-1}$ de enlaces C-O, estos pueden ser grupos ésteres o cetonas. Los FTIR de los espectros de la fracción extraída con benceno-etanol, muestran un pico muy intenso en la zona de 2900 cm^{-1} indicando la presencia de grupos hidrocarbonados que le dan el carácter no polar a esta fracción.

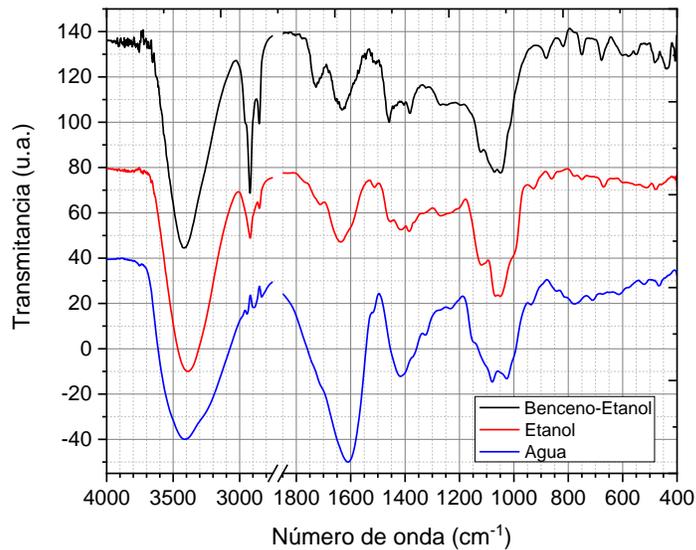


Figura 3. 3. Espectros FT-IR de compuestos extraíbles de *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul) en Benceno-Etanol, Etanol y agua.

La figura 3.4 muestra el espectro FT-IR de la lignina Klason el cual se observa la presencia de bandas de absorción de OH a $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a los OH tanto en cadenas hidrocarbonadas como en anillo aromático (fenoles). El pico observado en el rango de $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ corresponde a los grupos metilo y metileno de la cadena de propano, así del metilo de los grupos metoxilo de la estructura repetitiva de la lignina. Los picos a 1600 cm^{-1} y a 1450 cm^{-1} se debe a la vibración del anillo aromático de la lignina. Los picos comprendidos en el rango de $1750-1670\text{ cm}^{-1}$ son correspondientes al enlace C=O (carbonilo), los cuales se pueden deber a la presencia de esterés, ácidos o o aldehídos. Los picos de 1050 y 1100 cm^{-1} corresponden a la vibración de alcoholes primarios y secundarios, aunque en esta zona también se presentan vibraciones de insaturación del anillo aromáticos, mientras que los picos agudos presentes en el rango de $900-850$ son pertenecientes a ácidos carboxílicos.

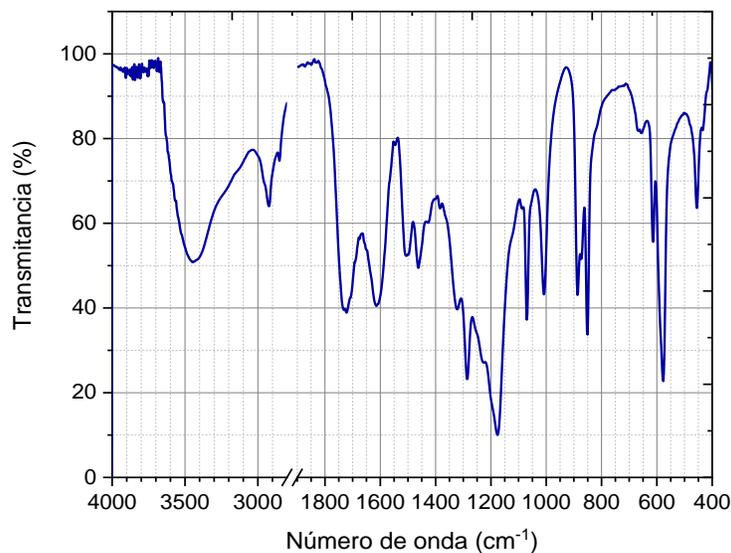


Figura 3. 4. Espectros FT-IR de Lignina Klason obtenida de *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul)

3.4. CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE MADERA DE *LONCHOCARPUS XUUL* (XU'UL) MEDIANTE TGA

En la figura 3.5 se presentan los termogramas de TGA y DTGA de la madera de *L. xuul*. Se aprecia la pérdida de un 5% de humedad hasta los 200°C, seguida de dos perfiles de descomposición, el primero en un rango de 250 °C a 350°C, con una pérdida del 60% del peso que se atribuye a la degradación de la celulosa y hemicelulosa, así como el inicio de la degradación de la lignina respectivamente; la segunda curva se aprecia en el rango de los 350 °C a 700 °C con una pérdida del 15% en peso debido a la degradación térmica de la lignina, dejando un 20% del peso de la muestra como masa residual. En el DTGA, se aprecia la temperatura de descomposición máxima a los 340 °C. La descomposición térmica de la madera en la balanza termogravimétrica bajo atmósfera de nitrógeno es similar al proceso de pirólisis, en el que se generan gases volátiles condensables y no condensables así como un residuo carbonoso [40].

