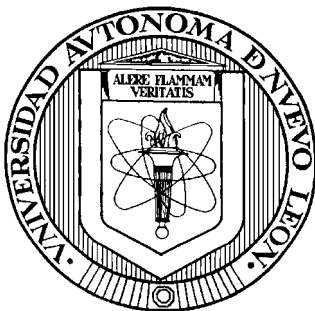


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**OBTENCIÓN DE BIO-ACEITE MEDIANTE LA PIRÓLISIS DE LA CÁSCARA
DE ARROZ**

Por

JENNIFER IVETH COMPEAN GALLEGOS

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS
con Orientación en Procesos Sustentables**

Diciembre, 2006

“OBTENCIÓN DE BIO-ACEITE MEDIANTE LA PIRÓLISIS DE LA CÁSCARA DE ARROZ”

Aprobación de la Tesis:

Asesor de la Tesis

Dra. Rosa del Carmen Miranda G.

Subdirector de Estudios de Posgrado

Dr. Juan Manuel Barbarín Castillo

AGRADECIMIENTOS

A mis padres que me han brindado todo su cariño, comprensión y apoyo durante toda mi vida además de impulsarme cada día a hacer una persona mejor en todos los aspectos. A mi hermano Joaquín (que aprovechó mi ausencia en casa) porque siempre está conmigo apoyándome y cuidándome aunque nos enojemos, gracias. Gracias Guillermo Mora por todo tu apoyo y comprensión en los momentos más desesperantes.

A mi asesora la Dra. Rosa del Carmen Miranda por su paciencia, dedicación, apoyo y comprensión que mostró durante todo el tiempo de la maestría, por ofrecerme la oportunidad de crecimiento profesional, sus conocimientos brindados y por brindarme una sincera amistad. Diana gracias por toda tu ayuda y por estar cuando más te necesitaba.

A todos mis compañeros de la maestría que tuvieron un papel importante en esta etapa de mi vida: Yolanda, David, Jesús Laura, Melisa, Erick y Elizabeth; en general a todos. Juan José, gracias por tu apoyo eres un buen amigo nunca me voy a olvidar de ti. Verónica, hiciste amena la maestría con tus ocurrencias, gracias. Eileen, gracias por tus comentarios. Maraháí, gracias por tu ayuda eres una gran persona. Ciro fuiste un gran apoyo para la realización de esta tesis muchas gracias, eres una persona estupenda. Luis eres único y un súper amigo siempre apoyando y ayudando a los demás, gracias. Sagrario eres una genial amiga, siempre apoyándome, escuchándome y aguantándome muchas

gracias a ti y a tu familia. Ixchel y Rodolfo muchas gracias por su amistad y por brindarme la mano cuando lo necesite, son grandes personas. Gabriela eres una gran apoyo y siempre te consideraré como una gran amiga. Ixchel muchas gracias por ser una buena persona y amiga.

Muchas gracias a Sergio, Heriberto, Manuel y a Lydia por su apoyo incondicional y comprensión en la realización de esta tesis sin ustedes todo hubiera sido más complicado.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento al Dr. Eduardo Sánchez Cervantes, M.C. Zoufia Nagamedianova, Dr. Idalia Gómez de la Fuente y al Dr. Mario Gutiérrez Villarreal por brindarme sus conocimientos y prestarme sus equipos.

GRACIAS...

PRÓLOGO

El presente trabajo se ha elaborado con la finalidad de la utilización de un residuo de desecho de una actividad agrícola y fundamentar el estudio de la pirólisis de la cáscara de arroz mediante la caracterización de la cascarilla, su estudio termogravimétrico, el estudio cinético del proceso de degradación, pirólisis escala laboratorio y banco, influencia de las variables de operación, obtención de productos sólido y líquido y la caracterización de éstos.

Este trabajo comprende siete capítulos, los cuales incluyen subdivisiones necesarias según la temática. El primero de éstos, la Introducción, es un resumen de las características principales de la cáscara de arroz y los datos estadísticos a nivel mundial y nacional con los que se cuenta actualmente acerca de la producción de dicho material, además de los diferentes procesos de producción de energía por biomasa. El segundo, que consiste en el marco teórico, está conformado por la información pertinente de las diferentes técnicas analíticas que se aplican en esta investigación. En el capítulo de los Antecedentes se presenta un análisis de la literatura sobre el comportamiento cinético por medio de termogravimetría y pirólisis de la biomasa, su relación con la cáscara de arroz y la caracterización de los productos líquido, sólido y gas. El cuarto capítulo se refiere al propósito de la tesis que consiste en la obtención de aceite por medio del procedimiento de pirólisis de la cáscara de arroz. La Metodología que se encuentra en el capítulo cinco describe el estudio de la pirólisis escala laboratorio, por medio de la influencia de las variables de operación: peso inicial, tamaño de partícula, tratamiento del material (lavado y no lavado) y velocidad de calentamiento. También se identifican los componentes principales de la materia prima y se determinan los parámetros cinéticos, siguiendo con la aplicación a escala banco por medio de un reactor semi-continuo para la obtención de los productos. Con estos datos se realiza

un balance de materia y energía, con el apoyo de equipos, posteriormente se caracterizan los productos sólido y líquido.

Los resultados muestran la comprobación de la hipótesis y la comparación con otras investigaciones haciendo referencia a los diferentes resultados obtenidos según sus condiciones y procedimientos de operación. Finalmente se recomienda continuar la investigación sobre la materia, para una aplicación práctica del bio-aceite como una fuente alterna de energía a través de productos biodegradables y proporcionar una mejor calidad de vida a la humanidad. Las tablas, figuras y anexos ilustran ampliamente la información de cada capítulo. A continuación se describe cada capítulo y sus objetivos particulares.

Capítulo	Objetivo
1. Introducción	Comprender la razón del presente estudio y la problemática que existe con respecto a la disposición de los residuos sólidos, las alternativas energéticas actuales y la problemática de las necesidades de la producción de energía. El capítulo muestra los diferentes procesos de producción de energía, la producción mundial y nacional del material, historia y algunas características de la cáscara de arroz.
2. Marco Teórico	Proporcionar a la investigación un sistema coordinado y coherente de conceptos y proposiciones que permitan abordar la pirólisis de la cáscara de arroz.
3. Antecedentes	Presentar la literatura existente sobre la pirólisis de la cáscara de arroz y otros tipos de biomasa por diversos investigadores. Examinar y conocer la evolución de los procesos de degradación de la cáscara de arroz como la volatilización, el comportamiento de la pirólisis escala laboratorio y banco, la caracterización de los productos y la materia prima.
4. Hipótesis, Objetivo, Metas y Aportaciones	Proponer la idea principal de esta investigación por medio de la hipótesis, mostrar el propósito de la investigación por medio de los objetivos, metas particulares y aportaciones de la investigación que se llevarán a cabo.
5. Metodología	Mostrar la descripción de las etapas, procedimientos e instrumentos utilizados para la realización de la investigación de la obtención de bio-aceite mediante la pirólisis de la cáscara de arroz para comprobar la hipótesis. Describir detalladamente las condiciones de operación de los equipos utilizados.

6. Resultados y discusión	Presentar los resultados obtenidos del presente trabajo, discutir los resultados y compararlos con otras investigaciones de diversos autores.
7. Conclusiones y Recomendaciones.	Evidenciar los resultados y la discusión del presente trabajo de manera ordenada. Hacer sugerencias de futuras investigaciones para enriquecer los fundamentos teóricos y poder traspolar éstas a la aplicación práctica.

El presente trabajo es el primer estudio de biomasa mediante pirólisis con cáscara de arroz que se realiza dentro de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

v
RESUMEN

Jennifer Iveth Compean Gallegos **Fecha de Graduación:** Agosto, 2006

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: OBTENCIÓN DE BIO-ACEITE MEDIANTE LA PIRÓLISIS DE LA CÁSCARA DE ARROZ

Número de páginas: 238

**Candidato para el grado de Maestría
en Ciencias con orientación en
Procesos Sustentables**

Área de Estudio: Fuentes alternas de energía.

Propósito y Método del Estudio: Previendo la escasez de energéticos se utilizó la cáscara de arroz, que es un elemento de desecho que se produce en nuestro país, para generar estos recursos. La cáscara de arroz presenta un problema de eliminación, ésta se obtiene como desecho de los molinos de producción del arroz. El aumento de la producción del arroz trae como consecuencia grandes cantidades de cáscara, la que es usualmente quemada a campo abierto o almacenada, cuando esto sucede se utiliza para camas de los criaderos de pollos o forraje de ganado aunque en cantidades muy mínimas. Almacenar la cáscara de arroz implica un riesgo a la salud y genera problemas ambientales a largo plazo. En el presente trabajo se llevó a cabo la investigación del proceso de pirólisis de Cáscara de Arroz para la producción de bio-aceite con propiedades semejantes a combustibles líquidos. Para la realización de este trabajo se ha dividido en cuatro etapas: 1) Caracterización térmica, 2) Características de la cáscara de arroz, termogravimetría y comportamiento cinético de pirólisis, 3) Reactor semi-continuo y 4) Caracterización de productos líquido y sólido.

Contribuciones y Conclusiones: La descomposición térmica de la cáscara de arroz por medio del análisis TGA en modo dinámico muestra tres picos principales de descomposición los cuales tienen una temperatura de pico máxima en las curvas DTG de 301, 345 y 441°C respectivamente a 10°C/min para la cáscara no lavada. Estos tres picos se asignan a la descomposición de la hemicelulosa, celulosa y lignina por medio de los

termogramas de los estándares y por diversos estudios realizados por otros autores. La velocidad de calentamiento tiene una influencia significativa en el proceso de pirólisis y en el residuo final a 1000°C. La cáscara de arroz está compuesta por unas pequeñas espinas que a simple vista no se observan, tiene un 56.45 % de Oxígeno, 33.7% de Carbono y un 25.0% de Silicio en forma de cristobalita SiO₂. Por medio de DSC se observaron dos etapas exotérmicas: 1) evaporación del agua y 2) la volatilización de los componentes de la biomasa. En la descomposición de la cascarilla de arroz se encontraron tres etapas que se comportan independientemente y que representan a la hemicelulosa, celulosa y lignina. La temperatura inicial se encuentra en el rango de 151 a 199°C y la temperatura final entre los 438 a 547°C. Los porcentajes de producción de la pirólisis de la cáscara de arroz son 47% líquido, 12% gas y 42 % residuo sólido. En la cromatografía de gases se identificaron compuestos desde C₆ hasta C₁₈, en su mayor parte aromáticos y de cadena lineal como el benceno, tolueno, naftaleno, xileno, y compuestos C₁₂ a C₁₈. El cromatograma del bio-aceite es similar al estándar del diesel. El poder calorífico (16.79 MJ/kg) del líquido es mayor al de la materia prima (14.39 MJ/kg). El residuo sólido contiene un alto contenido de carbón (88.60% en peso) y con un porcentaje de Sílice de 12.53. El área superficial total del residuo sólido es de 115.10 m²/g, de esta área superficial total se obtuvo 85.20 m²/g de microporos indicando una isoterma Tipo I de la clasificación BDD/T.

Dra. Rosa de Carmen Miranda Guardiola
Asesora de tesis

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	22
1.1 PROCESOS TERMOQUÍMICOS	26
1.1.1 Combustión directa	29
1.1.2 Gasificación	29
1.1.3 Pirólisis	30
1.2 Procesos bioquímicos	33
1.2.1 Biodigestión anaerobia	33
1.2.2 Fermentación alcohólica	34
1.3 Componentes de biomasa	35
1.3.1 Celulosa	37
1.3.2 Hemicelulosa	40
1.3.3 Lignina	42
1.3.4 Minerales inorgánicos	47
1.3.5. Extractos orgánicos	48
1.4 Residuo agrícola del arroz	48
1.4.1 Historia	48
1.4.2 Procesamiento	52
2. MARCO TEÓRICO	60
2.1 Técnicas Analíticas	60
2.1.1 Fluorescencia de Rayos X (XRF)	61
2.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)	63
2.1.3 Separaciones cromatográficas	63
2.1.3.1 Clasificación de los métodos cromatográficos	64
2.1.3.2 Cromatografía de elución en columna	64
2.1.3.3 Cromatogramas	65
2.1.3.4 Aplicaciones de la cromatografía	65
2.1.4 Espectroscopia de infrarrojo	66
2.1.4.1 Instrumentos de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)	67
2.1.5 Método de Área Superficial	67
2.1.6 Análisis Térmico	68
2.1.6.1 Análisis Termogravimétrico	69
2.1.6.1.2 Velocidad de calentamiento constante	70
2.1.6.1.3 Velocidad de calentamiento dinámico	71
2.1.6.1.4 Modo cuasi-isotérmico	73
2.1.6.1.5 Método cinético	73

2.1.6.2 Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)	75
3. ANTECEDENTES	81
3.1 Métodos termoquímicos	81
3.2 Pirólisis escala laboratorio	83
3.2.1 Termogravimetría	83
3.2.2 Cinética	88
3.2.2 Influencia de variables	92
3.2.2.1 Tratamiento del material antes del proceso de pirólisis.	92
3.2.2.2 Velocidad de calentamiento	93
3.2.2.3 Dimensión del material	93
3.2.2.4 Peso inicial de la muestra	94
3.3. Pirólisis escala banco	95
3.4. Caracterización de los productos obtenidos por la pirólisis	98
3.4.1 Líquido o Bio-aceite	99
3.4.2 Residuo Sólido	102
3.4.3 Gas	104
3.5. Ecuaciones utilizadas	105
4. HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIONES	107
4.1. Hipótesis	107
4.2. Objetivos y Metas	107
4.2.1 Objetivo General	108
4.2.2 Objetivos Particulares	108
4.2.3 Metas	108
4.3. Aportaciones	109
5. METODOLOGÍA	110
5.1 Ubicación	112
5.2 Materiales	113
5.3 Equipo	114
5.4 Caracterización térmica (Etapa I)	115
5.4.1 Análisis termogravimétrica	115

5.4.2 Identificación y Cuantificación de la composición de la cáscara de arroz	116
5.4.2.1 Separación de extractos (Paso 1)	118
5.4.2.2 Separación de hemicelulosa (Paso 2).....	119
5.4.2.3 Obtención de lignina (Paso 3).....	119
5.4.3 Influencia de las variables de operación.....	120
5.5 Caracterización de la cáscara de arroz, termogravimetría y comportamiento cinético de pirólisis (Etapa II)	122
5.5.1 Características físicas y químicas.....	122
5.5.1.1 Forma y estructura física.....	122
5.5.1.2 Determinación de los grupos funcionales por FT-IR.....	123
5.5.1.3 Termoquímica de reacción; Exotérmica o Endotérmica y Entalpía	123
5.5.1.4 Capacidad Calorífica de CALP y CNLP	124
5.5.1.5 Poder Calorífico de CALP Y CANLP	125
5.5.1.6 Análisis elemental.....	126
5.5.1.7 Elementos presentes.....	126
5.6 Reactor semi-continuo (Etapa III)	128
5.6.1 Temperatura inicial y final del proceso de pirólisis de cáscara de arroz	133
5.6.2 Rendimiento de productos Sólido-Líquido-Gas.....	134
5.6.3 Poder calorífico del líquido y del residuo sólido y Capacidad calorífica del residuo.....	134
5.7 Caracterización de Productos (Etapa IV)	134
5.7.1 Análisis de los productos.....	135
5.7.1.1 Técnica de GC y GC/MS para identificar y cuantificar los compuestos	135
5.7.1.2 FT-IR utilizado par la identificación de los grupos funcionales de la cáscara de arroz lavada y no lavada en polvo.....	136
5.7.1.3 Elementos presentes.....	136
5.7.1.4 Análisis elemental.....	136
5.7.1.5 Técnica de B. E. T.	137
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	138
6.1 Etapa I: Características térmicas.....	139
6.1.1 Análisis termogravimétrico	139
6.1.1.1 Termogravimetría: Modo dinámico	139
6.1.2 Identificación y cuantificación de la composición de la cáscara de arroz.	142
6.1.2.1 Método dinámico	142
6.1.2.2 Método cuasi-isotérmico	147

