

## Tratamiento de la biomasa lignocelulósica mediante la pirólisis lenta y a baja temperatura para la producción de biocombustibles

### Treatment of lignocellulosis biomass through slow and low temperature pyrolysis for the production of biofuels

BARAY-GUERRERO, María del Rosario†, PORRAS-FLORES, Damián Aarón, HOFFMANN-ESTEVEZ, Hazel Eugenia y MANJARREZ-DOMINGUEZ, Carlos Baudel\*

Universidad Autónoma de Chihuahua

ID 1<sup>er</sup> Autor: *María del Rosario, Baray-Guerrero* / ORC ID: 0000-0002-0289-9000, CVU CONACYT ID: 201384

ID 1<sup>er</sup> Coautor: *Damián Aarón, Porras-Flores* / ORC ID: 0000-0002-9802-7185, CVU CONACYT ID: 101794

ID 2<sup>do</sup> Coautor: *Hazel Eugenia, Hoffmann-Esteves* / ORC ID: 0000-0003-2605-4456, CVU CONACYT ID: 176405

ID 3<sup>er</sup> Coautor: *Carlos Baudel, Manjarrez-Dominguez* / ORC ID: 0000-0001-9536-4007, CVU CONACYT ID: 217033

DOI: 10.35429/JRE.2019.9.3.1.9

Recibido 16 de Abril, 2019; Aceptado 30 Mayo, 2019

#### Resumen

Transformar la biomasa residual en compuestos valiosos de energía, es importante debido a los problemas de la crisis energética y la contaminación ambiental, los biocombustibles producidos son un sustituto valioso a los combustibles líquidos o gaseosos para el sector del transporte convirtiéndose en una materia prima barata, reduce las concentraciones de gases contaminantes, problemas de disposición y de efecto invernadero emitidos a la atmósfera. El objeto de estudio, fue el procesamiento de la biomasa residual, para determinar las condiciones óptimas de la pirólisis lenta y a baja temperatura para generar el mayor rendimiento de materia volátil de la biomasa lignocelulósica; además de cuantificar la Materia Volátil Condensable y la Materia Volátil No Condensable obtenida de la reacción pirolítica. Según D. Chiaramonti, et al., 2007 se obtiene mayor rendimiento de líquido cuando mayor es la cantidad de volátiles, el alto contenido de MV hacen de la biomasa residual un candidato con alto potencial para la producción de biocombustibles demostrando que el rendimiento más alto de materia volátil durante la pirólisis la temperatura final debe ser superior a 350°C, empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, un tiempo de residencia de 60 minutos y un tamaño de partícula de 150 mc.

**Biomasa, Pirólisis, Biocombustibles**

#### Abstract

Transforming residual biomass into valuable energy compounds is important due to the problems of the energy crisis and environmental pollution, the biofuels produced are a valuable substitute for liquid or gaseous fuels for the transport sector becoming a cheap raw material, It reduces the concentrations of polluting gases, disposal problems and greenhouse effect emitted into the atmosphere. The object of study was the processing of residual biomass, to determine the optimal conditions of slow and low temperature pyrolysis to generate the highest volatile matter yield of lignocellulosic biomass; in addition to quantifying the Condensable Volatile Matter and the Non-Condensable Volatile Matter obtained from the pyrolytic reaction. According to D. Chiaramonti, et al., 2007, a higher liquid yield is obtained when the amount of volatiles is higher, the high MV content makes residual biomass a candidate with high potential for biofuel production, demonstrating that the highest yield of volatile matter during the pyrolysis the final temperature must be higher than 350 ° C, using a heating rate of 5 ° C / min, a residence time of 60 minutes and a particle size of 150 mc.