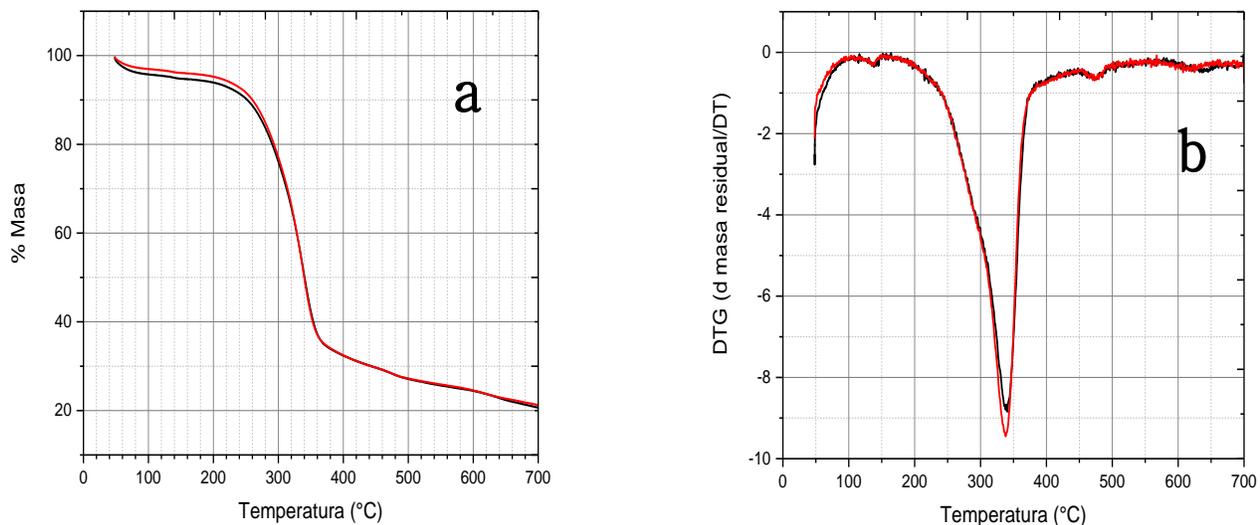


Figura 3.5. Análisis termogravimétrico de *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul). a) Termograma TGA. b) Termograma DTGA.

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

En la Tabla 3.3 se muestra el efecto de la temperatura máxima de trabajo sobre los rendimientos de los productos de pirólisis y pirólisis-gasificación de la madera de *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul). Se aprecia un incremento del rendimiento del bioaceite a medida que aumenta la temperatura de pirólisis, por el contrario, el carbón y el gas presentan rendimientos menores con la temperatura. Se obtuvieron valores de bioaceite más altos (47.10 %) cuando la temperatura final de pirólisis fue de 900 °C y el contenido más alto de carbón (30.22 %) cuando la temperatura final fue de 500 °C; así también la mayor presencia de gas (33.78 %) cuando la temperatura máxima es de 700 °C, lo que está de acuerdo con resultados reportados en la literatura de que a temperaturas mayores a 650 °C se obtiene un mayor rendimiento de gases no condensables. Cuando se introduce aire en el reactor, se tiene un proceso de gasificación y se observa una reducción de la fracción sólida de casi un 90% con respecto al obtenido en la pirólisis a la misma temperatura máxima. El oxígeno presente en el aire oxida la fracción carbonosa

del carbón, rompiendo sus enlaces y generando cenizas como producto final. Se incrementó en el rendimiento de gases en casi un 35% ya que el residuo sólido carbonoso es transformado en un gas combustible de bajo poder calorífico.

Tabla 3. 7. Rendimientos de productos de pirólisis a diferentes temperaturas con adición de aire a 600°C con una rampa de calentamiento 30 °C/ min.

Temperatura	Bioaceite (%)	Carbón (%)	Gas (%)
500	37.24 ± 0.21	30.22 ± 0.93	32.54 ± 2.49
700	40.42 ± 0.38	25.80 ± 0.06	33.78 ± 0.23
900	47.10 ± 0.37	24.64 ± 0.13	28.26 ± 0.35
900 (aire)	47.37 ± 0.50	3.51 ± 0.12	49.13 ± 0.62