6.1.2.3 Cuantificación de los componentes	151
6.1.3 Influencia de las variables de operación.....	153
6.2 Etapa II: Características de la cáscara de arroz, termogravimetría y comportamiento cinético de pirólisis	162
6.2.1 Características físicas y químicas.....	162
6.2.1.1 Forma y estructura física.....	162
6.2.1.2 Determinación de los grupos funcionales por FT-IR.....	163
6.2.1.3 Termoquímica de reacción: Exotérmica o Endotérmica	165
6.2.1.4 Entalpía por DSC de CANLP, CANL, CALP	167
6.2.1.5 Capacidad Calorífica de CALP y CNLP	168
6.2.1.6 Poder Calorífico de CALP y CANLP	172
6.2.1.7 Análisis elemental.....	172
6.2.1.8 Elementos presentes.....	173
6.2.2. Comportamiento cinético de la pirólisis de la cáscara de arroz	162
6.2.2.1 Parámetros cinéticos de la pirólisis de la cáscara de arroz	176
6.3 Etapa III: Reactor semi-continuo de pirólisis	187
6.3.1 Rendimiento de productos Sólido-Líquido-Gas.....	188
6.3.2 Temperatura inicial y final del proceso de pirólisis de cáscara de arroz.....	189
6.3.3 Capacidad calorífica del residuo	190
6.3.4 Poder calorífico del líquido y del residuo sólido (Bomba Calorimétrica).....	193
6.3.5 Balance de energía.....	194
6.3 Etapa IV: Caracterización de productos	196
6.3.1 Líquido.....	196
6.3.1.1 Técnica de GC y GC/MC para identificar y cuantificar los compuestos	197
6.3.1.2. Determinación de los grupos funcionales	201
6.3.2 Sólido	203
6.3.2.1 Elementos presentes (DRX y FRX).....	203
6.3.2.2 Análisis elemental.....	204
6.3.2.3 Área superficial.....	205
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	206
7.1 Conclusiones	206
7.1.1 Caracterización térmica.....	206
7.1.2 Caracterización de la cáscara de arroz, termogravimetría y comportamiento cinético de pirólisis	208
7.1.3 Reactor semi-continuo de pirólisis	209

7.1.4 Caracterización de productos.....	210
7.2. Recomendaciones.....xi.....	210
8. REFERENCIAS.....	213
RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO	226
APÉNDICE A.....	228

LISTA DE TABLAS

Tabla	xii	Página
1. La importancia de la biomasa en diferentes regiones del mundo.		25
2. Contenidos típicos de lignocelulosa de algunos materiales de plantas		36
3. Componentes minerales típicos de biomasa de plantas		46
4. Producción mundial de arroz con cáscara por país, seleccionando a los de mayor producción e inventarios.		50
5. Producción del arroz en el mundo 2002/2003.....		51
6. Producción del arroz palay en México.....		52
7. Componentes de cáscara de arroz.....		56
8. Análisis elemental y próximo de la cáscara del arroz de literatura		58
9. Modelos de degradación térmica diferentes tipo biomasa		86
10. Parámetros cinéticos para la degradación térmica de varias biomásas de literatura.....		91
11. Pirólisis de biomasa de la literatura (% peso sobre la base del material original).....		97
12. Típicas propiedades de bio-aceite producto de la pirólisis de la madera, cáscara de arroz y combustibles de petróleo convencionales.....		99
13. Composición de combustible líquido de la cáscara de arroz.....		99
14. Grupos funcionales del aceite pirolítico conforme al estudio del FT-IR.....		99
15. Propiedades del residuo sólido.....		102
16. Volúmenes de microporo y mesoporo y área superficial bet del residuo sólido.		103
17. Composición del gas no condensable.....		104
18. Resumen de ecuaciones importantes		106
19. Diseño factorial 2 ⁴ para las pruebas de termogravimetría.....		121
20. Resultados por termogravimetría.....		140
21. Temperaturas de pico máximo para la pirólisis de cáscara de arroz de TGA.		142
22. Identificación de temperaturas pico en pirólisis de cáscara de arroz y estándares por DTG/SW.....		151
23. Cuantificación de los componentes de la cáscara de arroz		151
24. Diseño de la matriz.....		159
25. Análisis de varianza.....		161
26. Señales de longitud de onda encontradas para la cáscara de arroz lavada y no lavada.		163
27. Temperatura de pico y entalpía de diferentes cascarillas.		167
28. Cp (J/g°C) mediante DSC.		171
29. Poder calorífico de la cáscara de arroz en sus dos modalidades.		172
30. Análisis elemental de la cáscara de arroz lavada y no lavada.		173

31. Análisis semi-cuantitativo de los elementos presentes en muestras de cascarilla de arroz en polvo.....	174
32. Parámetros cinéticos modelo en paralelo y serie de la cáscara de arroz en sus diferentes modalidades.....	183
33. Rendimientos de la pirólisis de cáscara de arroz en grano escala laboratorio y banco.....	188
34. Cp (J/g°C) mediante DSC del residuo sólido.....	191
35. Capacidad calorífica de biomasa y residuos sólidos.....	192
36. Poder calorífico del líquido y residuo sólido de la pirólisis de la cáscara de arroz en grano.....	194
37. Composición del bio-aceite por GC.....	198
38. Composición del bio-aceite por medio de GC/MS.....	201
39. Grupos funcionales del aceite pirolítico.....	202
40. Análisis semi-cuantitativo de los elementos presentes en el residuo sólido obtenido de la pirólisis de la cáscara de arroz.....	203
41. Análisis elemental del residuo sólido.....	205

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Fuentes de energía en el mundo en 1990.....	24
2. El uso de la biomasa y su potencial alrededor del mundo.	26
3. Procesos para obtención de energía.	28
4. Composición general de biomasa de plantas	36
5. Estructura de la celulosa.	37
6. Puentes de hidrógeno dentro y fuera de la cadena.	38
7. Producción de levoglucosano ^{xiv}	40
8. Principales componentes de la hemicelulosa	41
9. Una típica estructura del xylano.....	42
10. Estructura de p-cumaril, coniferil, y el sinapil y la resonancia de las estructuras híbridas de los radicales fenoxi producidas por la oxidación de coniferil.....	44
11. Estructura parcial de una molécula de la lignina de madera dura del haya en Europa (<i>Fagus sylvatica</i>).	46
12. Estructura primaria del grano de arroz.	54
13. Ilustración del esquema de producción de rayos X por irradiación con partículas principales (electrones, iones o rayos X)	62
14. Esquema del horno del equipo de TGA.	73
15. Gráfico típico de un termograma diferencial que muestra los eventos característicos detectables en una muestra analizada por DSC.	76
16. Termograma de línea base con portamuestra vacía.	78
17. Termograma con la línea base y la muestra.	78
18. (a) El programa de ejecución de temperatura. (b) La unión de las tres muestras. Donde S1, S2, S3 son el Δy	80
19. Procesos de conversión térmico.....	82
20. Productos de conversión térmica de biomasa	82
21. Dimensiones del reactor.....	129
22. Dimensiones de las trampas: a) trampa usada a una temperatura de 1°C; b) trampa utilizada a una temperatura de -200°C.	130
23. Imagen del sistema de reacción semi-continua y el tren de condensación: a) sistema de reacción semi-continua; b) unión entre cada trampa; c) unión metal vidrio con el reactor y la trampa.	132
24. Sistema de Reacción Semi-continuo para la pirólisis escala banco...	133
25. Curvas TG de la pirólisis de Cáscara de Arroz No Lavada en grano a diferentes velocidades de calentamiento: 1, 5, 10, 20 y 40 °C/min (de izquierda a derecha).....	140

26. Curvas de DTG a diferentes velocidades de calentamiento de Cáscara de Arroz No Lavada en grano: 1, 5, 10, 20 y 40 °C/min (de abajo hacia arriba). Evolución de volátiles definida por tres picos máximos que ocurren entre las temperaturas de 151 y 546 °C.	141
27. Termogramas obtenidos con una velocidad de calentamiento de 10°C/min con un peso inicial de 10mg en polvo y flujo de nitrógeno de 60 mL/min: a) HE-STD; b) CE-STAD; ^X c) L-STD.	144
28. Curvas de TG y DTG a una velocidad de 10°C/min con un peso inicial de 10 mg polvo y un flujo de nitrógeno de 60 mL/min: a) mezcla de HE-STD/CE-STD, b) mezcla de HE-STD/CE-STD/L-STD, c)CANLP.	145
29. Curvas de TG y DTG de modo cuasi-isotérmico con un flujo de nitrógeno de 60 mL/min con un peso inicial de 10 mg y una velocidad de calentamiento de 20°C/min de CANLP: a) muestra la temperatura máxima de las curvas de DTG, b) porcentaje de peso de cada etapa TG.	148
30. Curvas de TG y DTG con sus temperaturas máximas de descomposición de modo cuasi-isotérmico con un flujo de nitrógeno de 60 mL/min con un peso inicial de 10 mg en polvo y una velocidad de calentamiento de 20°C/min de: a) HE-STD, b) CE-STD y c) CANL.	149
31. Curvas de TG y DTG con su porcentaje y sus múltiples reacciones en cada etapa de modo cuasi-isotérmico con un flujo de nitrógeno de 60 mL/min con un peso inicial de 10 mg en polvo y una velocidad de calentamiento de 20°C/min de: a) HE-STD, b) CE-STD y c) CANL.	150
32. Efecto de algunas variables en la pirólisis de cáscara de arroz lavada y no lavada en polvo : a) una velocidad de 1°C/min con un peso inicial de 1 mg, b) a 10°C/min con 10 mg de peso inicial en polvo material, c) con una velocidad de 100°C/min un peso inicial de 1 mg.	155
33. Efecto de algunas variables para la pirólisis de cáscara de arroz no lavada comparando el peso inicial de la muestra de 1 mg y 15 mg: a) una velocidad de 1°C/min en polvo; b) a 100°C/min muestra en polvo; c) velocidad a 100°C/min muestra en grano.	156
34. Influencia del tamaño de la partícula en la pirólisis de la cáscara de arroz: a) con una velocidad de 1°C/min y 1 mg de peso inicial; b) 10 °C/min con 10 mg de peso inicial; c) a 100°C/min y 1 mg de peso inicial.	157
35. Influencia de la velocidad de degradación de 1 y 100°C/min en la pirólisis de la cáscara de arroz: a) TG de cáscara en polvo; b) DTG cáscara en polvo; c) TG de cáscara en grano.	158
36. Gráfica de probabilidad normal de la media de efectos.	161
37. Microscopio óptica de la cáscara de arroz: (a) dentro de la epidermis de CANL (10x); (b) dentro de la epidermis de CANL (20x); (c) fuera de la epidermis de CANL (10x); (d) fuera de la epidermis de CANL; (e) CANLP (20x); (f) dentro de la epidermis de CAL (20x); (g) dentro de la epidermis de CAL (20x); (h) CALP (20x).	163
38. Espectros obtenidos por FT-IR. (a) Cáscara de arroz no lavada en polvo; (b) Cáscara de arroz lavada en polvo.	164

39. Termograma de DSC: a) CNL, b) CNLP. Condiciones: velocidad de calentamiento de 10°C/min, flujo de nitrógeno de 30 mL/min como gas acarreador y una temperatura final de 500°C.....	167
40. Termograma de DSC de CALP. Condiciones: velocidad de calentamiento de 10°C/min, flujo de nitrógeno de 30 mL/min como gas acarreador y temperatura final de 500°C.....	167
41. Curvas térmicas Cp contra temperatura. (Una velocidad de calentamiento de 10°C/min) ^{xvi}	170
42. Difractogramas: a) CALP b) CANLP.....	175
43. Curvas DTG simulada contra experimental de cáscara de arroz no lavada en polvo. Modelo en serie (5 °C/min, 60 mL/min de Nitrógeno, 10 mg de peso inicial).....	179
44. Curvas de TG simulada contra experimental de cáscara de arroz no lavada en polvo. Modelo en serie (5 °C/min, 60 mL/min de Nitrógeno, 10 mg de peso inicial).....	180
45. Curvas de TG simulada contra experimental de cáscara de arroz no lavada en polvo. Modelo en paralelo (5 °C/min, 60 mL/min de Nitrógeno, 10 mg de peso inicial).....	181
46. Curvas de DTG simulada contra experimental de cáscara de arroz no lavada en polvo. Modelo en paralelo (5 °C/min, 60 mL/min de Nitrógeno, 10 mg de peso inicial).....	181
47. Energía de Activación en función de la velocidad de calentamiento de la CANLP. Modelo en serie.....	184
48. Energía de Activación en función de la velocidad de calentamiento de: a) cáscara de arroz no lavada en grano, b) cáscara de arroz no lavada en polvo, c) cáscara de arroz lavada en polvo. Modelo en paralelo.....	185
49. Función Energía de Activación en función de la conversión para la CANLP.....	186
50. Gráfica de Friedman de CANL diferentes velocidades de calentamiento (1, 5, 10, 20 y 40 °C/min).....	187
51. Curvas térmicas de capacidad calorífica contra temperatura.....	191
52. Poder calorífico.....	194
53. Muestra el cromatograma del bio-aceite por medio del GC.....	198
54. Cromatograma del bio-aceite por GC/MS.....	200
55. Espectro de Infrarojo del bio-aceite.....	202
56. Difractograma del residuo sólido.....	199

NOMENCLATURA

A	Factor Pre-exponencial, min^{-1}
ASTM	Sociedad Americana de Prueba de Materiales
b	Constante asumiendo que $n = 1$
CA	Cáscara de arroz
CAL	Cáscara de arroz lavada en grano
CALP	Cáscara de arroz lavada en polvo
$C_{,m}$	Capacidad Calorífica de la muestra
CANL	Cáscara de arroz no lavada en grano
CANLP	Cáscara de arroz no lavada en polvo
CE	Celulosa
CE-STD	Éstandar de celulosa
C_p	Capacidad Calorífica
C_{p1}	Capacidad Calorífica obtenida de la línea base
C_{p2}	Capacidad Calorífica obtenida de la muestra
Czs.	Cenizas
$d\alpha_i / dt$	Velocidad de degradación normalizada, min^{-1}
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DTG	Termogravimetría Diferencial o curva DTG, %peso/min
dT / dt	Velocidad de calentamiento, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
$d\Delta Q / dt$	Velocidad del incremento del calor, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$
E_a	Energía de Activación, J / mol
FAS	Servicios Agrícolas Extranjeros
FC	Carbón Fijo
F_i	Fracción sólida inicial del componente i-ésimo
FT-IR	Infrarrojo con Transformada de Fourier

GC	Cromatografía de gases
GC/MS	Cromatografía de gases/masa
HE	Hemicelulosa
HE-STD	Éstándar de hemicelulosa
HHV	Poder calorífico Alto, MJ/kg
Hum.	Humedad
HV	Poder Calorífico (Heating Value), MJ/kg
H _R	Velocidad de Calentamiento, °C / min
ΔH	Entalpía de reacción
i	i-ésimo componente
K _i	Constante de velocidad de reacción, min ⁻¹
k	Sensibilidad calorimétrica del equipo
L	Lignina
L-SDT	Estándar de lignina
La	Lavada
ln	Logaritmo natural
m	Número de Componentes
m _L	Peso de la fracción del líquido
m _S	Peso de la fracción del sólido
m _T	Peso total
m _V	Peso de la fracción de volátiles no condensables
m _x	Muestra
n	Orden de Reacción, adimensional
NL	No Lavada
NR	Caucho Natural (Natural Rubber)
P _M	Preparación del material
P/P ₀	Presión relativa
Q	Calor Requerido, J/g
Q _D	Calor de degradación, J/g
Q _S	Calor sensible (Calentamiento del sólido), J/g
Q _V	Calor latente de Volatilización de Productos, J/g
Q ₁	Calor de la línea base

Q_2	Calor de la muestra
ΔQ	Incremento de Calor de la línea base
r	Referencia
R	Constante general del estado gaseoso, 8.314 J/mol - K
SAGARPA	Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación
SIACON	Sistema de Información Agropecuaria de Consulta Norma Oficial Mexicana xix
SW	Cuasi-Isotermas (StepWise)
S_1	Δy de la línea base con la línea de la unión de las tres muestras.
S_2	Δy de la línea de la muestra con la línea de la unión de las tres muestras.
S_3	Δy de la línea del zafiro con la línea de la unión de las tres muestras.
t	Tiempo de reacción, min
T	Temperatura de reacción, °C o K
TG	Termogravimetría o curva TG, %peso
TGA	Análisis Termogravimétrico o Analizador Termogravimétrico
T_M	Tamaño de la muestra, micrómetros (μm)
T_{Pi}	Temperatura de máxima velocidad de degradación o temperatura de Pico i-ésimo (Temperatura-peak, °C)
USDA	Departamento de Agricultura de los Estados Unidos
Vls.	Volátiles
W_0	Porcentaje en peso inicial, adimensional
W_R	Porcentaje en peso final o residual, adimensional
W_{R1000}	Porcentaje en peso final a 1000°C, adimensional
XRF	Fluorescencia de Rayos X
XRD	Difracción de Rayos X
Δy	Incremento de la temperatura
Z	Factor pre-exponencial (1/seg)
α_i	Fracción de conversión, adimensional
β	Velocidad de calentamiento, °C/min

Unidades de medición

xx

L	Litros (volumen)	°C	Grados Celsius (temperatura)
mg	Miligramos (peso)	K	Kelvin (temperatura)
μm	Micrómetros (diámetro)	kg	Kilogramo (peso)
mL	Mililitros (volumen)	% en peso	Porcentaje en peso (Peso)
min	Minutos (tiempo)	ton	Toneladas (peso)
mm	Milímetros (diámetro)	g	Gramos (peso)

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes problemas para el hombre en la actualidad es la dependencia de los combustibles fósiles para obtener energía que utiliza para mantener su sistema de producción y mejorar cada vez más su estilo de vida, la forma de obtener dicha energía está asociada a la liberación de una gran cantidad de emisiones de gases, cuya acción tiene múltiples e importantes efectos negativos sobre el medio ambiente y diversos trastornos económicos.