**Biomass, Pyrolysis, Biofuels**

**Citación:** BARAY-GUERRERO, María del Rosario, PORRAS-FLORES, Damián Aarón, HOFFMANN-ESTEVEZ, Hazel Eugenia y MANJARREZ-DOMINGUEZ, Carlos Baudel. Tratamiento de la biomasa lignocelulósica mediante la pirólisis lenta y a baja temperatura para la producción de biocombustibles. Revista de Energías Renovables 2019. 3-9: 1-9

\*Correspondencia al Autor (Correo Electrónico: manjarrez.carlos@gmail.com)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

**Introducción**

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

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

La tabla 1 muestra cómo los diferentes constituyentes de la biomasa aportan a la formación de los productos de pirólisis. Los productos primarios de la pirólisis de la celulosa y hemicelulosa son volátiles condensables y gases. La lignina) (D. Neves, et al, 2011).

Constituyente	Produce
Extractivos	Líquido Orgánico Gases no condensables (CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> )
Hemicelulosa	Líquido Orgánico Gases no condensables (CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> ) Agua
Celulosas	Líquido Orgánico Gases no condensables (CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> ) Agua, Sólidos carbonosos
Lignina	Líquido Orgánico Gases no condensables (CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> ) Sólido carbonoso
Materiales orgánicos	Ceniza

**Tabla 1** Constituyentes de la biomasa residual

La biomasa para su uso energético puede ser directamente quemada en hornos, calderas o procesada para obtener otros productos con mayor densidad energética y aplicaciones. Los procesos que mayormente se utilizan son: la pirólisis, la gasificación, digestión anaerobia y producción de alcohol (Hanzade HA, 2003) No obstante, son los procesos de conversión termoquímicos las vías más convenientes para convertir biomasa lignocelulósica en combustible, productos químicos y energía renovable (McKendry P, 2002).

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

La pirólisis es un proceso termoquímico que convierte la materia orgánica en combustible útiles, con un alto rendimiento, mediante calentamiento a temperatura moderadamente alta (350-650°C) y en ausencia de oxígeno. Por su capacidad de tratamiento, es el método más eficaz para competir con las fuentes de combustibles no renovables (D. Chiaramonti, et al., 2007). La pirólisis de biomasa se puede desarrollar con los siguientes gases de arrastre con N<sub>2</sub>, He o Ar bajo condiciones específicas de velocidad de calentamiento, temperatura, presión y tamaño de partícula, este gas de arrastre proporciona una atmósfera inerte para la descomposición de la biomasa y retira volátiles de la región caliente.

La biomasa en atmósfera inerte o vacía se descompone en volátiles gracias a que se le suministra calor. Algunos volátiles se pueden condensar y recuperar como productos líquidos y los no condensables se recuperan como productos gaseosos. También queda un sólido carbonoso después que los volátiles abandonan la matriz de la partícula de biomasa.

Las proporciones de los rendimientos relativos de los productos tienen gran dependencia de las condiciones de pirólisis (tipo de biomasa, velocidad de 34 calentamientos de las partículas de biomasa, tamaño de partícula, presión, temperatura de reacción y tiempo de residencia en el reactor).

El proceso se desarrolla en tres etapas principales. La primera ocurre entre la temperatura ambiente y 180 °C. En esa etapa la biomasa absorbe el calor, liberando la humedad en forma de vapor de agua. Entre 110 y 180 °C ocurren reacciones de deshidratación que involucran los grupos -OH presentes en las moléculas de los poli-sacáridos. La segunda etapa ocurre entre 180 y 370 °C, cuando comienzan las reacciones propiamente de pirólisis.

Entre 180 y 290 °C ocurre la degradación de la hemicelulosa y, parcialmente, de la celulosa y lignina. A partir de los 250 °C, las reacciones que absorbían calor (endotérmicas) pasan a liberarlo (exotérmicas) y a los 290 °C es alcanzada a máxima tasa de degradación de la hemicelulosa.

Entre 290 e 370 °C ocurre la total degradación de la celulosa, cuya tasa máxima es alcanzada a 370 °C. En esa fase ocurre la ruptura de los ligamentos glicosídicos de los polisacáridos, dando lugar a una gran emisión de volátiles, compuestos por vapores orgánicos y altas concentraciones de CO, H<sub>2</sub>, 35 CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>, verificándose gran formación de ácido acético, metanol y acetona. El alquitrán comienza a volverse predominante con el aumento de la temperatura.