En la tabla 3.4 y 3.5 se muestra los rendimientos de la pirólisis de *L. xuul* obtenidos con rampas de calentamiento de 30 y 10 °C/min, con diferente tamaño de partícula. Para partículas retenidas en malla 40-60 y rampa de calentamiento de 30 °C/min, se observa que se incrementa el rendimiento del bioaceite conforme va aumentando la temperatura, que se puede deber a una mayor rapidez de degradación de los componentes de la madera en compuestos volátiles condensables a altas temperaturas, mientras que el rendimiento del residuo sólido carbonoso disminuye y el gas presenta un comportamiento variable, teniendo un mayor rendimiento a una temperatura de 700°C con un 33.77%. Para partículas más grandes (retenidas entre malla 20-40 del inciso b) se observa un comportamiento opuesto, ya que el rendimiento de bioaceite disminuye con la temperatura. Esto se puede deber a una menor tasa de calentamiento en el interior de partícula lo que resulta en una menor degradación térmica de la misma y un mayor rendimiento de la fracción carbonosa sólida. El gas de nuevo presenta comportamiento variable con un mayor porcentaje a los 700°C con un valor de 30.14%.

Cuando la pirólisis se lleva a cabo a más bajas velocidades (10 °C/min) se obtiene un comportamiento similar cuando se trabaja con partículas pequeñas (Tabla 3.5), aunque se observa un mayor contenido de la fracción sólida carbonosa. Por otro lado, los resultados con el tamaño de partícula mayor (retenida en malla 20-40), muestran que los mayores porcentajes de bioaceite y carbón se dan a los 500°C, la cual según la literatura se encontraría dentro del rango apropiado para la pirólisis, donde el bioaceite muestra casi el 50%, el carbón 31.60% dejando al gas con 18.31%.

Tabla 3. 4. Rendimientos promedios de productos de pirólisis a 500°C, mallas de distribución de partícula 20-40 y 40-60 con rampa de calentamiento de 30 °C/min.

Temp. (°C)	Malla 40-60			Malla 20-40		
	Bioaceite (%)	Carbón (%)	Gas (%)	Bioaceite (%)	Carbón (%)	Gas (%)
500	37.24 ± 0.2	30.22 ± 0.8	32.54 ± 0.5	47.48 ± 0.01	31.31 ± 0.04	21.20 ± 0.02
700	40.42 ± 0.4	25.80 ± 0.1	33.77 ± 0.2	43.72 ± 0.00	26.13 ± 0.14	30.14 ± 0.23
900	47.10 ± 0.4	24.64 ± 0.1	28.25 ± 0.3	43.73 ± 0.00	26.78 ± 0.10	29.48 ± 0.11

Tabla 3. 5. Rendimientos de productos de pirólisis a 500°C, mallas de distribución de partícula 40-60 a) y 20-40 b) con rampa de calentamiento de 10 °C/min.

T (°C)	Malla 40-60			Malla 20-40		
	Bioaceite (%)	Carbón (%)	Gas (%)	Bioaceite (%)	Carbón (%)	Gas (%)
500	39.94 ± 0.16	29.90 ± 0.06	30.17 ± 0.23	49.99 ± 0.03	31.60 ± 0.26	18.31 ± 0.55
700	44.99 ± 0.08	28.18 ± 0.7	26.83 ± 1.0	42.49 ± 0.09	26.17 ± 0.74	31.34 ± 0.73
900	42.94 ± 0.62	25.06 ± 0.06	32.01 ± 0.69	42.49 ± 0.06	27.43 ± 1.0	30.08 ± 1.00

3.6 CARACTERIZACIÓN DE CARBONES DE PIRÓLISIS MEDIANTE FTIR Y ANALISIS RAMAN.

En la Figura 3.6 se muestran los espectros FTIR de los carbones obtenidos a diversas temperaturas de pirólisis, con una rampa de 30° C/min. Se observa una remoción de los grupos OH presentes ya que en los carbones no se aprecia estos picos característicos de la celulosa, hemicelulosa y lignina. 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 700 °C. El pico alrededor de los 1400 cm⁻¹ se puede atribuir a grupos carboxilatos. La presencia de anillos aromáticos se confirma con la vibración de esqueletos aromáticos en la región de 1400-1450 cm⁻¹.

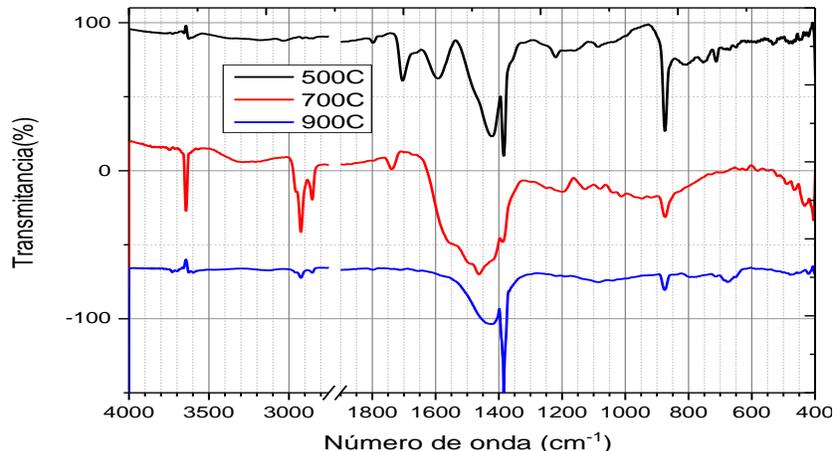


Figura 3. 6. Espectros FT-IR de carbones obtenidos de pirólisis a 500°C, 700°C y 900°C, rampa de calentamiento de 30°C/min.