Para solucionar este dilema se han investigado y desarrollado diversas tecnologías utilizando otras materias primas, una de ellas es la conversión de biomasa para la obtención de energía, esta técnica se ha convertido en un campo de estudio de gran importancia a nivel mundial.

La biomasa, en sentido estricto, puede definirse como el conjunto de materiales de origen biológico que son susceptibles de ser utilizados para otros

fines distintos a los alimentarios, quedando excluidos todos los productos agrícolas que sirvan para alimentación del hombre o los animales domésticos. Teniendo en cuenta la definición de biomasa, los materiales biomásicos pueden tener los siguientes orígenes (Demirbaş, 2001):

- a) Natural: Es la biomasa que se produce en los bosques naturales y, en general, en los ecosistemas naturales.
- b) Residual: Entre las biomásas de origen residual están las resultantes de la actividad humana (residuos forestales y de industrias de madera, residuos agrícolas, residuos sólidos urbanos, aguas residuales urbanas, lodos de depuradoras, residuos ganaderos y residuos agroindustriales.
- c) Cultivos energéticos: Son aquellos cultivos dedicados a la producción de biomasa con fines no alimentarios, para la producción de energía. Estos incluyen pequeñas plantaciones de energía como el eucalipto y álamos. Se dice de aquellas áreas cultivadas con el objetivo específico de producir materia energética, como puede ser una plantación de caña o remolacha azucarera para la obtención de alcohol combustible, o bien, una plantación de girasol para la obtención de aceite vegetal combustible.
- d) Excedentes de cosechas agrícolas. Esta fuente de biomasa se sitúa entre la biomasa residual y la energética y está constituida por aquellos excedentes agrícolas que al no encontrar posibilidad de utilización comercial en el mercado alimentario son destinados a otros usos.

La producción de energía renovable por medio del uso de la biomasa presenta aspectos interesantes bajo los puntos de vista energéticos, de materia prima, medioambiental y socioeconómica. La biomasa en 1990 fue la cuarta fuente más grande de la energía en el mundo, proveyendo cerca del 13% de uso de la energía primaria (ver figura 1) (Hall, 1997).

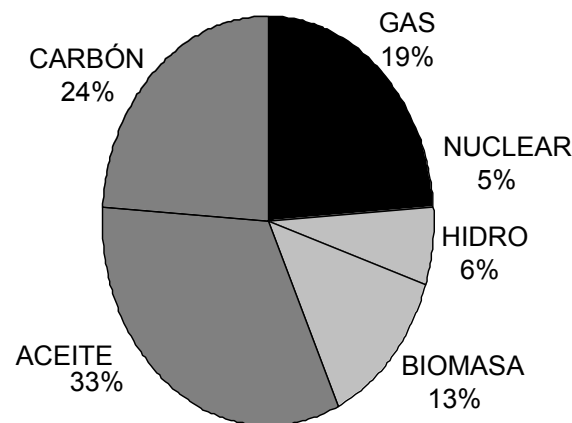


Figura 1. Fuentes de energía en el mundo en 1990 (Hall, 1997).

La biomasa ocupa el cuarto lugar en el mundo como una fuente de energía, cubriendo el 14% aproximadamente de las necesidades energéticas del mundo; la biomasa es la fuente más importante de energía en los países subdesarrollados, abasteciéndose en un 35% con este tipo de energía.

El uso de los combustibles de la biomasa proporciona ventajas substanciales si se toma en cuenta la preocupación respecto a las condiciones del medio ambiente (Hall, 1997; McGowan, 1991).

La importancia de la biomasa en diferentes regiones se muestra en la tabla 1, en donde ésta varía significativamente de una región a otra. En Europa, América del Norte y Medio Oeste, el consumo de energía final total de biomasa es de 2-3% en promedio.

TABLA 1
LA IMPORTANCIA DE LA BIOMASA EN DIFERENTES REGIONES DEL MUNDO.

Región	Porcentaje de biomasa como consumo de energía final
África	60.0
Asia del Sur	56.3
Asia del Este	25.1
China	23.5
Latino América	18.2
Europa	3.5
América del Norte	2.7
Medio oeste	0.3

Fuente: Demirbas, 2005

El uso de los diferentes tipos de biomasa se va extendiendo poco a poco en todo el mundo supliendo a los energéticos de origen fósil, en la figura 2 se observa una comparación entre el producto de la biomasa y su utilización, existiendo regiones en donde incluso la aplicación es mayor a la producción y la obtenida de las cosechas muestra un porcentaje de importante consideración.

Se han encontrado diferentes formas para procesar materiales orgánicos en la obtención de energía. Los desechos agrícolas pueden convertirse en formas útiles de energía, la cual pertenece a una energía renovable. Generalmente los

procesos de conversión de bio-energía son clasificados en dos amplios caminos: termoquímicos y bioquímicos.

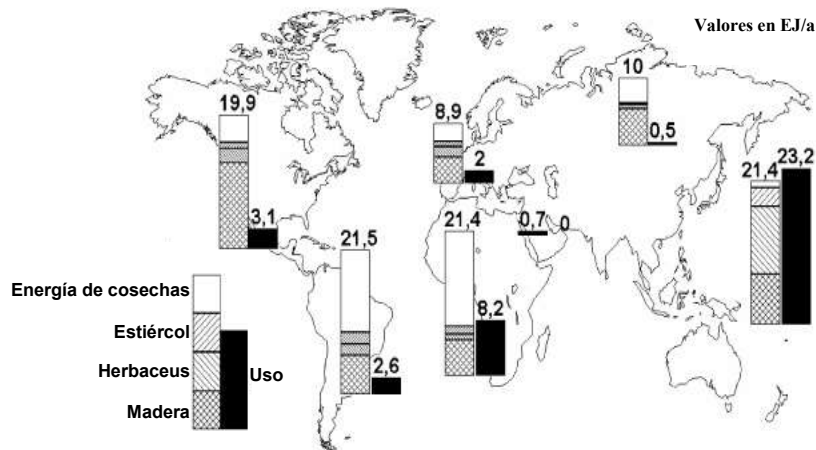


Figura 2. El uso de la biomasa y su potencial alrededor del mundo (Bauen y Kaltschmitt, 2001).

1.1 Procesos termoquímicos

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.

Estos compuestos volátiles (formados por cadenas largas del tipo C_nH_m , y presencia de CO_2 , CO e H_2) son los que concentran una gran parte del poder calorífico de la biomasa. El poder calorífico de la biomasa depende mucho del tipo de biomasa considerada y de su humedad. Así normalmente estos valores

de poder calorífico de la biomasa se pueden dar en base seca o en base húmeda.

En general se puede considerar que el poder calorífico de la biomasa puede oscilar entre los 3000 – 3500 kcal/kg para los residuos ligno-celulósicos, los 2000 – 2500 kcal/kg para los residuos urbanos y finalmente los 10000 kcal/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, en el caso 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.

Desde el punto de vista energético resulta conveniente dividir la biomasa en dos grandes grupos húmeda y seca. La figura 3 es el resultado del análisis de la literatura.

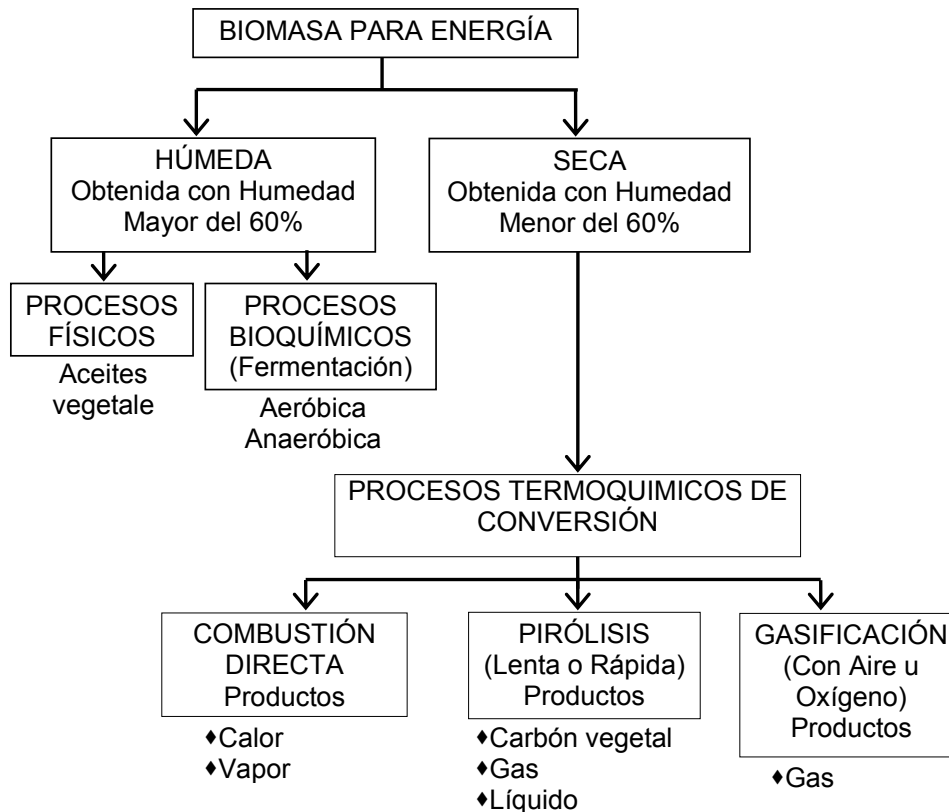


Figura 3. Procesos para obtención de energía.

Debido al alto valor calorífico y al análisis último de residuos agrícolas, estos desechos son potencialmente útiles para la obtención de energía de las siguientes formas: gases combustibles, bio-aceite, residuos sólidos, vapor o electricidad, sobre todo cuando son procesados termoquímicamente.

1.1.1 Combustión directa

La combustión es el proceso más sencillo y más ampliamente utilizado, tanto en el presente como en el pasado. Se refiere a la oxidación térmica rápida o a la quema de materiales orgánicos en presencia de suficiente oxígeno, en forma controlada, con la evolución del calor, el cual es el producto aprovechable.

El proceso ha sido ampliamente aplicado en varias escalas para convertir la biomasa en calor y/o electricidad con la utilidad de un ciclo de vapor (por ejemplo: en la estufa, horno, caldera, o la turbina de vapor). Es una tecnología probada, por ejemplo, a pequeña escala en casas u otras aplicaciones no-industriales como en la cocina doméstica y la calefacción del espacio, aunque pueden ser ineficaces y generar algunos problemas de contaminación en el aire.

1.1.2 Gasificación

La gasificación consiste en la conversión de biomasa con vapor agregado (gasificado de vapor) y/o hidrógeno (hidrogasificación) en una mezcla de fracción gaseosa con una oxidación parcial a alta temperatura. El producto resultante es un gas principalmente compuesto de monóxido de carbón, hidrógeno, bióxido de carbón, nitrógeno, vapor de agua y hidrocarburos de C_1 a C_3 .

El gas del producto después del pretratamiento o limpieza, puede usarse como alimentación en la producción de químicos, o convirtiéndolo en calor y electricidad directa en máquinas, turbinas y calderas.

Para actualizar la eficacia de energía (arriba de 50%), los recientes desarrollos se han enfocado en la combinación de gasificación con un ciclo de biomasa (BIG/CC).

1.1.3 Pirólisis

La pirólisis se describe como la descomposición térmica de compuestos orgánicos (macromoléculas) de biomasa en ausencia de oxígeno para la obtención de productos de menor peso molecular bio-aceite (alquitrán, bio-combustible, bio-crudo), residuo sólido y fracción gaseosa (gases combustibles). Estos productos pueden ser útiles como combustibles.

Hay dos enfoques para la conversión de energía por medio de pirólisis. El primer enfoque, referente a la pirólisis convencional o tradicional, es maximizar la producción de combustible gas en las condiciones preferidas de alta temperatura, velocidad de calentamiento baja y tiempo de residencia largo de gas, o para realizar la producción de residuo sólido con la temperatura y velocidad de calentamiento baja. El otro enfoque, se refiere la llamada pirólisis flash o la pirólisis rápida, se utiliza para maximizar la producción del líquido con

las condiciones del proceso de baja temperatura, alta velocidad de calentamiento y corto tiempo de residencia del gas.

Debido a la pobre estabilidad y corrosividad en el uso del bio-aceite, el producto líquido aún necesita tratarse por medio de bajos contenidos de oxígeno y remover los residuos significativos a través de la hidrogenación y/o rompimiento catalítico. En el futuro, el bio-aceite purificado puede usarse como el combustible en las calderas, motores, o turbinas, o también siendo considerado en los procesos en refinerías como alimentación.

También es posible extraer o derivar una gran variedad de productos químicos del bio-aceite, incluyendo: saborizantes artificiales, resinas, agroquímicos, fertilizantes y agentes para control de emisiones. La purificación para combustibles utilizados en transportación es factible, pero no rentable hasta este momento (Tsai y Chou, 2005).

La pirólisis es la descomposición térmica de materiales en la ausencia de oxígeno, o con significativamente menos oxígeno del requerido para la combustión completa. Es importante diferenciar la pirólisis de la gasificación. La gasificación descompone la biomasa sin gas, controlando cuidadosamente la cantidad presente de oxígeno (Mohan *et al.*, 2006). En la pirólisis es difícil definir el proceso, sobre todo cuando es aplicado a la biomasa. Las investigaciones más antiguas generalmente igualan la pirólisis con la

carbonización, en donde el producto principal, de un trabajo por horas, es el residuo sólido. Hoy el término pirólisis describe a menudo procesos en donde se prefieren los aceites como productos y el tiempo de residencia es mucho menor. Los cambios generales que ocurren durante la pirólisis son los siguientes (Sinha *et al.*, 2005):

- 1.- La transferencia de calor por medio de una fuente para aumentar la temperatura dentro del combustible;
- 2.- La iniciación de las reacciones primarias a altas temperaturas liberan volátiles y residuos sólidos.
- 3.- Hay un intercambio de calor entre el flujo de volátiles calientes y la materia prima.
- 4.- La condensación de algunos volátiles por medio del enfriamiento del combustible y sus reacciones secundarias, pueden producir el alquitrán.
- 5.- Las reacciones secundarias de la pirólisis catalítica proceden de las reacciones primarias simultáneamente en competencia.
- 6.- Además la descomposición térmica produce un cambio de reacciones de vapor de agua, recombinación de radicales y también pueden ocurrir deshidrataciones, que están en función del tiempo de residencia del proceso /temperatura/ perfil de presión.

Durante las últimas dos décadas, en la investigación fundamental de la pirólisis rápida se han demostrado rendimientos altos principalmente de líquidos no equilibrados y gases, incluyendo químicos valiosos, intermedios químicos,

petroquímicos y combustibles, obtenidos de materiales carbonosos. Así, la biomasa de más bajo valor, por medio de la tradicional pirólisis, puede ser remplazado por un combustible gas de alto valor, un aceite combustible o químicos, en la pirólisis rápida (Bridgwater *et al.*, 2001).

1.2 Procesos bioquímicos

Se utilizan dos procesos principales: biodigestión anaerobia y fermentación alcohólica, que son utilizados ampliamente para la conversión de energía de biomasa con contenido de humedad alta (mayor del 60%), como el estiércol animal y bio-lodo. Básicamente estos procesos se realizan por medio de acciones biológicas que convierten biomasa líquida o semi-sólida en un bio-gas o combustible líquido (es decir etanol).

1.2.1 Biodigestión anaerobia

La biodigestión anaerobia es la conversión o degradación de desechos de materiales orgánicos a través de las acciones microbianas en ausencia de oxígeno para generar una mezcla de gases, que en su conjunto, reciben el nombre de bio-gas. Este gas principalmente consiste en metano y bióxido de carbono y contiene varias trazas de componentes como los sulfuros de hidrógeno, ácidos y tioles. Básicamente el proceso considera tres etapas (Daniel, 1997):

- 1) Hidrólisis.- etapa en la que los polisacáridos (celulosa, almidón, etc.), los lípidos (grasas) y las proteínas, son reducidas a moléculas más simples.

2) Acidogénesis.- etapa en que los productos formados anteriormente son transformados principalmente en ácido acético, hidrógeno y CO_2 .

3) Metanogénesis.- los productos resultantes de esta etapa son metano y CO_2 , mayormente.

Un ejemplo típico es el gas de la basura de los residuos sólidos municipales enterrados en los sitios de desperdicios sanitarios. El gas producido por la basura generalmente consiste de metano (arriba de un 50%), que puede ser purificado y entonces puede quemarse en máquinas o turbinas para producir calor y electricidad. Prácticamente, el bio-gas normalmente se produce usando el estiércol animal en un recipiente hermético (digestor) (Tsai y Chou, 2005).