La tercera etapa se desarrolla por encima de 370 °C, cuando se completa la degradación de la lignina, que es responsable por la formación de cerca de un 50% del carbono fijo del material sólido (Luengo, C. A.; et al 2008) Otro parámetro importante es la velocidad de calentamiento de las partículas este proceso se puede clasificar en: Pirólisis convencional o pirolisis lenta (utiliza baja velocidad de calentamiento de 0.1 K/s a 1 K/s), pirólisis rápida que utiliza altas velocidades de calentamiento (~1000 °C/s).

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

- Transferencia de calor para incrementar la temperatura de la biomasa.
- Inicio de las reacciones de pirólisis primaria para obtener volátiles y la formación de sólidos.
- Flujo de volátiles calientes hacia los sólidos más fríos y transferencia de calor entre los volátiles calientes y las partículas de biomasa sin pirolizar.
- Condensación de algunos volátiles en las partículas más frías de la biomasa, seguidas por reacciones secundarias. En algunos casos se pueden producir sólidos
- Desarrollo simultáneo y competición de reacciones de pirólisis secundarias auto-catalíticas y reacciones de pirólisis primarias.

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

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

- Líquido de pirólisis

Este líquido se forma a temperatura ambiente y es de color marrón oscuro, puede fluir libremente y es un derivado de materiales orgánicos. El líquido de pirólisis no es en realidad un aceite vegetal o combustible fósil de petróleo, ya que contiene alrededor de 25% de agua en su composición y tiene un poder calorífico superior de 17 MJ/kg (B. A.V, 1999). El líquido de pirólisis se forma rápida y simultáneamente por la de polimerización y fragmentación de la celulosa, hemicelulosa y lignina luego de un incremento rápido de temperatura. Tras la pirólisis, un enfriamiento rápido permite conservar productos que de otra forma continuarían con reacciones de degradación, condensación y unión con otras moléculas si el tiempo de residencia de los volátiles en la zona caliente del sistema de reacción se alarga (D. Mohan, et al 2006) Esto hace que el líquido de pirólisis contenga muchos compuestos que pueden experimentar reacciones posteriores. El líquido de pirólisis puede reemplazar el combustible fósil tradicional en muchas aplicaciones tales como calderas, hornos, motores y turbinas (A. V. Bridgewater ,2000)

El líquido de pirólisis también sirve como precursor de productos químicos, que incluyen resinas, fertilizantes, condimentos alimenticios, entre otros (B. A.V, 1999) El combustible líquido 2,5-dimetilfurano es obtenido directamente de la biomasa y en el futuro podría reemplazar a los productos derivados del petróleo, indicaron James Dumesic y colegas de la Universidad de Wisconsin en Madison, Estados Unidos.

#### – Sólido carbonoso

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

#### – Gases no condensables

La fracción de gases corresponde a especies químicas con masas molares menores a 100 g/mol. Varias investigaciones han determinado la composición del gas producto de la pirólisis y las especies generalmente detectadas son CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (I. Fonts, et al., 2009, C. Dupont, et al.2008)