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.

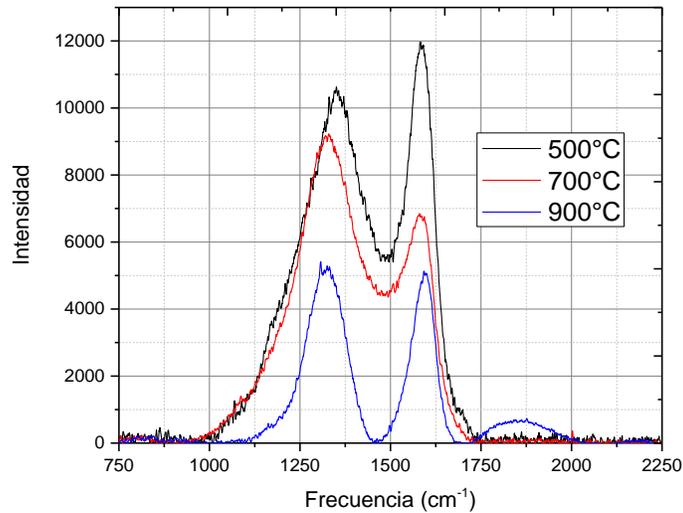


Figura 3.7. Espectrofotometría RAMAN de carbones de pirólisis a distintas temperaturas de calentamiento: 500, 700 y 900°C.

3.7. CARACTERIZACIÓN DE CARBONES MEDIANTE ANÁLISIS ELEMENTAL.

La tabla 3.6 muestra el análisis elemental (carbón, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre) de la fracción carbonosa obtenido de la pirólisis de *L. xuuI* a distintas temperaturas y el poder calorífico (HHV) determinados mediante la ecuación de Dulong a partir del análisis elemental. Durante la pirólisis de la madera se modifica la estructura los componentes de la madera mediante la pérdida de especies hidratadas y la formación de estructuras gráficas en la fracción sólida. El incremento en la temperatura de pirólisis aumenta el contenido de carbono en la fracción sólida, variando de 65.96 a 76.29% para las temperaturas de 500 y 900°C, respectivamente. Los contenidos de hidrógeno y oxígeno presentaron una disminución, de 2.58 a 0.74% y de 30.91 a 26.97%, respectivamente para dichas temperaturas. Se detectó presencia de nitrógeno únicamente a los 500°C con un valor de 0.55%; no se detectó la presencia de azufre. El poder calorífico aumentó en relación con la temperatura de 22.31 a 24.45 MJ/kg para las temperaturas de 500 y 900°C, respectivamente.

Tabla 3. 8. 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 (MJ/kg)
	C	H	O	N	
500°C	65.96 ± 0.02	2.58 ± 0.13	30.91	0.55 ± 0.77	22.31
700°C	70.37 ± 0.29	1.49 ± 0.06	28.14	0	23.80
900°C	72.29 ± 1.14	0.74 ± 0.07	26.97	0	24.45

3.8. CARACTERIZACIÓN DE BIOACEITE DE PIRÓLISIS MEDIANTE FT-IR.

En los FTIR de los bioaceites, figura 3.8, se observa similitud en los espectros sin importar el tratamiento térmico; 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 1200 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. Los espectros FT-IR de los bioaceites son muy similares en relación con 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.

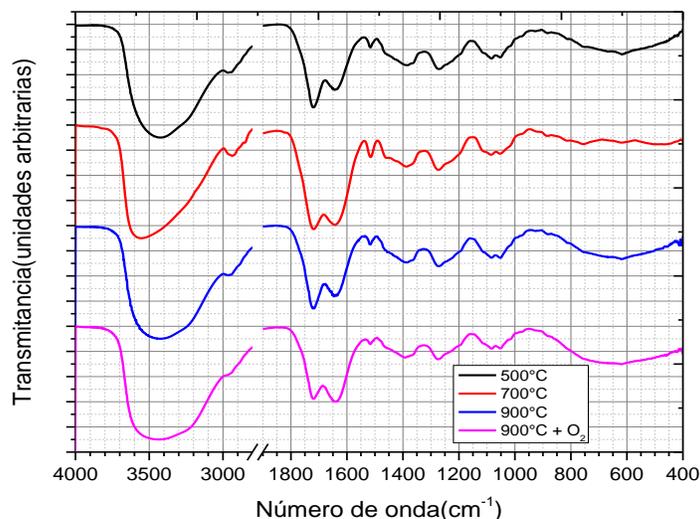


Figura 3.8. Espectros FT-IR de bioaceites obtenidos de pirólisis a 500°C, 700°C y 900°C, y gasificación a 900°C + aire introducido a los 600°C, rampa de calentamiento de 30°C/min.