Debido al alto valor de calentamiento ($5400\text{--}6000 \text{ kcal/Nm}^3$) del bio-gas, este puede hacer directamente combustión en los hornos de cocina, o usarlo como gas combustible en máquinas con combustión interna para generar electricidad, o, en un futuro actualizar la calidad del gas natural por la remoción de bióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

1.2.2 Fermentación alcohólica

Se sabe bien que la fermentación es comercialmente aplicada en la producción de vinos alcohólicos de las cosechas de azúcar (por ejemplo el azúcar de caña, melazas) y cosechas de almidón (por ejemplo arroz y trigo). Así el etanol producido de biomasa con la presencia de organismo (por ejemplo la

levadura), provee un combustible de alta calidad para almacenamiento y transporte.

Debe notarse que la conversión bioquímica de desechos de madera es más difícil para la degradación del fermentativo y es necesario primero averiarse con ácido o por hidrólisis enzimático debido a la presencia de polisacáridos de cadena larga. Con base en la utilización de energía, el etanol producido después de la purificación de destilación puede usarse como un suplemento o puede sustituir a la nafta o la gasolina en automóviles. También, los materiales de biomasa para la fermentación alcohólica son generalmente residuos de los procesos agrícolas. La melaza se ha bio-convertido en un producto resultante en la industria del azúcar utilizad  para la producci3n de etanol.

1.3 Componentes de biomasa

La composici3n química de la biomasa es muy diferente a la del aceite de carb3n, los aceites exquisitos, etc. La presencia de cantidades grandes de oxígeno en las plantas de cadenas polímeras carbohidratadas, significan químicos pirolíticos que son claramente diferentes de otros combustibles f3siles.

La madera y otros tipos de biomasa de plantas son un material esencialmente compuesto de oxígeno contenido en polímeros orgánicos. En la principal estructura de los componentes químicos (figura 4) con peso molecular

alto están los polímeros carbohidratos, oligómeros (65%-75%) y lignina (18%-35%).

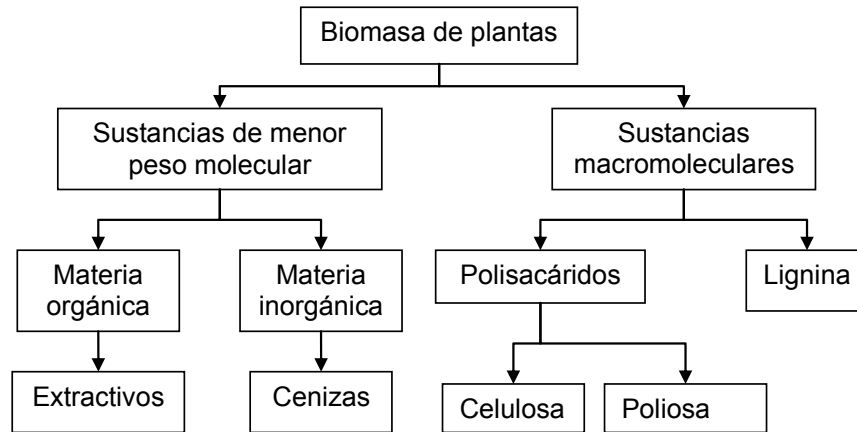


Figura 4. Composición general de biomasa de plantas (Mohan *et al.*, 2006).

De menor peso molecular se encuentran los compuestos principalmente de extractivos orgánicos y minerales inorgánicos, que también son característicos de la madera (normalmente 4%-10%) (Rowell, 1984). Los principales constituyentes son la celulosa (un polímero de glucosano), hemicelulosa (que también se llama poliosa), lignina, extractivos orgánicos y los minerales inorgánicos. El porcentaje en peso de celulosa, hemicelulosa, y lignina varía en las diferentes especies de la biomasa. El contenido típico de lignocelulosa de algunos materiales de plantas se muestra en la tabla 2.

TABLA 2

CONTENIDOS TÍPICOS DE LIGNOCELULOSA DE ALGUNOS MATERIALES DE PLANTAS.

Material de plantas	Contenido Lignocelulosa (%)		
	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina
Césped (maduro) ^a	40.0	32.0	4.7

Paja del arroz ^b	27.2	34.0	14.2
Madera de abedul ^b	25.7	40.0	15.7

^a Datos tomados de Van, 1964

^b Datos tomados de Solo, 1965

Los productos de pirólisis de biomasa son una combinación compleja de los productos de la pirólisis individual de celulosa, hemicelulosa, y extractivos, cada uno de los cuales tienen sus propias características cinéticas. Además, los resultados de las reacciones secundarias se logran mediante la combinación de productos de las reacciones primarias, los de la pirólisis y las moléculas originales de alimentación.

1.3.1 Celulosa

Las fibras celulósicas proporcionan la dureza de la madera y comprenden del 40 al 50 % en peso de celulosa de biomasa (Rowell, 1984). La celulosa es un polímero lineal que tiene un alto peso molecular (de 10^6 o más) de unidades de $\beta(1\rightarrow4)$ -D-glucopiranosas en la estructura 4C_1 (figura 5). La estructura totalmente ecuatorial de residuos de β -glucopiranosas estabiliza la estructura larga, mientras minimiza la flexibilidad.

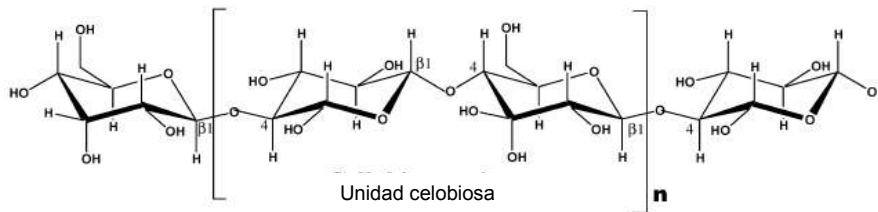


Figura 5. Estructura de la celulosa (Mohan *et al.*, 2006).

La anhídrido glucosa se forma vía remoción de agua de cada glucosa, es polimerizada en cadenas de celulosa largas que contienen 5000-10000 unidades de glucosa. La unidad repetida básica del polímero celuloso consiste en dos unidades de anhídrido glucosa, llamado unidad celobiosa.

La celulosa es insoluble y cristalina (celulosa I_α) consistiendo de 2000 a 14000 residuos. El enlace de hidrógeno intramolecular (O3-H→O5' y O6→H-O2') y dentro de la cadena (O6-H→O3') sostiene la cadena lineal, permitiendo apilar la banda hidrófoba (Zugenmaier, 2001). Cada residuo se orienta a 180° dentro de la cadena próxima. Los filamentos individuales de la celulosa no son intrínsecamente menos hidrófilicos, o ninguno más hidrófobico, que algunos otros polisacáridos solubles (como la amilosa). La celulosa es una gran cadena lineal con enlaces que desembocan en hidrógenos (figura 6).

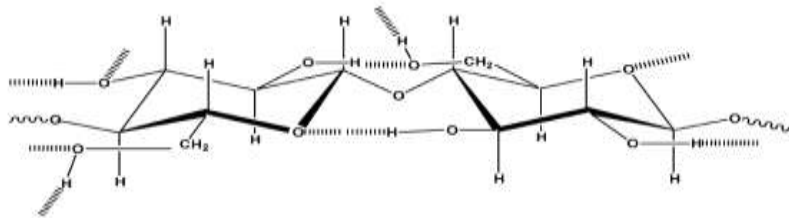


Figura 6. Puentes de hidrógeno dentro y fuera de la cadena (Mohan *et al.*, 2006).

Los grupos de celulosa cambian espiralmente en el espacio para crear una capa delgada de microfibras en la parte superior, las cuales son unidades de construcciones básicas para una variedad de fibras complejas. Estas microfibras forman estructuras tubulares que corren a lo largo de un eje

longitudinal. La estructura cristalina de la celulosa resiste mejor la descomposición térmica que la de la hemicelulosa. Las regiones amorfas en la celulosa existentes contienen agua dentro de la biomasa para su hidratación y liberación de humedad. Esta agua, cuando es rápidamente calentada, rompe la estructura por una presión de vapor como el proceso de la deshidratación química de las moléculas celulosas.

La degradación de la celulosa ocurre a 240-350°C para producir anhidrocelulosa y levoglucosano. Cuando la celulosa es pirolizada a una velocidad de calentamiento de 12 °C/min bajo helio en Análisis Térmico Diferencial (DTA) experimental, se observa una endoterma a 335 °C (la temperatura de pérdida de peso máxima). La reacción está completa en 360 °C (Tang y Neill, 1964). El levoglucosano se produce cuando el radical del glucosano se genera sin el puente de oxígeno de la unidad del monómero precedente (observado en la figura 7).

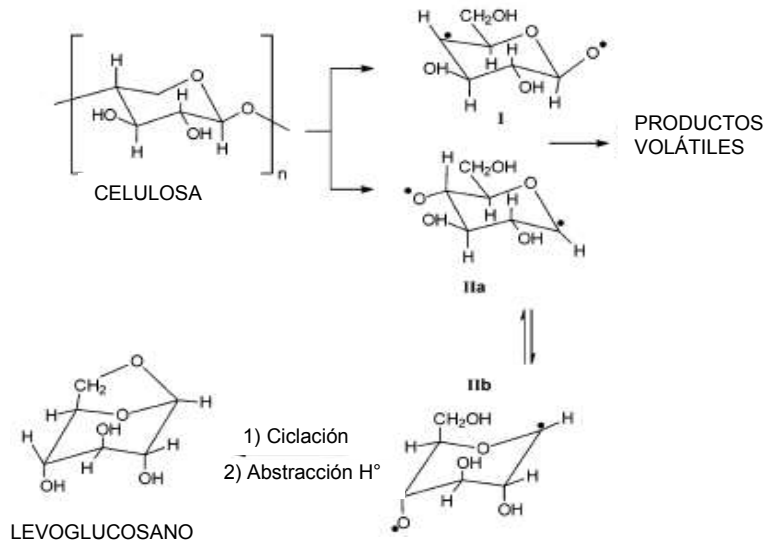


Figura 7. Producción de levoglucosano (Mohan *et al.*, 2006).

Los grupos funcionales de hidroxilo C-6 transfieren un protón al catión C-1 durante la formación de un puente de oxígeno 1-6 (Modorsky *et al.*, 1956). Pakhomov *et al.* (1957), también propusieron que la formación de los radicales intermedios y la degradación ocurren a través de uno de dos biradicales. Específicamente, un grupo hidroxilo en el radical 1 es transformado de C-6 a C-4, que ocurre durante la formación del puente de oxígeno de C-1 a C-6.

1.3.2 Hemicelulosa

Un segundo constituyente químico principal de la biomasa es la hemicelulosa, la cual es conocida como la poliosa. Una gran diversidad de hemicelulosa usualmente corresponde del 25 al 35 % en peso de la madera seca, 28% en madera blanda, y 35% en madera dura (Rowell, 1984). La

hemicelulosa es una mezcla de varios monosacáridos polimerizados como la glucosa, manosa, galactosa, xilosa, arabinosa, ácido 4-O-metilo glucurónico y residuos de ácidos galacturónico (Figura 8). La hemicelulosa tiene bajo peso molecular comparado con la celulosa. El número de repeticiones de monómeros sacáridos es sólo ~150, comparado con el número de la celulosa (5000-10000).

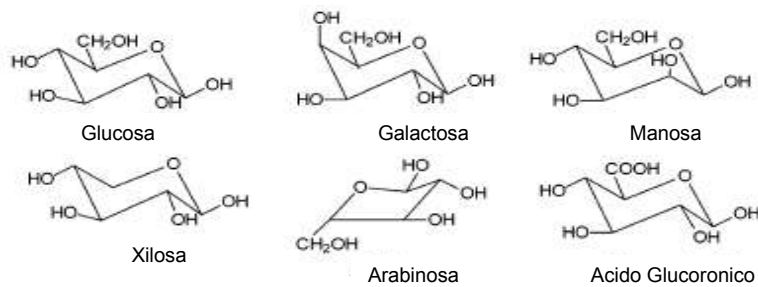


Figura 8. Principales componentes de la hemicelulosa (Mohan *et al.*, 2006).

La celulosa sólo tiene glucosa en su estructura, mientras que la hemicelulosa tiene una composición heteropolisacárido y algunas ramificaciones cortas pendientes a lo largo de las principales cadenas poliméricas.

La hemicelulosa se descompone a temperaturas de 200-260°C, dando lugar a más volátiles, menos alquitranes y menos cadenas que la celulosa (Soltés y Elder, 1981). La mayoría de la hemicelulosa no produce una cantidad significativa de levoglucosano. Muchos de los ácidos acéticos liberados de la biomasa durante la pirólisis se atribuyen a la desacetilación de la hemicelulosa. La madera dura es rica en xilano (figura 9) y contiene una pequeña cantidad

de glucomano. La hemicelulosa de la madera blanda contiene una pequeña cantidad de xylano, y ésta es rica en galactoglucomano.

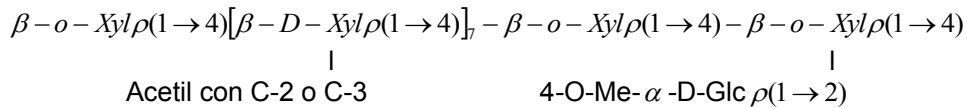


Figura 9. Una típica estructura del xylano (Mathews *et al.*, 2003).

La descomposición térmica de la hemicelulosa comienza a ocurrir a más bajas temperaturas que la celulosa cristalina. La pérdida de hemicelulosa en la pirólisis de la madera sucede lentamente en un rango de temperatura de 130-194°C, pero la mayoría de esta pérdida ocurre antes de los 180°C (Runkel y Wilke, 1951). Sin embargo, la descomposición rápida de la hemicelulosa contra la celulosa no es conocida durante la pirólisis rápida, la cual se completa en pocos segundos a una velocidad de calentamiento rápida. Es importante considerar que este compuesto varía dependiendo de la edad, y variabilidad de las especies cultivadas y mejoradas

1.3.3 Lignina

La palabra lignina proviene del término latino *lignum*, que significa madera; así, a las plantas que contienen gran cantidad de lignina se las denomina “leñosas”. El tercer componente principal de la madera es la lignina que cuenta de un 23 a 33 % en peso de madera blanda y 16 a 25 % en peso de la madera dura (Bridgwater, 2003). La lignina es una resina amorfa entrecruzada y

enlazada a una estructura no exacta. Es la principal aglutinante de componentes celulósicos fibrosos, mientras que también provee de una protección contra la destrucción rápida microbiana o fúngica de las fibras celulosas, impidiendo la penetración de las enzimas destructivas en la pared celular. La lignina realiza múltiples funciones que son esenciales para la vida de las plantas. Por ejemplo, posee un importante papel en el transporte interno de agua, nutrientes y metabolitos. Proporciona rigidez a la pared celular y actúa como puente de unión entre las células de la madera, creando un material que es notablemente resistente a los impactos, compresiones y flexiones.

La lignina es tridimensional, altamente ramificada y poli-fenólica, que consiste en una irregular serie de unión "hidroxi-" y "metoxi-" sustituyendo las unidades de fenilpropano (McCarthy y Islam, 2000). Estas tres unidades de monómeros de fenilpropano exhiben las estructuras de p-coumaril, el coniferil y el sinapil (figura 10); en la biosíntesis de la lignina, estas unidades sufren dimerización del radical y la oligomerización extensa, y estos en el futuro se polimerizan y entrecruzan. Los híbridos en resonancia del radical, formado en la oxidación del coniferil, ilustra la posición donde la dimerización del radical ocurre durante la formación de la lignina.

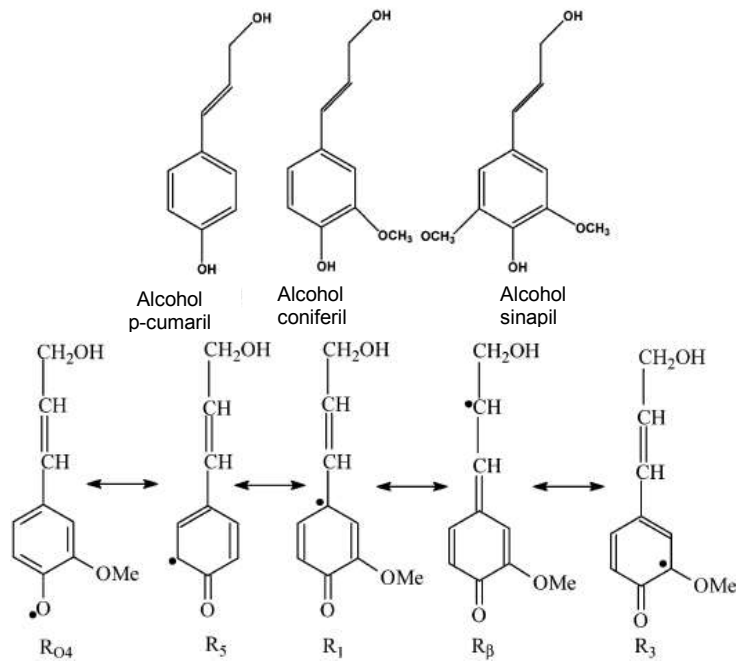


Figura 10. La estructura de p-cumaril, coniferil, y el sinapil y la resonancia de las estructuras híbridas de los radicales fenoxi producidos por la oxidación de coniferil (Mohan *et al.*, 2006).