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

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

#### – Pirólisis convencional o lenta

La pirólisis convencional tiene lugar a con una velocidad de calentamiento lenta, alcanzando una temperatura máxima entre 500-600°C. En estas condiciones, se obtienen tres productos: sólidos, líquidos y gases, en proporciones significativas. La pirólisis lenta utiliza velocidades de calentamiento bajas (~0.1-1 K/s) (S. A. Raja, et al, 2010) El tiempo de residencia de los volátiles varía entre 5 y 60 minutos (los componentes en la fase de vapor continúan para reaccionar uno con otro al tiempo que se está formando el producto sólido y líquido) La biomasa se calienta hasta alrededor de 500°C (D. Mohan, et al., 2006) y usa tamaños de partícula entre 5-50 mm (S. A. Raja, et al., 2010) Estas condiciones permiten la obtención de productos líquidos, sólidos y gaseosos en proporciones similares (32-38 %w de sólido, 28-32 %w de líquido y 25-29 w% de gas) (F. D. M, 2009) Tabla 5. Tipos de pirólisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento, temperatura y productos (D. Chiaramonti, et al., 2007). • Pirólisis rápida Es el proceso por el cual el material se calienta rápidamente en ausencia de oxígeno y a temperaturas altas (650°C). Se utiliza sobre todo para la producción de bioaceites ya que los rendimientos en peso de esta fracción son muy superiores a los que se obtienen en la pirólisis convencional. La velocidad de calentamiento elevada junto con un enfriamiento rápido provoca que la condensación de la fracción líquida se produzca sin que se lleven a cabo las reacciones de craqueo de los compuestos de elevado peso molecular, que pasan a formar parte de los gases no condensados. A escala comercial solamente se ha logrado con reactores de lecho fluido y se han instalado plantas pilotos en varios lugares dentro de la Unión Europea. (Xu, F. 2010).

#### – Flash pirólisis o pirólisis ultrarrápida

Cuando la temperatura del proceso es más elevada (1000 °C) y los tiempos de residencias son aún más cortos, la pirólisis se denomina ultrarrápida. En este caso, el mayor rendimiento corresponde a los gases. El Proceso de rendimiento (%) Líquido Sólido Gas Pirólisis Rápida 75 12 13 Pirólisis Convencional 50 20 30 Carbonización 30 35 35 Gasificación 5 10 85 La pirólisis, es por tanto, un proceso flexible, que permite, mediante el uso de la tecnología adecuada, favorecer la producción de gases, líquidos o aceites y sólidos. 40 2.3 Tipos de Biocombustibles

Los biocombustibles que se producen a partir de diferentes materiales lignocelulósicos como la madera, residuos agrícolas o forestales los combustibles líquidos o gaseosos para el sector de transporte que son predominantemente producidos por la biomasa. Hoy en día los únicos biocombustibles producidos y utilizados en gran escala en el mundo son el etanol y biodiesel, el biocombustible más utilizado es el etanol derivado de la biomasa ligno celulósica como materia prima. (Hendrics et al 2009). Los biocombustibles se pueden clasificar según la materia prima a utilizar y los avances tecnológicos necesarios para obtenerlos serán utilizadas las definiciones publicadas por el CGIR, en un documento preparado para la Organización de las Naciones Unidas para Agricultura y Alimentación (CGIAR & FAO, 2008).

#### – Biocombustibles de 1ra generación

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

#### – Biocombustibles de 2da generación

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

#### – Biocombustibles de 3ra generación.

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

#### – Biocombustibles de 4ta generación

Estos biocombustibles se basan en la “captación y almacenamiento de carbono (CAC)”, tanto a nivel de la materia prima como de la tecnología de proceso.

La materia prima no sólo se adapta para mejorar la eficiencia de proceso, sino que se diseña para captar más dióxido de carbono, a medida que el cultivo crece. Estos representan el concepto de «bioenergía con almacenamiento de carbono”.