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

En la figura 3.9 se 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 en atmósfera de nitrógeno. Se observa que al principio se monitorea la composición del aire dentro del reactor, posteriormente cuando el oxígeno es desplazado del mismo solamente se detecta la presencia de N₂ con lo que se asegura el tener una atmósfera inerte. La composición del gas en el sistema se modifica conforme se producen los gases incondensables debido a la descomposición térmica de la madera. 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 y extraíbles, que presenta un máximo y disminuye conforme se incrementa la temperatura en el reactor. En la segunda etapa se observa la formación de metano debido al craqueo de las especies hidrocarbonadas. El contenido de CO y CO₂ en el gas presentan un máximo del 8-11% a temperaturas de 450 °C, mientras que el metano presenta el máximo (18-25%) después de alcanzar la temperatura final de pirólisis de 500 o 700 °C. Para la Tf de 900 °C el máximo del contenido de metano en el gas se obtiene a una temperatura de 730 °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 esta 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 (bioaceite) o volátiles incondensables.

Durante la prueba de pirólisis-gasificación se aprecian un inicio de la prueba similar a los valores cuando la Tf fue de 900°C, sin embargo, en base a la adición de oxígeno, se puede apreciar un aumento significativo en la presencia del CO₂ con su máximo (15%) durante el tiempo de residencia.