La lignina de la madera dura y blanda tiene estructuras diferentes. La lignina “Guaiacil” se encuentra predominantemente en la madera de tipo blanda, resulta de la polimerización de una fracción alta de coniferil de unidades de fenilpropano. La lignina “Guaiacil-siringil” se encuentra típicamente en muchos tipos de maderas duras, es un copolímero de los coniferil y de las unidades de sinapil fenilpropano donde el fragmento de unidades del sinapil es más alto en la lignina de madera blanda. La lignina tiene una estructura amorfa, la cual permite un gran número de posibles enlaces entre unidades individuales, debido a que la reacción del radical tiene una condensación aleatoria no selectiva. Las uniones del eter predominan entre las unidades de la lignina, a

diferencia de la función acetal encontrada en la celulosa y hemicelulosa, pero la unión carbón-carbón también existe. El enlace covalente también existe entre la lignina y polisacárido (Fengel y Wegner, 1984), la cual refuerza fuertemente la firmeza del enlace de adhesión entre las fibras de la celulosa y la lignina. Una pequeña parte del polímero de la lignina se observa en la figura 11, mostrando algunos enlaces químicos típicos de la lignina.

Las propiedades físicas y químicas de diferentes ligninas dependen de la extracción o tecnología de aislamiento usada para separarla. Debido a que la lignina durante el aislamiento es inevitablemente modificada y degradada parcialmente, los estudios de la descomposición térmica de la lignina separada no podría competir con la pirólisis de este componente cuando está presente en la biomasa original. La lignina se descompone en un rango de calentamiento de 280-500°C (Soltes y Elder, 1981).

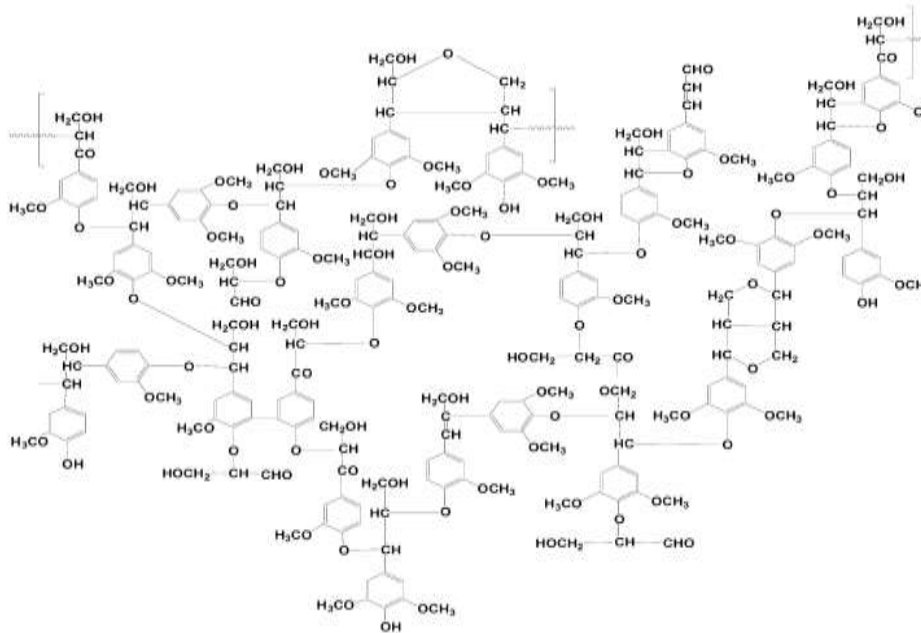


Figura 11.- Estructura parcial de una molécula de la lignina de madera dura del haya en Europa (*Fagus sylvatica*). Las unidades de fenilpropanoide que comprenden a la lignina no tienen enlaces simples de manera repetida. La lignina del haya contiene unidades derivadas del alcohol coniferil, alcohol sinapil, y alcohol p-cumaril en la proporción aproximada de 100:70:7 y es típica de la lignina de madera dura. La lignina de la madera blanda contiene relativamente menos unidades de alcohol sinapil. (Nimz y Tappi, 1973).

La pirólisis de la lignina produce fenoles por la segmentación de éter y enlaces carbón-carbón. Es más difícil de deshidratar la lignina que la celulosa o hemicelulosa. La pirólisis de la lignina produce más residuo carbonizado que el que se obtiene de la pirólisis de la celulosa. En los estudios de DTA a bajas velocidades de calentamiento, se observa un pico ancho exotérmico que se extiende de 290°C a 389°C, seguido por un segundo pico exotérmico a 420°C hasta 500°C (Berkowitz, 1957). La descomposición de la lignina en la madera comienza a 280°C y continúa a 450-500°C, con una velocidad máxima

comienza a observarse la descomposición a 350-450°C (Kudo y Yoshida, 1957). El producto líquido de la pirólisis de la lignina es conocido como ácido piroligneus, que consiste típicamente del ~20% de componentes acuosos y el ~15% de residuo de alquitrán, calculado en base seca de la lignina. La porción acuosa es compuesta de metanol, ácido acético, acetona y agua, considerando que el residuo de alquitrán consiste principalmente de compuestos fenólicos homólogos. El producto gaseoso representa el 10% en peso de la lignina original y contiene metano, etano y monóxido de carbono.

1.3.4 Minerales inorgánicos

La biomasa también contiene un volumen mineral pequeño que termina en la ceniza de la pirólisis. La tabla 3 muestra algunos valores típicos de los componentes minerales encontrados en las astillas de madera, expresado como un porcentaje en peso seco de la madera (WoodEnergy.ie, 2006).

TABLA 3
COMPONENTES MINERALES TÍPICOS DE BIOMASA DE
PLANTAS

Elemento	% en peso^a
potasio, K	0.10
sodio, Na	0.015
fósforo, P	0.02
calcio, Ca	0.20
magnesio, Mg	0.04

^a Materia en base seca

Fuente: WoodEnergy.ie, 2006

1.3.5. Extractos orgánicos

Un quinto elemento de la biomasa son los extractos orgánicos. Éstos pueden ser extraídos de la madera por medio de solventes polares (como el agua, cloruro del metileno, o alcohol) o solventes no polares (como tolueno o hexano). Por ejemplo los extractos incluyen grasas, ceras, alcaloides, proteínas, fenólicos, azúcares simples, pectinas, mucílagos, gomas, resinas, terpenos, almidones, glicosidos, saponinas, y aceites esenciales. Los extractos funcionan como los intermedios en el metabolismo, reservas de energía, y defensas contra ataques microbianos y de insectos.

1.4 Residuo agrícola del arroz

El arroz es el fruto en grano de la planta del arroz (*Oryza sativa*), herbáceo anual de la familia de las gramíneas. Es el cereal más extendido por el mundo. Se cultiva ampliamente en los cinco continentes, en regiones pantanosas de clima templado o cálido y húmedo.

1.4.1 Historia

El arroz es uno de los cereales que se cultivan desde la antigüedad. El más lejano testimonio que se tiene corresponde al año 2800 a.C. en que un emperador chino estableció un rito ceremonial para la plantación del arroz. Hace 1000 años A.C. era conocido en la India y hacia el año 400 A.C. en Egipto. En la Edad Media, el arroz es introducido en el sur de Europa con la invasión de los moros. En España, no se conoce la época en la que se

introdujo, aunque los musulmanes lo cultivaron con éxito durante el tiempo de ocupación de la Península en Sevilla, Córdoba, Granada, Murcia, Alicante y Tarragona. En Europa, se cultiva también en Grecia, Turquía, Rumania, Hungría e Italia, si bien la producción es insuficiente para el consumo, lo que ha obligado a importarlo en su mayor parte. En América llega con los conquistadores; se cree que en 1694 cuando el capitán de un barco entregó unas semillas al gobernador de Charleston en pago por la reparación de su barco. En el siglo XVIII se cultiva el arroz en el sur de los Estados Unidos, el llamado arroz Carolina. El historiador Fray Pedro Simón, en 1961 afirma que en el valle del Magdalena en Colombia hubo siembras en 1580, en el área de Mariquita (Tolima). En el municipio de Prado se cultivó hace 300 años y en 1778 lo introdujeron los Jesuitas a San Jerónimo (Antioquia).

Otra de las zonas arroceras importantes, es la de los llanos, la cual inició su siembra a escala comercial hacia 1908 utilizando como mano de obra a los prisioneros de una colonia penal situada a 130 kilómetros de Bogotá, bajo la vigilancia del general Mariano Ospina Chaparro. En 1914 se instaló el primer molino de arroz con capacidad para 4 mil 800 kilos en 24 horas. Los cultivos se intensificaron en el área de los municipios de Armero, Venadillo, Alvarado y Mariquita en el Tolima, y Campoalegre en el Huila. En la actualidad, el arroz es junto con el trigo uno de los cereales más producidos a nivel mundial, sobre todo por el alto consumo de este cereal en los países asiáticos. También en España el consumo es alto (unos 7 kilos por persona y año), siendo el

componente fundamental de uno de los platos típicos de la gastronomía, la paella. En la tabla 4 podemos observar la producción mundial del arroz con cáscara desde el año de 1994 hasta el 2003 encontrando una mayor producción del arroz en China en el período de 1997-1998 comparándola con diferentes países.

TABLA 4

PRODUCCIÓN MUNDIAL DE ARROZ CON CÁSCARA POR PAÍS,
SELECCIONANDO A LOS DE MAYOR PRODUCCIÓN E INVENTARIOS.

País o región	Año Agrícola							
	1994/95	1995/96	1996/97	1997/98	1998/99	1999/00	2000/01	2001/02
Producción:	Millones de toneladas							
China	175.9	185.21	195.1	200.7	198.71	198.48	187.9	181
India	121.75	119.44	121.98	123.82	129.01	134.23	129.46	133.62
Indonesia	49.74	51.1	49.36	49.24	50.4	52.92	50.63	51.42
Bangladesh	25.25	26.53	28.33	28.3	29.78	34.6	36.55	34.5
Vietnam	24.62	26.79	27.28	28.93	30.47	31.71	31.02	31.21
Tailandia	21.4	21.8	20.7	23.5	23.62	25	25.5	25.5
Birmania	16	17	15.52	15.35	16	17	17	17
Filipinas	10.48	11.17	11.18	9.98	10.27	11.96	12.52	13.69
Japón	14.98	13.44	12.93	12.53	11.2	11.47	11.86	11.33
Brasil	11.24	10.03	9.5	8.55	11.58	11.42	10.39	10.88
Estados Unidos	8.97	7.89	7.78	8.3	8.37	9.35	8.66	9.51
Corea del sur	6.88	6.39	7.12	7.37	6.8	7.07	7.2	7.48
Pakistán	5.17	5.95	6.46	6.5	7.01	7.74	7.05	6.75
Egipto	4.57	4.4	4.9	5.4	4.2	5.83	6	5.27
Unión europea	2.2	2.11	2.6	2.7	2.69	2.7	2.42	2.44
Taiwán	2.06	2.07	19	2.04	1.86	1.99	1.91	1.97
Australia	1.1	0.95	1.39	1.32	1.36	1.1	1.76	1.5
México	0.37	0.39	0.47	0.46	0.39	0.4	0.4	0.2
Otros	37.48	38.66	21.81	39.25	41.91	42.39	40.98	40.63
Total mundial	540.15	551.33	563.4	574.24	685.64	607.34	589.21	585.8

Fuente: La Situación de Grano Mundial y la Producción Agrícola Mundial, Servicio Agrícola Extranjero, USDA. (Econometría y Finanzas, 2002)

La producción mundial del arroz en el ciclo 2002/2003 fue de 384,407 millones de toneladas (tabla 5), según el Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (FOOD MARKET EXCHANGE, 2000).

TABLA 5
PRODUCCIÓN DEL ARROZ EN EL MUNDO 2002/2003

País	Cantidad (millones de toneladas)
China	123,200
India	80,000
Indonesia	32,500
Bangladesh	26,000
Vietnam	20,500
Tailandia	16,500
Birmania	10,440
Filipinas	8,300
Japón	8,200
Brasil	7,600
Estados Unidos	6,457
Corea del Sur	5,300
Egipto	3,800
Pakistán	3,500
Unión Europea	1,792
Taiwán	1,197
Australia	965
Otros	28,156
TOTAL MUNDIAL	384,407

Fuente: USDA (Departamento de Agricultura de los Estados Unidos), Servicios Agrícolas Extranjeros (FAS), 2003. (Food Market Exchange, 2000).

En México se produce principalmente arroz palay, en el 2004 su producción fue de 161,546.43 de toneladas (tabla 6) según el Sistema de Información Agropecuaria de Consulta (SIACON), 2004 (SAGARPA, 2005).

TABLA 6
PRODUCCIÓN DEL ARROZ PALAY EN MÉXICO

Año	Producción (Ton)
2004	161,546.43
2003	235,763.66
2002	211,307.30
2001	226,638.56
2000	351,446.51
1999	326,513.10
1998	458,112.24

Fuente: SAGARPA, 2005

1.4.2 Procesamiento

La primera operación que se lleva a cabo en la industria consiste en la limpieza y posteriormente el descascarillado. Con este proceso se elimina la cascarilla dura que protege al grano cuando está en la espiga. Así se obtiene el arroz moreno o integral, rico en vitaminas del grupo B, minerales y fibra. Después se somete a un proceso denominado "mondado" con el cual se logra eliminar total o parcialmente la cutícula o salvado que recubre al grano y el germen, pero lamentablemente se eliminan gran parte de vitaminas, minerales y fibra. El germen desaparece totalmente con el último proceso: el pulido, con lo que se logra evitar que el arroz se enrancie mientras esté almacenado, pero se reduce notablemente su calidad nutritiva.

Existe un proceso más moderno, el vitaminado, que consiste en la impregnación de los granos de arroz de vitaminas mediante la inmersión de estos en una solución de ellas y secándolos a continuación. Ésta es una de las

razones por las que se debe evitar lavar los arroces antes de realizar cualquier receta, ya que se perderían las vitaminas hidrosolubles. Otra razón sería la pérdida de almidón, necesario para dar el aspecto deseado a muchos platos. Al final de todos los procesos el arroz blanco ha perdido un 15% de su peso.

En algunos países asiáticos, como India y Pakistán, el arroz se ha sometido durante siglos a un proceso de vaporizado y posterior secado antes de proceder con el descascarillado. La finalidad era facilitar este último proceso. Esta técnica logra un efecto secundario de vital importancia, parte de las vitaminas y de los minerales del salvado pasan al grano de arroz, con lo que este se enriquece en dichos nutrientes, y es esta la razón por la que la incidencia del Beriberi (enfermedad producida por la falta de vitamina B1) no ha sido significativa en esos países. Desde el descubrimiento de este efecto, hace pocas décadas, cada vez es más utilizado este proceso, principalmente en arroces de grano largo. El proceso no afecta al tiempo de cocción del arroz, sin embargo mejora mucho su resistencia al empaste. El nombre que se le da a este arroz es arroz vaporizado (o arroz parboleid). No hay que confundir este último con el arroz precocido o arroz rápido. Este es un arroz que ha sido cocido y fisurado, para facilitar la entrada de agua durante la cocción y así acelerar el proceso, que pasa de los veinte minutos tradicionales a tan sólo cinco minutos.

Dependiendo de la variedad y la climatología, la siembra del arroz se produce entre marzo y mayo y la cosecha entre septiembre y octubre. El cultivo

del arroz tiene tres subproductos: el salvado, la cascarilla y la paja. El principal desecho que se genera en la industria arrocera es la cascarilla que recubre el grano de arroz, el cual ocasiona que la evacuación y el transporte de ésta representen un problema considerable que implica unos costos elevados y un impacto perjudicial para el medio ambiente al contaminar las fuentes de agua.

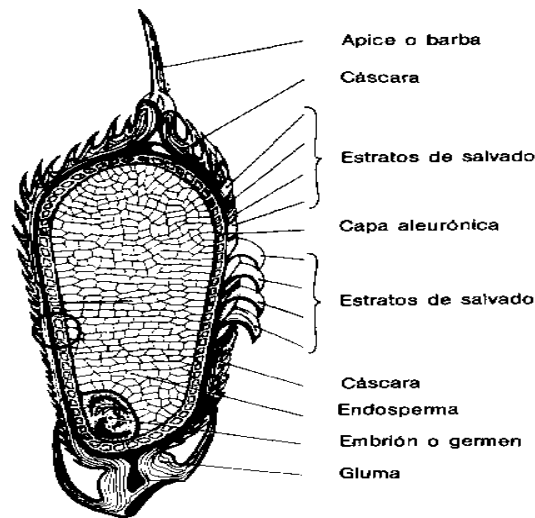


Figura 12. Estructura primaria del grano de arroz (FAO, 1985).

Como se puede apreciar en la figura 12 donde se observa la estructura primaria del grano de arroz, éste presenta diferentes estructuras de protección como lo son la cascarilla o cáscara la cual mantiene al grano en una condición de impermeabilidad y termo estabilidad, además de poco contacto con el aire que pueda provocar la degradación de los componentes internos.