Algunos estudios previos son: Virmond., et al., (2012) caracterizaron varios residuos sólidos agroindustriales (manzana, naranja, bagazo de caña y cascarilla de arroz) encontrando como resultado que el poder calorífico inferior de las biomásas varió de 14.31 a 29.14 MJ kg<sup>-1</sup> y el contenido de materia volátil varió entre 70.57 y 85.36 %W. Volpe., et al. (2014) estudiaron residuos de cascara de naranja y limón por pirólisis lenta en un reactor de lecho fijo en rango de T = 200-325 ° C. donde mostraron como producir un combustible con mayor densidad de energía y la estabilidad térmica por la descomposición de la fracción de hemicelulosa reactiva. Haiping Yang., et al (2007) estudiaron la pirólisis de hemicelulosa, celulosa y lignina en un TGA con detector de calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los principales productos gaseosos. Donde encontraron que la pérdida de peso de la hemicelulosa es a 220-315 °C, la de celulosa a 315-400 °C y la lignina inicia desde 160 °C y que la hemicelulosa tiene mayor rendimiento CO<sub>2</sub>, la celulosa a CO, y la lignina a H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Md. Azharul Islam., et al (2015) ellos estudiaron la pirólisis de cáscaras de naranja por TGA a diferentes velocidad de calentamiento y determinaron la EA por los métodos isoconversional Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Flynn-Wall-Ozawa (FWO) y encontraron una EA de 62.13 (KAS) y 68.53 (FWO) kJ/mol.

Que el proceso de la pirólisis de la cascara de naranja consta de varias etapas muy complejas. Además los termogramas de TGA y parámetros cinéticos revelaron el buen ajuste de los modelos cinéticos. M.A. Lopez-Velazquez et al., (2012) de la UNAM estudiaron la descomposición térmica y cinética de los residuos de naranja por TGA-DSC y TGA-FTIR y la determinación de la Energía de Activación (EA) mediante los modelos Friedman (F) y KAS a diferentes velocidades de calentamiento (5, 10 y 15 °C min<sup>-1</sup>), donde encontraron que la pirólisis de los residuos de naranja comienzan con un proceso 52 de deshidratación para T ≤ 120 °C; craqueo pirolítico, de 125 a 450 °C con degradación lignocelulósica y máximo de productos gaseosos y degradación de lignina a T ≥ 450 °C. los compuestos: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y CO evolucionaron de 50 a 600 °C. junto con ácidos carboxílicos, aldehídos o cetonas (CO), alcanos (C-C), éteres (C-O-C), alcoholes (C-OH), compuestos fenólicos (C-O) y alifáticos y/o compuestos aromáticos insaturados (C-C).

Además, que la EA depende de varias etapas en el proceso cinético durante la pirólisis de los residuos de naranja. Jeong Wook Kim; et al (2011) Estudiaron la pirólisis de residuos de mandarina para producir bio-aceite por TGA. Encontrando que la pérdida de masa se produjo entre 200-750 °C, y la EA fue de 205.5 kJ/mol. Concluyendo que la temperatura es un parámetro de funcionamiento importante que influye en el rendimiento y la composición de bio-aceite. Echegaray M., (2015) estudiaron los residuos de la uva y durazno mediante TGA. Encontrando que estos residuos tienen contenido de agua del 30%, lo que sugiere deben secarse antes del tratamiento térmico y que la pérdida del peso máximo, se llevó a cabo durante la etapa de pirólisis activa.

Por este motivo, se presenta una metodología para determinar las condiciones óptimas de la pirólisis lenta y a baja temperatura para generar el mayor rendimiento de materia volátil de la biomasa lignocelulósica; además de cuantificar la materia volátil condensable (MVC), la materia volátil no condensable (MVNC) y residuo carbonoso (RC) obtenida de la reacción pirolítica.

## Descripción del método

### Materiales

Se empleó una muestra de residuos de la industria del jugo de manzana como muestra para la experimentación.

### Preparación de la muestra

La muestra se pesó en una balanza analítica para obtener su peso húmedo, la muestra se pasó a la mufla a secar durante 10 horas a 70°C y posteriormente se pulverizó y se tamizó para obtener varios tamaños de partícula ( $150 > dp > 180 > dp > 250 > dp > 425 \mu\text{m}$ ) para realizar las diversas metodologías para la experimentación

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

### – Tamaño de partícula

Se realizaron diferentes corridas en TGA con muestras de aproximadamente a 30 mg de biomasa residual previamente preparada bajo atmósfera de Nitrógeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C / min y a diferentes tamaños de partículas ( $150 > dp > 180 > dp > 250 > dp > 425 \mu\text{m}$ )