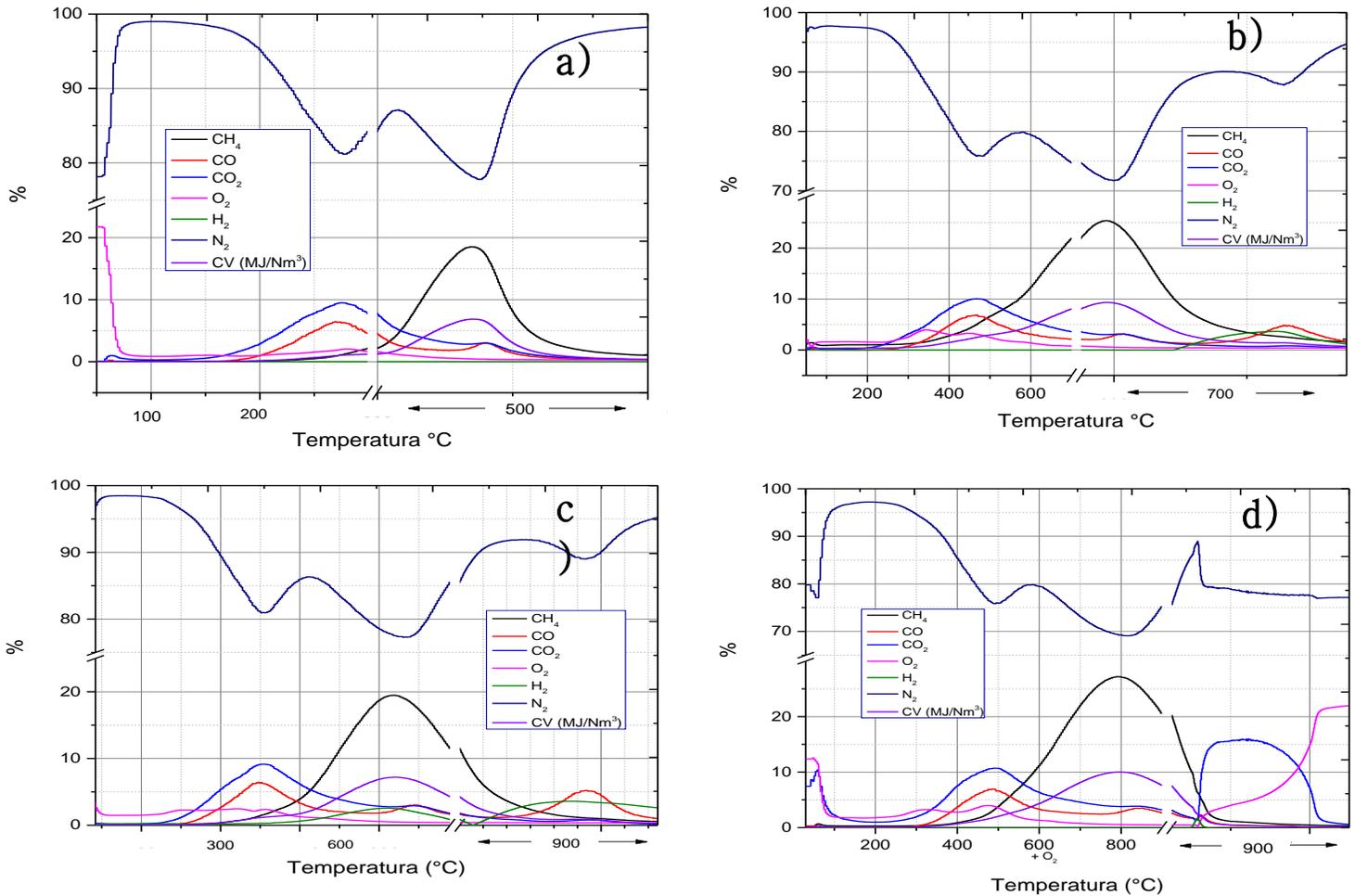


Figura 3.9. Monitoreo de pirólisis de *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul) a distintas temperaturas con rampa de calentamiento de 30°C/min. a) 500°C. b) 700°C. c) 900°C. d) 900°C + aire a 600°C.

En la figura 3.10 se muestra el monitoreo de los gases obtenidos de la pirólisis de *L. xuul* a distintas temperaturas y tamaño de partícula a una rampa de calentamiento de 10 °C. Para las pruebas a) y b) el contenido de CO y CO₂ en el gas presentan un máximo (5-10%) a los 200-250°C, mientras que el metano presenta el máximo (25-42%) a los 350°C,

donde se puede apreciar que las proporciones para los gases de síntesis aumentan al disminuir la velocidad de la rampa de calentamiento.

Para las pruebas c) y d) se aprecia que un incremento del tamaño de partícula provoca una variación en las proporciones y en la temperatura de reacción para la aparición de los gases, contenido de CO y CO₂ en el gas presentan un máximo (5-15%) a los 200-250°C; mientras que el Metano presenta el máximo (30-41%) entre los 350-400°C, respectivamente; donde se puede apreciar que las proporciones para los gases de síntesis aumentan al disminuir la velocidad de la rampa de calentamiento.