La cáscara de arroz se encuentra dentro de la biomasa residual, la cual es generada como subproducto de los molinos de producción del arroz. El

aumento de la producción del arroz trae como consecuencia grandes cantidades de cáscara, la que es usualmente almacenada, acarreado problemas a la salud, sobretodo si es a la intemperie, debido a que diversos animales e insectos proliferan y se instalan en estos lugares propiciando enfermedades en algunos organismos. La quema a campo abierto de este material también trae problemas ambientales.

En México la cáscara de arroz se utilizaba como cama avícola, forraje de ganado o más comúnmente se quemaba en el campo. Hoy día esta práctica está muy restringida y habitualmente la cáscara se abandona troceada por las propias cosechadoras.

En China la cascarilla de arroz eventualmente es utilizada en la actualidad como composta por su característica físico-química para la regeneración de tierra de cultivo; en Colombia por su alto poder calorífico se usa como combustible directo en ladrilleras generando contaminación. Pero estas opciones se convierten en una solución incompleta, por ser poco el porcentaje que se utiliza y por contar con otros materiales para ello en el campo. Últimamente se está estudiando la posibilidad de aprovechamiento energético de la cáscara de arroz por procedimientos térmicos e incluso por biometanización.

La cáscara del arroz equivale al 20 % del peso total de la producción del grano de arroz (Kalapathy *et al.*, 2003) y es el principal co-producto de la industria arrocera. La cáscara de arroz, como toda la biomasa esta compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina (Antal y Várhegyi, 1995; Liou *et al.*, 1997). La tabla 7 muestra el porcentaje de los componentes de la cáscara de arroz por diferentes autores.

TABLA 7
COMPONENTES DE CÁSCARA DE ARROZ

Hemicelulosa	29.3 %	Mahvi <i>et al.</i> , 2004
Celulosa	34.4 %	
Lignina	19.2 %	
Extractivo	18.0 %	Shafizadeh, 1985
SiO ₂	18.8 - 22.3 %*	Kennedy <i>et al.</i> , 2004
Proteína	1.0 - 3.0%*	

* Este porcentaje esta dentro del 100% del contenido de cáscara de arroz.

Cuando se calienta la cascarilla en atmósfera inerte, se descompone en varios productos Pirofíticos (residuo sólido, gas y aceite), dependiendo de las condiciones de operación. El residuo sólido de la cáscara de arroz con alto contenido en carbón y la ceniza de cáscara de arroz con bajo contenido tiene cerca de 60% y 80% en peso de sílice respectivamente (Kalapathy *et al.*, 2003) que se podría utilizar como combustible, como las briquetas (Encinar *et al.*, 1996; Karapsmanoğlu *et al.*, 2000), como carbón activado (Karapsmanoğlu *et al.*, 2000; Keirsse *et al.*, 1988), o como mezcla de carbón-agua o carbón-aceite (Karapsmanoğlu *et al.*, 2000; Bridgwater *et al.*, 1990; Bridgwater *et al.*, 1989).

La fracción líquida, bio-aceite, tiene el potencial para ser usado como sustituto de gasolina y aceite (Oasmaa y Czernik, 1999) que puede contener los productos químicos en concentraciones económicamente recuperables (Balci *et al.*, 1993; Bridgwater y Evans, 1993; Diebold y Milne, 1988).

Los gases tienen un valor calorífico suficientemente alto que se usa para las necesidades energéticas totales de una planta de pirólisis de desechos de biomasa (Bridgwater *et al.*, 1990; Bridgwater *et al.*, 1989) o de las turbinas de gas de la alimentación en tecnologías combinadas del ciclo (Williams y Larson, 1993). La descomposición de la cáscara de arroz ocurre en tres principales etapas: el secado (40-150°C), la remoción de materia orgánica volátil (215-350°C) y la combustión del carbono (350-690°C).

Para el diseño de los procesos de gasificación, combustión y pirólisis es relevante el estudio cinético ya que constituye la etapa inicial. Una de las técnicas térmicas del análisis es el termogravimétrico (TG), que se utiliza para medir el cambio total, la descomposición térmica y la estabilidad térmica de materiales compuestos. El análisis termogravimétrico (TGA), mide la pérdida de peso de una muestra contra el tiempo y la temperatura, se ha utilizado extensamente para el estudio del comportamiento de los materiales en la pirólisis (Antal y Várhegyi, 1995).

La tabla 8 muestra el análisis elemental y próximo de la literatura, con un poder calorífico entre los 14 y 16 MJ/kg. Los datos muestran un alto contenido

de oxígeno y carbón, y un rango en fracción de volátiles de entre 53 y 60. Estas propiedades proporcionan un valor agregado al material por lo que puede ser estudiado como una fuente energética alterna.

TABLA 8
ANÁLISIS ELEMENTAL Y PRÓXIMO DE LA CÁSCARA DEL ARROZ DE LITERATURA

Componente (% peso)										HV	Referencia
C	H	O	N	S	Cl	Hum.	Czs.	Vls.	FC	(MJ/kg)	
40.90	5.23	36.81	0.35	c	c	c	16.71	c	c	c	Liou <i>et al.</i> , 1997
45.00	5.80	48.00	0.93	0.20	c	1.50	13.00	61.00	24.00	c	Teng <i>et al.</i> , 1997
45.00	5.80	48.00	0.93	0.20	c	1.90	13.00	61.00	24.00	c	Teng y Wei, 1998
45.00 ^b	5.80 ^b	48.00 ^b	0.93 ^b	0.20 ^b	c	1.80 ^b	8.40 ^b	66.00 ^b	18.00 ^b	c	Teng y Wei, 1998
44.60	5.60	49.30	c	c	c	7.90	17.10	59.60	c	c	Williams y Nugranad, 2000
39.80	5.50	53.80	0.90	c	c	c	c	c	c	c	Yun <i>et al.</i> , 2001
39.64	5.76	36.36	0.72	0.11	0.26	c	36.36	c	c	15.09	Bakker <i>et al.</i> , 2002
36.74	5.51	42.55	0.28	0.55	c	11.70	14.80	53.10	20.04	15.70	Yin <i>et al.</i> , 2002
33.96	5.01	34.67	1.07	0.10	c	9.96	15.23	69.11	5.70		Chen <i>et al.</i> , 2003
37.87 ^a	4.61 ^a	34.87 ^a	0.63 ^a	0.14 ^a	1.01 ^a	7.43 ^a	19.07 ^a	67.95 ^a	12.90 ^a	14.71	Calvo <i>et al.</i> , 2004
44.6	5.6	49.3	c	c	c	7.9	17.1	59.5	c	c	Mahvi <i>et al.</i> , 2004
44.82	5.08	49.18	0.92	c	c	7.16	15.43	62.43	14.98	13.62	Pütün <i>et al.</i> , 2004
40.1	4.7	54.5	0.5	0.05	0.06	9.4	19.7	c	c	15.5	Skrifvars <i>et al.</i> , 2005
c	c	c	c	c	c	10	15.8	72.2	12	15.6	Sánchez y Lora, 1994

Análisis Elemental. C = Carbono; H = Hidrógeno; O = Oxígeno; N = Nitrógeno; S = Azufre; Cl = Cloro; **Análisis Próximo.** Hum = Humedad; Czs. = Cenizas; Vls = Volátiles; FC = Carbón Fijo; HV = Poder Calorífico ; ^a Todos los valores son en base seca (exceptúa humedad); ^b Lavada con agua caliente; ^c Información no disponible.

Algunos autores encontraron que la cáscara de arroz estaba compuesta por Cl y S, no mencionando el motivo de estos componentes, el Cl podrían venir de la utilización de pesticidas en la siembra de este material. Aunque algunos tipos de biomasa como el bagazo de azúcar, aserrín, entre otros contienen S en una mínima cantidad.

Para la obtención de productos útiles alternativos por medio de la pirólisis de cáscara de arroz, es necesario realizar más investigaciones amplias, que estudien los diferentes aspectos del comportamiento de este material y su aplicación, teniendo siempre presente que el objetivo es beneficiar el medioambiente y obtener también logros económicos, aspectos tan importantes de resolver en nuestro mundo actual.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

Este capítulo introduce al lector las diversas técnicas analíticas utilizadas en el presente trabajo, mostrando algunos principios básicos que se requieren para comprenderlas.

2.1 Técnicas Analíticas

2.1.1 Fluorescencia de Rayos X (XRF)

El promedio de la composición elemental y determinación cuantitativa puede ser rápidamente determinado por emisión de rayos-X. La absorción de rayos X produce iones excitados electrónicamente que pueden volver a su estado fundamental mediante transiciones que implican a los electrones de los niveles de energía más altos. Así, cuando el plomo absorbe radiación de longitudes de onda más corta que 0.14 \AA se produce un ion excitado con una capacidad vacante K; después de un breve período, el ion vuelve a su estado fundamental a través de una serie de transiciones electrónicas caracterizadas por la emisión de radiación X (fluorescencia) de longitudes de onda idénticas a las que resultan de la excitación producida por bombardeo de electrones. Sin embargo, las longitudes de onda de las líneas fluorescentes son siempre algo mayores que la longitud de onda correspondiente debido a una discontinuidad de absorción ya que la absorción requiere la expulsión completa del electrón, mientras que la emisión implica transiciones de un electrón desde un nivel de energía superior dentro del átomo. El principio relacionado en este método se observa en la figura 13. Primero se liberan los electrones internos de niveles céntricos de las partículas; entonces, los rayos X se emiten cuando la vacante que se creó es ocupada por las transiciones de los niveles exteriores, creando así transiciones de niveles exteriores (Thomas y Thomas, 2005).

La intensidad (I_x) para la emisión de rayos X es proporcional a la concentración de los átomos (N_x) responsables de las emisiones

características, en el caso de que: (1) no haya absorción dependiente en el espesor o absorción dependiente de la energía de los rayos X emitidos; (2) todos los átomos o una fracción constante de éstos crean vacantes que posteriormente son ocupadas por un proceso de emisión de rayos X. Ya que la intensidad de emisión es normalmente dependiente del número atómico (Z) y de la absorción subsecuente o fluorescencia de los rayos X, los materiales de composición conocida, son usados primero como estándares de calibración.

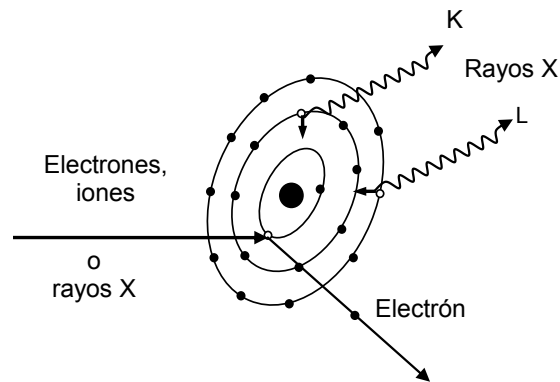


Figura 13.- Ilustración del esquema de producción de rayos X por irradiación con partículas principales (electrones, iones o rayos X) (Thomas y Thomas, 2005)

El equipo de FRX es comercialmente viable, ya que tiene principalmente flujos altos de rayos X, empleando generalmente los detectores de dispersión de longitud de onda (λ) y la energía (hc/λ) de los rayos X que son obtenidos de la ecuación Braggs:

$$N\lambda = 2dsen\theta \quad (1)$$

Para abarcar todo los valores probables de θ de los rayos X bajo el estudio, un rango de d valores es escogido de una prueba de distancias interplanar en una colección de cristales del analizador. Tales instrumentos son capaces de manejar cantidades de miligramos de material, y puede detectar fiablemente el equivalente de una-décima de un monocapa de un elemento dado.

2.1.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción (Thomas y Thomas, 2005).

Los difractogramas de la radiografía revelan varias propiedades importantes del material. La primera de éstas mide si la muestra es significativamente cristalina, si es no-cristalino o cuasi-cristalino; la segunda rinde una estimación del tamaño de los microcristalinos que pueden estar presentes.

2.1.3 Separaciones cromatográficas

En las separaciones cromatográficas la muestra se disuelve en una fase móvil (líquido, gas, fluido supercrítico), la cual se hace pasar a través de una

fase estacionaria la cual puede estar en una columna o sobre una superficie sólida (Wade, 1993).

Los componentes que son retenidos con fuerza por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil, mientras los débilmente retenidos se mueven con rapidez. Por esta diferencia en la movilidad los componentes de una muestra se separan en bandas que pueden analizarse.

2.1.3.1 Clasificación de los métodos cromatográficos

Los métodos cromatográficos se pueden clasificar como cromatografía en columna, o cromatografía plana.

Otra clasificación basada en el tipo de fase móvil relaciona tres clases generales: cromatografía de líquidos, cromatografía de gases y cromatografía de fluidos supercríticos.

2.1.3.2 Cromatografía de elución en columna

La elución implica el transporte de una especie a través de una columna por la adición continua de fase móvil.

2.1.3.3 Cromatogramas

Si un detector es colocado al final de una columna se representa una señal en función del tiempo, se obtiene una serie de picos como resultado de la inyección de la muestra a la columna, este tipo de gráficas son llamadas cromatogramas. Un cromatograma debe obtenerse bajo condiciones que dé la mejor separación entre las bandas y el menor ensanchamiento de las mismas.

2.1.3.4 Aplicaciones de la cromatografía

Análisis cualitativo. Aunque se pueden obtener los tiempo de retención de un análisis, la información obtenida es poca si se compara contra un espectro IR, NMR o de masas.

Análisis cuantitativo. Se considera que tienen cualidades como: rapidez, simplicidad y bajo costo. El análisis cuantitativo puede efectuarse tanto por altura de pico como por área de pico.

Altura de pico. Se mide la distancia desde la línea base hasta el vértice de pico, sólo se tienen resultados exactos si las condiciones cromatográficas no alteran las anchuras de pico de muestras y estándares.

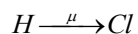
Áreas de pico. El área de pico es independiente de los efectos del ensanchamiento, por lo tanto son un parámetro más adecuado que la altura de pico, sin embargo cuando el cromatograma presenta picos estrechos la altura se determina con mayor exactitud.

2.1.4 Espectroscopia de infrarrojo

Su principal aplicación es la identificación de compuestos orgánicos. Proporciona una huella única, con características que se distinguen fácilmente de otros modelos de absorción.

El Infrarrojo se limita en gran parte a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

Para absorber radiación Infrarroja la molécula debe experimentar un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación.



La molécula de HCl vibra, se produce una fluctuación regular del momento dipolar. Si la frecuencia de radiación iguala exactamente a la frecuencia de vibración natural de la molécula se da la absorción de energía.

Cuando se trata de moléculas homonucleares como el N₂, O₂, Cl₂, el momento dipolar no se altera durante la vibración o la rotación y en consecuencia este tipo de moléculas no absorben en el Infrarrojo.

2.1.4.1 Instrumentos de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

La mayoría de los instrumentos de infrarrojo con transformada de Fourier disponibles comercialmente se basan en el interferómetro de Michelson.

Mecanismo de tracción. Para la obtención de interferogramas satisfactorios (y en consecuencia de espectros también), es necesario que la velocidad del espejo móvil sea constante y que su posición se conozca exactamente en cualquier instante. También debe permanecer constante la verticalidad del espejo a la trayectoria del haz cubriendo lo largo de todo el recorrido de 10 o más cm.

Los instrumentos de transformada de Fourier, con respecto a la mayoría de los de intervalo espectral en infrarrojo medio, presenta una relación señal/ruido que es mejor que la de los instrumentos dispersivos de buena calidad en más de un orden de magnitud.

2.1.5 Método de Área Superficial

El área superficial de un material es una propiedad de fundamental importancia ya que controla la interacción química entre sólidos y líquidos o gases. Determina muchas de sus características físicas y químicas, por ejemplo, la rapidez con que un sólido se quema, cómo una sustancia en polvo se disuelve en un solvente, de qué manera los materiales de construcción resisten el clima, en qué grado un catalizador promueve una reacción química,

o con qué efectividad un adsorbente remueve una sustancia contaminante (Thomas y Thomas, 2005).

Hay diversos métodos usados para medir el área superficial y cada método puede rendir diversos resultados. La mayoría de los métodos se basan en la adsorción isotérmica del nitrógeno. Un solo punto o el método de múltiples puntos se utilizan para calcular el área superficial.

El área superficial y la distribución de tamaño del poro son cualidades importantes, las cuales son medidas por el uso de las isoterms de adsorción y desorción con respecto a la temperatura y las presiones relativas (P/P_0) del nitrógeno líquido que se extienden a partir de la 0.05-1.0.

2.1.6 Análisis Térmico (Manual de Perkin Elmer Instruments)

Es definido como la medición de una propiedad en una muestra como una función de la temperatura. Se utiliza el calor como reactivo, este calor al aplicarse a una sustancia le provoca cambios físicos y químicos.