### – Velocidad de calentamiento

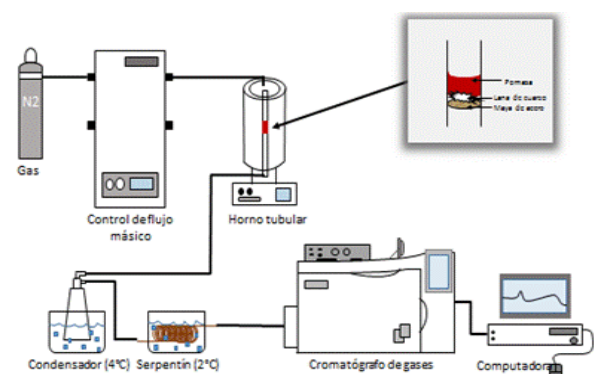
Para identificar el efecto de la velocidad de calentamiento en la generación de materia volátil se utilizaron muestras de biomasa residual de aproximadamente 30 mg con un mismo tamaño de partícula, las cuales fueron sometidas a distintas velocidades (5, 10, 15 y 20 °C/min).

### – Tiempo de Residencia

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

## Cuantificación de los productos de la pirólisis

Para la Materia Volátil Condensable no condensable (MVNC) se acondicionó un termo reactor tubular de lecho fijo, acoplado a un sistema de condensación con el cromatógrafo de gases para identificar cada uno de los gases presentes en la biomasa residual como se muestra a continuación en el siguiente esquema según la imagen 1



**Figura 1** Esquema del proceso de pirólisis de la biomasa lignocelulósica (MVNC)

Se realiza pruebas con aproximadamente 2 gramos de muestra de biomasa de tamaño de partícula 150  $\mu\text{m}$  por temperaturas desde 150°C hasta 550°C a una velocidad de calentamiento de 5 °C /min para identificar cada uno de los gases que se encuentran en la pirólisis de la biomasa a cada temperatura durante un tiempo de residencia de 60 minutos.

BARAY-GUERRERO, María del Rosario, PORRAS-FLORES, Damián Aarón, HOFFMANN-ESTEVEZ, Hazel Eugenia y MANJARREZ-DOMINGUEZ, Carlos Baudel. Tratamiento de la biomasa lignocelulósica mediante la pirólisis lenta y a baja temperatura para la producción de biocombustibles. Revista de Energías Renovables 2019.

Además, se debe de realizar pruebas de forma continua con un rango de temperatura (150°C-550°C.) Esta prueba se realiza con aproximadamente 2 gramos de biomasa de tamaño de partícula de 150 µm en una sola corrida desde 150 hasta 550°C en un tiempo de residencia de 60 minutos a una velocidad de calentamiento de 5 °C /min para identificar cada uno de los gases presentes que se encuentran en la pirolisis de la biomasa.

La materia volátil condensable (MVC) se cuantifica durante la pirolisis desarrollada en un termo reactor tubular de lecho fijo, acoplado a un sistema de condensación y se siguen los siguientes pasos primero se pesara 2.0 g de biomasa previamente preparada. • Se carga el reactor de flujo fijo con la muestra • Se debe de colocar el reactor en un horno y se le acondiciono el tubo de cobre con un tapón el fin de recolectar en la parte inferior la muestra. • Se efectúa las conexiones necesarias y adecuadas. • Se verifica la ausencia de fugas. • Se establece el flujo de nitrógeno 100 cm<sup>3</sup>/min y se activa el horno con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. • Una vez alcanzada la temperatura predeterminada se deja transcurrir los 60 minutos, que es el tiempo determinado experimentalmente y se repite para cada temperatura desde 150°C hasta 550°C • Se debe de guardar las muestras para su posterior análisis en Cromatógrafo de Masas.