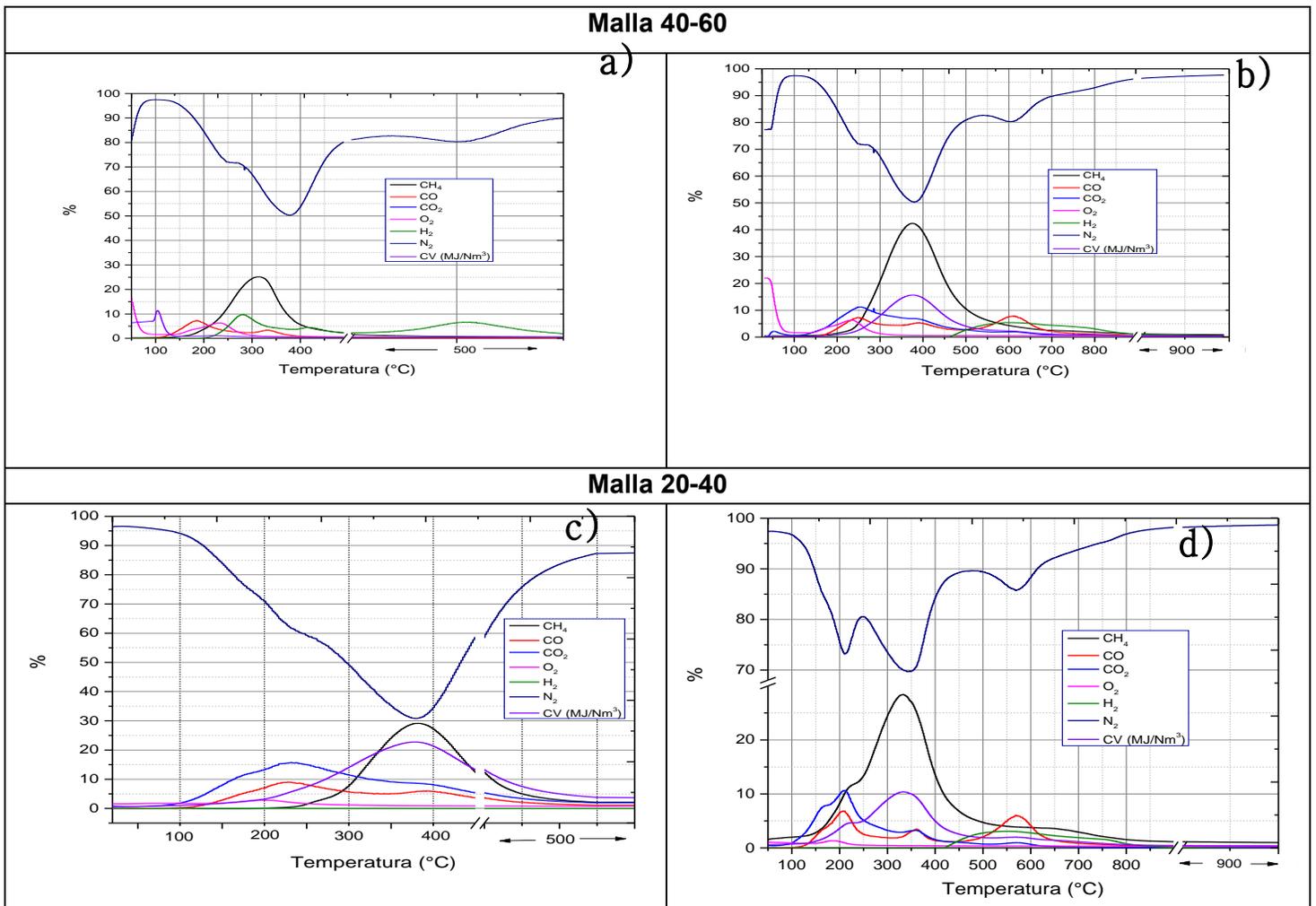


Figura 3. 6. Monitoreo de pirólisis de *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul) a distintas temperaturas con mallas 20-40 y 40-60, con rampa de calentamiento de 10°C/min. (a) y (c) 500 °C, (b) y (d) 900 °C.

CONCLUSIONES.

Con base a los resultados obtenidos en este trabajo, se concluye que la madera de la especie *Lonchocarpus xuul* (Xu'ul), presenta un mayor contenido de extraíbles, humedad y cenizas en relación con otras especies usadas como leña en el Estado de Yucatán, por el contrario, esta presenta el menor contenido de lignina, lo cual es uno de los factores que originan bajo aporte energético.

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 250-380 °C y de la lignina a temperaturas mayores de 380 °C, con una masa residual del 20%. La variación en el tamaño de partícula de la biomasa influye en los rendimientos de bioaceite, carbón y gas obtenidos durante el proceso termoquímico de pirolisis, ya que tamaños menores incrementan el rendimiento del gas y disminuyen el bioaceite. Por el contrario, un tamaño mayor de partícula incrementa el porcentaje obtenido de bioaceite y carbones, esto a consideración del tamaño de las paredes lignocelulósicas que impiden el deterioro pleno de las paredes celulares de la madera.

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.

Con base en lo anterior se considera que la especie estudiada, podría considerarse viable para ser utilizada como biomasa para la producción de energía, sugiriendo la malla 20-40 y la velocidad de calentamiento de 10°C/min óptimas para la producción de carbón y bioaceite; y una malla 40-60 con 30°C/ min para obtener gas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Dos Santos A; Fernández F; Sierra Y, El calentamiento global, Monografías.com, Caracas, junio, 2006.
- [2] Lalanne B, Utilización de biomasa para la generación de energía eléctrica, PhD Tesis, Instituto Tecnológico de Buenos Aires, Buenos Aires, 2000.
- [3] Sempere J; Tello E., El final de la era del petróleo barato, Icaria Antrazyt, Ed; Barcelona, 2007; Vol 1, 135-159.
- [4] Marbán G. Biomasa. Acceso 05 de septiembre de 2018, del sitio web de Energía 2012: <http://www.energia2012.es/sobre-energ%C3%ADa/fuentes-renovables-de-energ%C3%ADa/biomasa>
- [5] Energía renovable la biomasa. Acceso 25 de mayo de 2019, del sitio web de Epec: <https://www.epec.com.ar/docs/educativo/institucional/biomasa.pdf>
- [6] Romero S, Aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles, Revista Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, Vol. 104, pp 331-345, 2010
- [7] Lucas Herguedas A; Taranco C, Biomasa, biocombustibles y sostenibilidad, Transbioma FP, Centro Tecnológico Agrario y agroalimentario, 44, 2012.
- [8] Jarabo Friedich F. Proceso de transformación de la biomasa en energía. Acceso 15 de diciembre de 2018, del sitio web del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de La Laguna: <https://fjarabo.webs.ull.es/Biomasa/Bio04/frame04.htm>
- [9] Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación, Biocombustibles: perspectivas, riesgos y oportunidades. Fao.org. 162, 63-80, 2008.
- [10] Catálogo de árboles. Acceso 25 de septiembre de 2019 del sitio web del Ayuntamiento de Mérida:

<http://www.merida.gob.mx/municipio/sitiosphp/sustentable/contenidos/doc/catalogo-arboles.pdf>

[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] Ecured. Pirólisis. Acceso 13 de mayo de 2019, del sitio web de Ecured: <https://www.ecured.cu/Biomasa>

[13] Montoya Arbeláez J, Pirólisis rápida de biomasa, Universidad Nacional de Colombia-Instituto Colombiano del petróleo, Medellín, 2014, 199 pp.

[14] Textos científicos, Biomasa, Energías alternativas. Acceso 10 de julio de 2018, del sitio web: <https://www.textoscientificos.com/energia/biomasa>

[15] Secretaría de energía, Coordinación de energías renovables, Energía Biomasa, Energías renovables, Argentina, 2008.