Los cambios que ocurren en la sustancia van acompañados por una absorción o liberación de energía, así como también de una pérdida o ganancia de peso y cambios dimensionales.

2.1.6.1 Análisis Termogravimétrico

El uso del TGA para la determinación de la cinética de descomposición ofrece una alternativa rápida. Este método registra el peso de una sustancia en un ambiente calentado a una velocidad controlada en función del tiempo o de la temperatura. Los cambios que ocurren en la muestra van acompañados por una absorción o liberación de energía, así como también de una pérdida o ganancia de peso y cambios dimensionales.

El TGA mide el cambio de masa en una muestra como una función de temperatura y tiempo. La técnica proporciona la valiosa información siguiente sobre los materiales a estudiar: la estabilidad térmica, estabilidad oxidativa, análisis de su composición, contenido de humedad y de volátiles, entre otras.

Donde la descomposición térmica ocurre a temperaturas individuales, la información cuantitativa sobre la composición de la muestra se obtiene del porcentaje de cambio de peso en cada transición. Sin embargo, muchas transiciones de descomposición de TGA se traslapan o ocurren afuera del rango de temperatura permitido por el equipo (0-1000°C) debido a la dependencia del tiempo que tarda en ocurrir las reacciones. Este traslape reduce substancialmente la capacidad de obtener una medida exacta del cambio de peso y de la temperatura de la reacción.

2.1.6.1.2 Velocidad de calentamiento constante. La velocidad de calentamiento, se enfoca en el método Flynn y Wall el cual requiere tres o más determinaciones con diferentes velocidades de calentamiento lineal, usualmente entre 0.5 y 50 °C/min.

El planteamiento asume la ecuación básica de Arrhenius.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = Z \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)(1-\alpha)^n \quad (2)$$

Donde:

α = fracción de descomposición

t = tiempo (segundos)

Z = factor pre-exponencial (1/seg)

Ea = Energía de activación (J/mol)

R = Constante de gas (8.314 J/mol K)

n = Orden de reacción (adimensionales)

Flynn y Wall reestructuraron esta ecuación para dar la siguiente:

$$Ea = \left(\frac{-R}{b}\right) \frac{d \ln \beta}{\underbrace{d(1/T)}_{CONSTANTE}} \quad (3)$$

Donde:

b = constante asumiendo que n = 1

β = velocidad de calentamiento (°C/min)

T = temperatura de pérdida de peso (°C)

La temperatura inicial indica la pérdida de peso ocasionada por la evolución de los volátiles (descomposición) en donde comienza la evolución de los volátiles, esto se demuestra en una gráfica de $\ln\beta$ contra $1/T$.

2.1.6.1.3 Velocidad de Calentamiento dinámica. Durante la descomposición del material continuamente varía conforme a la velocidad de calentamiento dinámica y la velocidad de pérdida de peso en el TGA da un enfoque de alta resolución (patentado por el instrumento TA). El resultado de ambos es la resolución y productividad (generalmente más rápido que los experimentos de velocidad de calentamiento constante).

La cinética de descomposición es obtenida principalmente de velocidad de calentamiento dinámica usando los experimentos de TGA derivados de la ecuación de Arrhenius contra la temperatura y el logaritmo natural para conseguir:

$$\ln\left(\frac{H_R}{T^2}\right) = \left(\frac{-Ea}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right) - \ln\left[\frac{ZR}{Ea}n(1-\alpha)^{n-1}\right] \quad (4)$$

Donde:

H_R = Velocidad de calentamiento del pico (°C/min)

T = Temperatura del pico (K)

Asumiendo:

α es constante

DH_R/dT es cero con el pico máximo

$d(d\alpha/dT)/dT$ es cero

El modo de velocidad dinámica (figura 14) es variado entre un valor mínimo fijo y un valor específico en el segmento de la rampa, pero isotérmico. Una función matemática es usada para relacionar la velocidad de cambio de peso (% en peso/min) con la velocidad de calentamiento de la muestra ($^{\circ}C/min$).

A lo largo del tiempo se ha conocido que el uso de bajas velocidades de calentamiento podría mejorar la separación de algunas transiciones sobrepuestas.

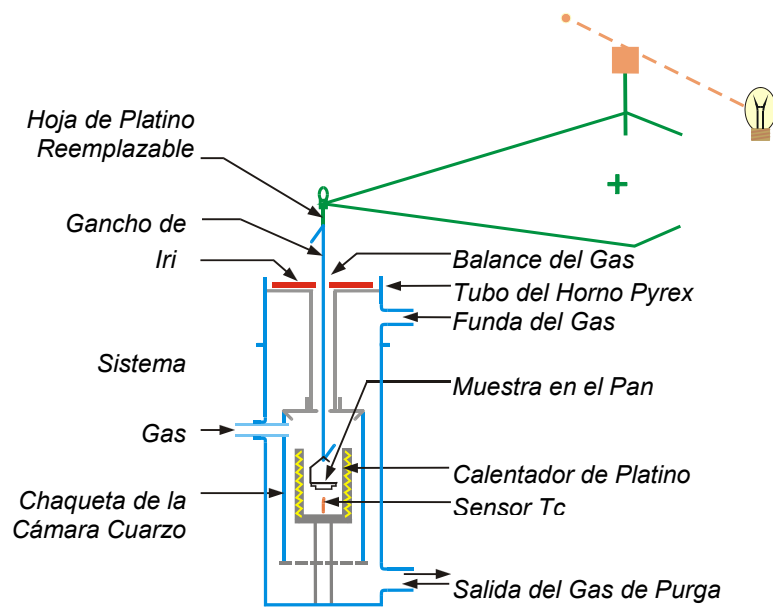


Figura 14. Esquema del horno del equipo de TGA.

2.1.6.1.4 Modo cuasi-isotérmico. La técnica puede ser implementada sobre un segmento de transición controlado. En este método el operador define una velocidad máxima de calentamiento y dos pérdidas de peso por el límite de tiempo. Este proceso consiste en calentar una muestra a una velocidad de calentamiento hasta que una cierta proporción de cambio de peso sea detectada, cambiando entonces de un segmento isotérmico a un calentamiento constante de temperatura hasta que la transición se completa. Entonces la muestra continua calentándose hasta que la próxima transición se encuentre, después de lo cual, el calentamiento isotérmico comienza, y así sucesivamente hasta que alcance la temperatura final.

La cuasi-isoterma con respecto al rendimiento de los tratamientos cinéticos proporciona un comportamiento similar a una isoterma clásica de TGA en la que la ecuación de Arrhenius puede colocarse como:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = (1 - \alpha)^n \left[\frac{Z \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}{\text{Constante}} \right] \quad (5)$$

2.1.6.1.5 Método cinético. La información de la cinética puede ser extraída de experimentos dinámicos por varios métodos. Todos los estudios cinéticos asumen que la velocidad isotérmica de la conversión $d\alpha/dt$, es una función

lineal de la constante de la velocidad dependiente de la temperatura, $k(T)$, y una función de conversión-independiente de la temperatura, $f(\alpha)$, que es:

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = k(T)f(\alpha) \quad (6)$$

siendo α la magnitud fraccional de la reacción. En la ecuación 6 $f(\alpha)$ depende en particular del mecanismo de descomposición. Conforme para la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-E/RT} \quad (7)$$

donde A es el factor pre-exponencial, que es asumido para que sea independiente de la temperatura, E es la energía de activación, T la temperatura absoluta, y R es la constante de los gases. Combinando la ecuación 6 y 7 tenemos:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (8)$$

Para las medidas no-isotérmicas con velocidades constantes $\beta = dT/dt$, transformamos la ecuación 8 para:

$$\beta \frac{d\alpha}{dT} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (9)$$

La energía de activación puede ser calculada por varios métodos: el primero es el método de Kissinger (Kissinger, 1956 y Kissinger, 1957), el segundo es el isoconvencional método de Ozawa (1965) y Flynn y Wall (1966) y el tercero es también un método isoconvencional basado en la ecuación 5 y la 6 de Arrhenius, Friedman (Friedman, 1964; Friedman, 1966) propuesto para aplicar el logaritmo de la velocidad de conversión $d\alpha/dt$ como una función de la temperatura recíproca, de la ecuación 9 en la siguiente forma:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) + \ln(f(\alpha)) - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

En la forma de la ecuación 10 es obvio que si la función $f(\alpha)$ es constante para un valor particular de α , entonces la suma $\ln(f(\alpha)) + \ln A/\beta$ es también constante. Trazando $\ln(d\alpha/dT)_i$ contra $1/T_i$, el valor de $-E/R$ para un valor dado de α puede ser directamente obtenido. Usando esta ecuación, es posible obtener valores de E sobre un rango de conversiones.

2.1.6.2 Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)

La base de los métodos térmicos es la aplicación de calor a la muestra para ver los cambios en las propiedades de la muestra. El equipo controla los cambios de la energía interna de la muestra. Este método registra la energía necesaria para que suceda una transición térmica, estableciendo una diferencia de temperatura igual a cero entre una sustancia y un material de referencia,

ocurriendo esto en un ambiente calentado o enfriado a una velocidad controlada en función del tiempo o de la temperatura.

Por medio del DSC se puede detectar el cambio de la energía que tiene que ser aplicada para mantener iguales las temperaturas de referencia y de la muestra. En la gráfica (figura 15) se reflejan los procesos exotérmicos o endotérmicos que aparecen en forma de picos.

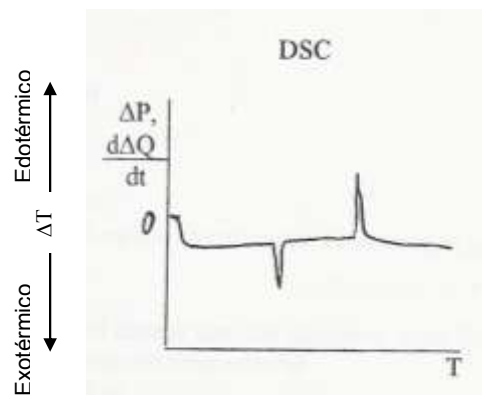


Figura 15. Gráfico típico de un termograma diferencial que muestra los eventos característicos detectables en una muestra analizada por DSC.

Por otro lado, la posición de la línea nos indica la diferencia entre las capacidades caloríficas de la muestra y la referencia.

El DSC es capaz de determinar las propiedades térmicas inherentes tales como la capacidad calorífica y la medición de cambios de entalpías de eventos térmicos, por ejemplo, las transiciones o reacciones (Watson *et al.*, 1964). En

cualquier aplicación que involucra un evento de entalpía, un resultado cuantitativo depende de la determinación del área generada en la curva. Esta área se determina con la referencia de una línea base, la cual corresponde al rendimiento de la lectura diferencial, esto es cuando ningún evento térmico está ocurriendo. Si la línea base permanece igual durante el evento, ésta parecería una proceso simple para interpolarla durante el transcurso térmico (Bernnan *et al.*, 1969).

Un aspecto importante de un instrumento de DSC es su capacidad de medir con precisión y exactitud las capacidades caloríficas (C_p). La respuesta capacidad-temperatura de un material es una importante característica termodinámica y física. En el caso de DSC estamos midiendo directamente los C_p de la muestra relativamente al equipo, ya que la capacidad calorífica es la energía que se necesita para elevar la temperatura de una cantidad del material a un grado K. Esto nos permite calcular el valor exacto de C_p .

$\frac{\Delta P}{r} = \frac{\Delta Q}{m_x}$, si las sustancias de los dos lados son iguales, $C_{p1} = C_{p2}$, entonces necesitan una cantidad igual de calor para seguir un determinado programa de calentamiento o enfriamiento.

Por ejemplo, en caso de portamuestras en ambos lados vacíos (figura 16):

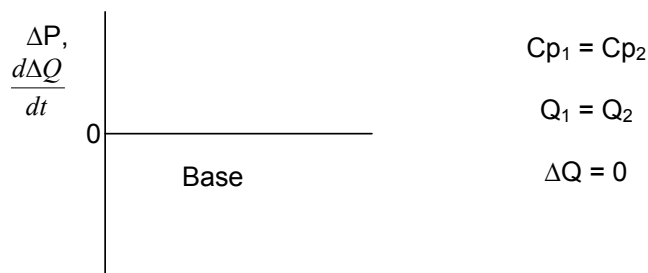
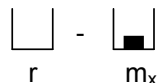


Figura 16. Termograma de línea base con portamuestra vacías.


 en el caso de que en el lado de la muestra haya una sustancia, C_p de dos lados ya no iguales, por lo tanto (ver figura 17):

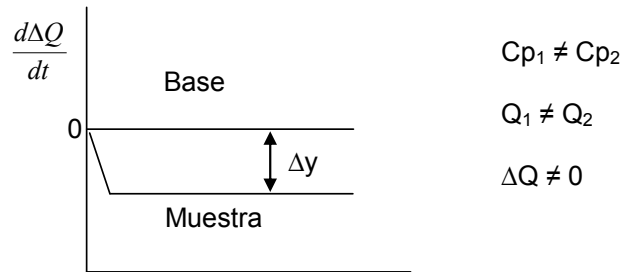


Figura 17. Termograma con la línea base y la muestra.

La diferencia entre la posición de la línea base y la de la muestra caracteriza la capacidad calorífica de la muestra $C_{p,m}$.

$$C_{p,m} = \frac{k\Delta y}{(dT/dt)m_m} \quad (11)$$

Donde Δy depende de: velocidad de calentamiento dT/dt ; k , sensibilidad calorimétrica del equipo (termopares, detectores, flujo del gas, etc.) y la masa de la muestra.

Para definir k hacen la calibración del equipo con una sustancia, cuya C_p está bien conocida y se reproduce en un amplio rango de temperaturas (el zafiro puro Al_2O_3 monocristalino).

Así que, la medición de la capacidad calorífica de una sustancia consiste en hacer tres análisis en las mismas condiciones: 1) primera medición con los portamuestras vacíos en ambos lados; 2) la medición del material de referencia de la capacidad y la masa m_m (mg) conocidas en el lado de la muestra; 3) la medición de la muestra de la capacidad calorífica desconocida de la masa m_m (mg).

El detalle más importante en hacer el análisis de la capacidad calorífica es mantener la igualdad en todos los aspectos de las mediciones. La atención especial se requiere para la programación de la rampa de las temperaturas, se necesita mantener 10-15 min, a las temperaturas iniciales y finales; esto permite sujetar las tres gráficas en los puntos iniciales y finales (ver figura 18). El cálculo de la capacidad calorífica es realizado por tres principales líneas (línea base, 1; zafiro, 2; muestra, 3).

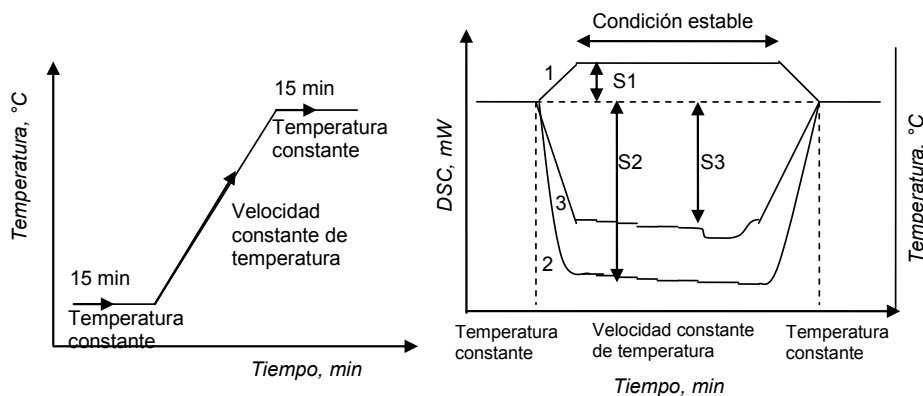


Figura 18. (a) El programa de ejecución de temperatura. (b) La unión de las tres muestras. Donde S1, S2, S3 son el Δy .

CAPÍTULO 3

ANTECEDENTES

Se han realizado distintos estudios referentes al aprovechamiento de biomasa para la obtención de diferentes productos útiles. Entre los tipos de biomasa analizados se encuentra la cáscara de arroz, que comparte propiedades con otros desechos agrícolas (residuos de madera, cáscara de avellana, algodón, residuos de cereza, etc.).

Diversos investigadores han estudiado el comportamiento de descomposición térmica con numerosos tipos de biomasa, entre los cuales se encuentra la cáscara de arroz como un importante material debido a su gran producción a nivel mundial, en especial la pirólisis a escala laboratorio, banco y planta piloto. A continuación, en el presente capítulo se exhibirán un conjunto de investigaciones en el área de tratamiento químico y pirólisis a diferentes escalas de diversas biomásas y en especial de la cáscara de arroz.

3.1 Métodos termoquímicos

La importancia de la energía renovable ha crecido en los últimos tiempos, acentuada por los objetivos definidos en el acuerdo de Kyoto para reducir las

emisiones de gases de invernadero relacionadas con el cambio climático. La energía procedente de la biomasa representa una opción relevante para lograr éstos propósitos.