El porcentaje de residuo carbonoso (RC) se obtiene de la pirolisis utilizando un tiempo de residencia de 60 minutos. Las ecuaciones para las determinaciones fueron las siguientes:

$$MB= MVNC +MVC+MR \tag{1}$$

$$MB= \text{Masa de biomasa inicial} \tag{2}$$

$$MR= \text{Masa del residuo \%} = \% MVNC +MVC +MR \tag{3}$$

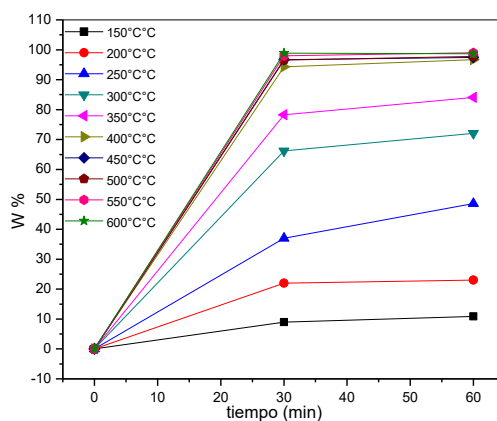
$$\% MVC= \frac{MVC}{MB} \times 100 \tag{4}$$

$$\% MVNC= 100\% - \% MVC - \% MR \tag{5}$$

**Resultados**

Los resultados obtenidos se analizan en la gráfica 1 donde se puede apreciar el comportamiento que se tiene con los diferentes tiempos de residencia por isoterma.

Se observa que a una temperatura dada y a mayor tiempo, la cantidad de volátiles generada es mayor, sin embargo se observa también, que la relación de la cantidad volatilizada con respecto al tiempo se reduce después de 60 minutos; esto puede ser explicado por la consideración de que pasado este tiempo y a dicha temperatura la cantidad de material volatilizable se ha consumido casi en su totalidad (A.N.A. ElHendawy,2006)



**Gráfica 1** Tiempos de residencia en diferentes isotermas

Se obtuvo un resultado muy interesante que es que mediante la pirolisis lenta de la biomasa residual utilizada y a una temperatura de 350 °C se generan los volátiles condensables, no condensables y residuo carbono en proporciones de 35%, 50% y 15%, respectivamente.

Que pueden ser aplicados como biocombustibles líquidos, gaseosos y sólidos. Así como que el rendimiento más alto de materia volátil durante la pirolisis de la biomasa es a una temperatura entre 300 y 400°C, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, un tiempo de residencia de 60 minutos y un tamaño de partícula de 150 micras.

Este estudio aporta un gran avance científico en el área, ya que en la actualidad existen problemas de la crisis energética y la contaminación ambiental, los biocombustibles producidos a partir de diversos materiales lignocelulósicos tales como madera, residuos agrícolas o forestales, residuos agroindustriales, etc. tienen el potencial de ser un sustituto valioso a los combustibles líquidos o gaseosos tanto para el sector del transporte como para la generación de energía.

## Conclusiones

Los residuos agroindustriales representan una fuente de energía renovable y se obtienen en grandes cantidades como resultado del procesamiento industrial de frutas y verduras y son una materia prima barata para la conversión a biocombustibles. Se puede decir que los residuos agroindustriales son materiales en estado sólido o líquido que se generan a partir del consumo directo de productos primarios o de su industrialización, y que ya no son de utilidad para el proceso que los generó, pero que son susceptibles de aprovechamiento o transformación para generar otro producto con valor económico, de interés comercial y/o social.

El problema al que se enfrentan los residuos agroindustriales es que no existe una clara conciencia ambiental para su manejo, además de que falta capacidad tecnológica y recursos económicos para darles un destino final, así como una legislación específica para promover la gestión de este tipo de residuos, que asegure un buen manejo desde su generación hasta su disposición final. Aún en nuestros días, esta problemática prevalece a nivel mundial

Este estudio nos proporciona una información muy valiosa indicándonos que en base al proceso metodológico anteriormente mencionado, el bajo contenido de cenizas, su alto contenido de materia volátil y su alto poder calorífico hacen de la biomasa lignocelulósica, sea un candidato con alto potencial para la producción de biocombustibles.