[16] Bustamante García V; Carrillo Parra A; Prieto Ruiz J, Química de la biomasa vegetal y su efecto en el rendimiento durante la torrefacción, Revista mexicana de ciencias forestales, vol.7 no.38 México nov./dic. 2016.

[17] Abbasi & Abbasi, 2010; Ayhan Demirbas, 2009; Raveendran, Ganesh, & Khilar, 1995 en Vassilev, Baxter, Andersen, Vassileva, & Morgan, 2012

[18] The structure of wood. Access February 3rd, 2019, of site web of University of Cambridge: https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/wood/structure_wood_pt1.php

[19] Badui Delgar S en Química de los alimentos, Pearson educación, México, 2006, vol.4, 1-776.

[20] Cobo Barrera D, Pirólisis de residuos de cosecha de caña de azúcar (rac) como alternativa de aprovechamiento en procesos de cogeneración, PhD Tesis, Universidad del Valle, Colombia, 2012.

[21] Belderok, H.J.M. Experimental investigation and modelling of the pyrolysis of biomass. 2007

[22] Combustibles limpios. Los diferentes usos de la biomasa. Acceso 08 de mayo de 2019 del sitio web de Combustibles Aragón: <https://combustiblesaragon.es/los-diferentes-usos-de-la-biomasa/>

[23] Energía Sostenible, ¿Cuáles son los usos de la energía biomasa? Acceso 05 de abril de 2019, del sitio web de Ecotrendies: <https://ecotrendies.com/cuales-son-los-usos-de-la-energia-biomasa.html>

[24] ¿Qué es y cómo funciona la biomasa? Acceso 28 de noviembre de 2018, del sitio web de Sostenibilidad para todos: <https://www.sostenibilidad.com/energias-renovables/que-es-y-como-funciona-la-biomasa/>

[25] La biomasa y sus usos. ¿Qué es la biomasa? Acceso 17 de mayo de 2019, del sitio web Yo cuido mi tierra: <http://www.yocuidomitierra.com/la-biomasa-y-sus-usos/>

[26] Ventajas de la biomasa. Acceso 15 de diciembre de 2018, del sitio web Twenergy: <https://twenergy.com/a/ventajas-de-la-biomasa-767>

[27] 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.

[28] Míguez Tabarés J, Procesos termoquímicos para la obtención de energía a partir de la fitomasa residual (combustión, gasificación y pirólisis), Procesos termoquímicos para obtención de biomasa, 2009.

[29] Prabir B, Biomass gasification and pyrolysis in Academic Press is, Edit. Elsevier, Oxford, UK., 2010, vol.1, 1-364.

- [30] Diblasi, 2008; Van der Steenhoven et al, 2011; Mohan et al, 2006; Kalgo, 2011.
- [31] Marrugo Escobar G, Efectos estructurales de diferentes biomásas pirolizadas sobre las características del gas de síntesis, obtenido a partir de la gasificación de biochar, Universidad Nacional de Colombia, 2015.
- [32] Garzón Torres G, Evaluación del proceso de pirólisis de material lignoceluloso proveniente del eucalipto en atmósfera de dióxido de carbono, Tesis, Universidad Libre, Colombia, 2018.
- [33] Brown, Patwardhan, Satrio, & Shanks. Productos de pirólisis de biomasa. Acceso 24 de marzo de 2019, del sitio web de Researchgate: https://www.researchgate.net/figure/Figura-32-Productos-de-la-pirolisis-de-biomasa-Fuente-Brown-Patwardhan-Satrio_fig1_281976634
- [34] Urien Pinedo A, Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual, PhD Tesis, Universidad Nacional de Educación a Distancia, España, 2013.
- [35] Hernández Olvera N, Pirólisis de biomasa para producir biocombustible, PhD Tesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2011.
- [36] Jesús A. Pirólisis. Acceso 04 de abril de 2019, del sitio web de Ingeniería Química: <http://www.ingenieriaquimica.net/articulos/361-pirolisis>
- [37] Ecured. Pirólisis. Acceso 24 de agosto de 2018, del sitio web de Ecured: <https://www.ecured.cu/Pir%C3%B3lisis>
- [38] Secretaría del medio ambiente y recursos naturales. Xuul. Acceso 10 del mayo de 2019, del sitio web Conafor: https://www.conafor.gob.mx/catalogo_veg_tormento/especies/detalles/67

[39] Arellano Rodríguez J, Nomenclatura, forma de vida, uso, manejo y distribución de las especies vegetales de la península de Yucatán. Universidad Autónoma de Yucatán. Facultad de medicina veterinaria y zootecnia. 2003.

[40] Schubnell; Riesen R; Widmann J, Interpretación de curvas TGA, Mettler Toledo, 20, 2001.

[41] C. Marculescu y S. Cuita, Wine Industry waste thermal processing for derived fuel properties improvement, Renew. Energy, vol.57, pp 645-652, 2013