El rendimiento de la pirólisis de la biomasa residual es fuertemente dependiente de la temperatura, del tamaño de partícula, tiempo de residencia y de la velocidad de calentamiento.

## Referencias

- Alicante, Mayo 2008. Conesa J. A., A. Biomasses pyrolysis and combustion kinetics through n-th order parallel reactions. *Thermochemical Acta*, Volumen 523, Issues 1-2, Pages 176- 181, August 2011.
- Antal, M.J., Mok, W.S.L., Roy, J.C., Raissi, A.T (1985). Pyrolytic sources of Hydrocarbons from biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, 291-303.
- Banco nacional de desenvolvimiento Económico y social (2008) Etanol de caña de azúcar – Agro energía para el desenvolvimiento sustentable. Rio de Janeiro: 4, 316 p.
- Becidan, M., Skreiberg, O., Hustad, J.E. (2007). Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 78(1): 207-213.
- Bermont. A.V, "Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids," (1999) *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 51, pp. 3-22,
- Best, M., Brown, A., Clark, P., Hollis, D., Middleton, D., Rooney, G., Thomson.; Wilson, C, *Small-scale Wind Energy* (2009) Technical report (A report by the Met Office to accompany the Carbon Trust report „Small-scale Wind Energy - Policy insights and practical guidance“), London: Carbon Trust.6.:235-337
- Bridgewater V. and Peacocke, G. V. C. "Fast pyrolysis processes for biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 4, pp. 1-73, 2000.
- Bridgewater, V. "An overview of fast pyrolysis of biomass," *Organic Geochemistry*, vol. 30, pp. 1479-1493, 1999.
- Burhenne L., Messmer J., (2013) *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 3: 101, 177.
- Burhenne L., Messmer J., Aicher T and M.-P. Laborie, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, (2013) 177.
- Caballero JA, Conesa JA., (2005) Mathematical considerations for non isothermal kinetics in thermal decomposition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*; 73:85-100.
- Carreón R, Sabido R L A, Centeno L S, Leal R L J, Martínez J A & Fernández S M T (2009) Etanol carburante. *Biocombustibles* 13(3): 79- 102.
- Chiaramonti. (2009) "Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, pp. 1056-1086
- Conesa J. A. *Curso Básico de Análisis Térmico. Termogravimetría, cinética de reacciones y análisis térmico diferencial.*, Folch J & Quiroz R E (2009) *Lignocelulosa Como fuente de azúcares para la producción de etanol.* *Biocombustibles* 13(3): 11-25.



DEMIRBAS, A.(2008) Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management* 49, 2106–2116.

Duffield, WA & SASS, JH (2008) Geothermal Energy Clean power from the Earth's heat USGS Circular 1249, 2013. 36 p.

Dupont, C., "Biomass pyrolysis experiments in an analytical entrained flow reactor between 1073 and 1273," *Fuel*, vol. 87, pp. 1155-1164, 2008.

Fahmi, R., "The effect of lignin and inorganic species in biomass on pyrolysis oil yields, quality and stability," *Fuel*, vol. 87, pp. 1230-1240, 2008.

Fern. D. M, (2009)"Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review," *Applied Energy*, vol. 86, Supplement 1, pp. S151-S161.

Fonts, j "Study of the pyrolysis liquids obtained from different sewage sludge," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 85, pp. 184-191, 2009.

Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). The state of food and agriculture 2008 - BIOFUELS: prospects, risks and opportunities. Rome: FAO, 2008. 138 p.

Gassner M, Marechal F. Thermo-economic process model for thermochemical production of Synthetic Natural Gas (SNG) from lignocellulosic biomass. *Biomass and Bioenergy* 2009; 33:1587 – 1604. Giudicianni P., G. and Ragucci, R. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, (2013) 213.

Goyal, HB; Seal, D. Saxena, RC. Biofuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12: 504–517, 2008.