En contraste con otros materiales renovables, que proporcionan calor y energía, la biomasa representa solo los recursos energéticos como son el líquido, sólido y gas. La madera y otros tipos de biomasa pueden ser tratados por numerosos y diversos caminos para proveer combustibles. En general tales métodos son divididos en biológicos (digestión anaeróbica y fermentación) y térmicos (ver figura 19).

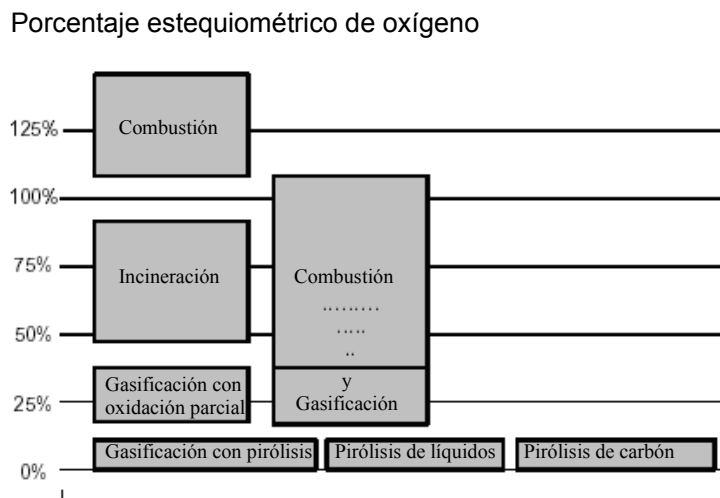


Figura 19. Procesos de conversión térmica

Existen principalmente cuatro tipos de procesos térmicos para convertir la biomasa a una forma de energía útil: pirólisis, licuefacción, gasificación y combustión. Sus productos y aplicaciones se muestran en la figura 20. La combustión directa provee calor, para producción de vapor y la generación de

electricidad. La gasificación también produce gas combustible que se puede quemar, creando calor, o usarlo en un motor o turbina para la generación de electricidad. La tercera alternativa es pirólisis rápida, produce un combustible líquido que puede sustituir un aceite combustible en un calentamiento estático o aplicarlo en la creación de electricidad. La ventaja de la pirólisis es el almacenamiento y transporte del líquido producido. Aunque la pirólisis lenta es bien conocida y un proceso establecido, por ejemplo en la producción de residuo sólido, la pirólisis rápida todavía se está estudiando. La licuefacción térmica directa, se produjo por Elliott *et al.*

Figura 20. Productos de conversión térmica de biomasa (Bridgwater, 2003).

3.2 Pirólisis escala laboratorio

3.2.1 Termogravimetría

El estudio cinético de la pirólisis de cáscara de arroz es de relevante importancia debido a que constituye la etapa inicial para el desarrollo de los

procesos de gasificación, incineración y pirólisis. Es de gran interés el estudio de la cinética global mediante el modelo de descomposición de un material sólido. La cinética global de la pirólisis aplicada a la cáscara de arroz representa la complejidad de los procesos de degradación de los hidrocarburos (Milosavljevic y Suuberg, 1995) y predice la cantidad de los volátiles totales y su residuo final. Así como proporciona la clave para conocer los pasos más importantes en el mecanismo de la descomposición global de la cáscara de arroz (Teng y Wei, 1998).

Los parámetros cinéticos ayudan a determinar las características de devolatilización y a entender la reacción química compleja en la degradación de la biomasa; comparando los parámetros de la reacción con la temperatura y la velocidad de calentamiento (Williams y Besler, 1993).

Una de las técnicas térmicas es el TGA que se utiliza para medir el cambio de peso durante el proceso, la descomposición térmica y la estabilidad térmica de materiales compuestos. El TGA, mide la pérdida de peso de una muestra contra el tiempo y la temperatura, este método se ha utilizado extensamente para el estudio del comportamiento de los materiales en la pirólisis (Antal y Várhegyi, 1995).

La pirólisis de productos agrícolas, fue estudiada por Vamvuka *et al.* (2003), por termogravimetría observando que la descomposición térmica empieza

aproximadamente a 200°C, seguido por una pérdida importante de peso, donde ocurre la devolatilización principal, y la descomposición térmica es completada con 500°C. Además Vamvuka *et al.* estudiaron la modelación de los productos agrícolas por un esquema cinético que consiste en tres independientes, reacciones paralelas de primer orden de tres pseudo-componentes, hemicelulosa, celulosa y lignina en un rango de temperatura de 110 y 900 °C.

Antal y Várhegyi (1995) reportaron que en el TGA de biomasa con una baja y moderada velocidad de calentamiento usualmente evidencia una curva Diferencial Termogravimétrico (DTG) resultado de la descomposición de celulosa y hemicelulosa.

Teng y Wei (1998) muestran que la descomposición térmica de la cáscara de arroz presenta 4 picos en el DTG. Los autores proponen cuatro reacciones paralelas independientes de primer orden (en un rango de temperatura de 300-1000°C). Los cuatro picos son asignados a la descomposición de humedad, hemicelulosa, celulosa y lignina, en este orden con la temperatura.

Williams y Besler (1993) analizaron la cáscara de arroz en un TGA a iguales velocidades de calentamiento (5, 29, 40 y 80 °C/min) encontrando que la hemicelulosa, después de perder algo de materia volátil, empieza a descomponerse térmicamente alrededor de los 250°C, y la principal pérdida de peso ocurre entre los 250 y 375°C, posteriormente hay una lenta pérdida de

peso a la temperatura final de 720°C, teniendo como peso final el 20 % de la muestra original de hemicelulosa. La celulosa empieza a descomponerse alrededor de los 325°C, la principal área de la pérdida de peso ocurre entre los 325 y 400°C, después la pérdida de peso declina alrededor del 8% en peso al carbonizarse por 720°C. La lignina muestra una gradual pérdida de peso de alrededor de 200 a 700°C, la carbonización final representa alrededor del 55% en peso de la lignina original.

Las tabla 9 muestra los modelos cinéticos utilizados por diferentes autores para explicar el comportamiento de la degradación térmica de varios tipos de biomasa en donde diferentes modelos explican el comportamiento de descomposición de varios tipos de biomasa. Algunos autores propusieron un modelo simple para cualquier tipo de biomasa como la reacción propuesta por Sharma y Rao (1999) en donde la biomasa se descompone solo en residuo sólido más volátiles, en cambio Caballero *et al.* (1996) plantearon que la biomasa se descompone en celulosa, lignina y hemicelulosa. Miranda *et al.* (2004) presentaron modelo de degradación térmica de tres reacciones en serie y tres reacciones en paralelo para la biomasa de bagazo de caña.

TABLA 9

MODELOS DE DEGRADACIÓN TÉRMICA DIFERENTES TIPO BIOMASA

Modelo	Esquema de Reacción	Referencia
<i>Reacción</i>	[Biomasa] = a[celulosa] + b[Lignina] + c[Hemicelulosa]	Caballero <i>et al.</i> 1996
<i>Modelo de desarrollo de los</i>	<i>Cáscara de arroz</i> → Volátiles _i i = 1, 2, 3, y 4	Teng <i>et al.</i> 1997

volátiles	1 = Humedad, 2= Hemicelulosa, 3 = Celulosa y 4 = Lignina	
Reacción simple	$Biomasa \longrightarrow residuo\ solido + volátiles$	Sharma y Rao 1999
Expresión Estequiométrica		Liou et al. 1997
Descomposición térmica de aserrín	<p>CE: Celulosa; L: Lignina; HE: Hemicelulosa</p>	Strezov et al. 2003
Esquema de la cinética para la pirólisis catalítica		Atutxa et al. 2005
Modelo de tres reacciones en serie	$Biomasa \rightarrow I_1 + V_1$ $I_1 \rightarrow I_2 + V_2$ $I_2 \rightarrow I_3 + R_f$	Miranda et al. 2004
Modelo de tres reacciones en Paralelo (M3RP)	$Hemicelulosa \rightarrow V_1 + R_1$ $Celulosa \rightarrow V_2 + R_2$ $Lignina \rightarrow V_3 + R_3$	

Atutxa et al. (2005) proponen un modelo de degradación complejo para la pirólisis catalítica del aserrín de tres reacciones simultáneas y competitivas, en donde el aserrín se descompone en gas, líquido y carbón pirolítico; y el líquido a su vez se descompone en gas y carbón pirolítico.

Para la cáscara de arroz Liou *et al.* (1997) muestran una expresión estequiométrica en donde los componentes de la cáscara de arroz celulosa y lignina descomponiéndose en volátiles y que a su vez éstos se descomponen en intermedios, que se separan en volátiles, carbón y alquitrán. Teng *et al.* (1997) muestra un modelo en el que la cáscara de arroz produce volátiles, en donde cada componente (humedad, hemicelulosa, celulosa y lignina) genera volátiles en una reacción independiente.

Son muy pocos los modelos que se han encontrado para la cáscara de arroz, pero el modelo más aceptado para este material es el de tres reacciones en paralelo de Miranda *et al.* (2004) en donde cada elemento se descompone independientemente con sus propios volátiles y residuos, debido a que los componentes de la cascarilla se descomponen independientemente uno del otro a cierta temperatura.

3.2.2 Cinética

El estudio cinético es de gran importancia debido a que nos proporciona la etapa inicial en el diseño de reactores así como la descomposición de sus componentes. La cinética global es de interés en el modelo de descomposición de hidrocarburo sólido en muchas aplicaciones las cuales trata de representar la complejidad del proceso de degradación de hidrocarburo (Milosavljevic y Suuberg, 1995). La cinética global de la pirólisis aplicada a la cáscara de arroz predice generalmente proporción de las descargas volátiles del sólido (ejemplo

pérdida de masa). Aunque varios productos volátiles son expulsados durante la pirólisis, la cinética global da una idea clave a los pasos mecánicos importantes en el proceso de la descomposición de la cáscara de arroz global (Teng y Wei, 1998).

Los parámetros cinéticos ayudan a determinar las características de devolatilización y a entender la reacción química compleja en la degradación de la biomasa; comparando los parámetros de la reacción con la temperatura y la velocidad de calentamiento (Williams y Besler, 1993).

Varios investigadores han estudiado los parámetros cinéticos de diferentes biomásas (tabla 10). Como se observa no existe uniformidad en las etapas de descomposición propuestas por diferentes autores; Teng *et al.* (1997) y Teng y Wei (1998) mostraron que la cáscara de arroz se descompone en 4 diferentes etapas: humedad, hemicelulosa, celulosa y lignina, en cambio Liou *et al.* (1997) encontraron solo 3 diferentes etapas que eran celulosa, lignocelulosa e intermedios. Sharma y Rao (1999) separaron dos etapas por rango de temperatura no por componente. La energía de activación para la hemicelulosa oscila en el rango de 107 y 154 kJ/mol y la celulosa se encuentra en el rango de 166.7 hasta 149 kJ/mol, sin embargo los datos presentados por la lignina son muy diferentes.

Al comparar la energía de activación encontrada por diferentes autores se observa que no existe una similitud entre ellas, por ejemplo Teng *et al.* (1997) encontró un valor de 210 kJ/mol para la celulosa, Liou *et al.* (1997) obtuvo de 205 kJ/mol y Antal *et al.* (1998) fue de 249 kJ/mol. El factor pre-exponencial reportado de literatura muestra datos diferentes de cada autor en donde para la celulosa se encuentra en el rango de 4.9×10^9 hasta 5.01×10^{17} kJ/mol de la cáscara de arroz. El orden de reacción reportado para los diferentes modelos es en la mayoría la unidad. En cambio Sharma y Rao (1999) utilizaron un orden de reacción de 1.5 para una zona de baja temperatura (debajo de 350°C) y 2.0 para una zona de alta temperatura (arriba de 350°C). Sharma y Rao (1999) estudiaron el efecto del tamaño de partícula (grano y polvo) en la pirólisis de cáscara de arroz observando que a temperaturas debajo de 350°C con diferentes diámetros de partícula no varía la energía de activación ni el factor pre-exponencial; con la temperatura mayor de 350°C y la cáscara en polvo se obtuvo una mayor energía de activación al igual que el factor pre-exponencial a comparación con la cáscara de arroz en grano a la misma temperatura.

TABLA 10

PARÁMETROS CINÉTICOS DE LITERATURA PARA LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE VARIAS BIOMASAS

Biomasa	Etapas	Modo de Calentamiento (°C/min)	Flujo de Gas (mL/min)	T _M (μm)	W ₀ (mg)	Rango de Temp. °C	Ea kJ/mol	n	A (min ⁻¹)	Referencia
Celulosa Avicel	i	Dinámico 1	Argón 140	i	0.3	460-480	249	1	1110	Antal <i>et al.</i> , 1998
Hemicelulosa	i	Dinámico 5-20	Nitrógeno 100-300	320-200	10-100	ta-600	107.1	i	5.9x10 ⁶	González <i>et al.</i> , 2003
Bagazo de Oliva ^d	2 3 4	Dinámico 100	Nitrógeno 45	<250	~25	140-390 240-390 140-590	110.5 166.7 34.0	1	7.54x10 ⁹ 1.06x10 ¹⁴ 4.37 x 10 ¹	Vamvuka <i>et al.</i> , 2003
Cáscara de arroz ^a	1 2 3 4	Dinámico 3,10,30,60 y 100	Helio 40	Pieza	1-2	ta-900	48 154 200 33	1	7.0 x 10 ⁹ 51x10 ¹³ 3.5x10 ¹⁶ 6.4 x 10 ¹	Teng <i>et al.</i> , 1997
Cáscara de arroz ^a	1 2 3 4	Dinámico 3,10,30,60 y 100	Helio 40	Pieza	1-2	ta-900	48 154 199 34	1	2.0x10 ⁷ ±1.26x10 ⁰ 7.94x10 ¹³ ±1.26x10 ⁰ 3.98x10 ¹⁶ ±1.26x10 ⁰ 5.01x10 ¹⁷ ±3.98x10 ⁰	Teng y Wei, 1998
Cáscara de arroz ^b	1 2 3 4	Dinámico 3,10,30,60 y 100	Helio 40	Pieza	1-2	ta-900	49 165 210 36	1	2.0x10 ⁷ ±1.26x10 ⁰ 1.58x10 ¹⁴ ±1.26x10 ⁰ 5.01x10 ¹⁷ ±3.16x10 ⁰ 3.98x10 ¹⁷ ±5.01x10 ⁰	Teng y Wei, 1998
Cáscara de arroz	i	Dinámico 25	Nitrógeno i	En polvo 70 Grano ^c	15-20	225-350	81.5 80.9	1.5	35.4 x 10 ⁷ 24.0 x 10 ⁷	Sharma y Rao, 1999
Cáscara de arroz	i	Dinámico 25	Nitrógeno i	En polvo 70 Grano ^c	15-20	350-600	21.6 6.4	2.0	2.07 x 10 ³ 2.52 x 10 ¹	Sharma y Rao, 1999
Cáscara de arroz ^d	3 4 5	Dinámico 2, 3 y 5	Nitrógeno i	i	4.5±0.2	227-577	143e 205r 116g	1 1 2	4.9 x 10 ⁹ 3.1 x 10 ¹⁴ 1.8 x 10 ⁶	Liou <i>et al.</i> , 1997
Desecho de muebles de madera	i	Isotérmico 0	Nitrógeno 50	<1000	25	225-325	135.76	1	9.20 x 10 ⁸	Reina <i>et al.</i> , 1998

T_M = Tamaño de la muestra; W₀ = Peso Inicial de Muestra; A = Factor pre-exponencial; Ea = Energía de Activación Aparente; n = Orden de reacción Individual (Para cada etapa); ^a No tratada, ^b Lavada con agua caliente, ^c En grano (8-10 mm de largo, 2.0-2.5mm de ancho y 0.1-0.15 mm de grueso), ^d Lixiviada por HCl 3 N durante 1 h, ^e Conversión de 0-0.5, ^f Conversión de 0.5-0.62, ^g Conversión de 0.62-1, ^h Separa 2 etapas por rango de temperatura no por componente, Información no disponible ta: Temperatura ambiente, Etapas: 1: Humedad, 2: Hemicelulosa, 3: Celulosa, 4: Lignocelulosa, 5: Intermedios

Shafizadeh (1985) mostraron que la hemicelulosa representada por xylano se descompone principalmente entre 220 y 320°C, la celulosa se descompone entre 250-360°C y la lignina sufre una gradual descomposición entre 180 y 500°C. Boateng *et al.* (1990) estudiaron la devolatilización de la cáscara de arroz por TGA y encontraron que comenzaba aproximadamente a 190°C y terminaba aproximadamente a 530°C, aunque la temperatura máxima de comienzo de devolatilización y final fue afectada por la velocidad de flujo.

3.2.2 Influencia de variables

3.2.2.1 Tratamiento del material antes del proceso de pirólisis.

Se ha reportado que la presencia de impurezas inorgánicas pueden afectar dramáticamente el curso de la pirólisis de la celulosa y un simple tratamiento de agua es suficiente para remover los minerales de la materia (Antal y Várhegyi, 1995). Teng y Wei (1998) demostraron con base en estudios que el comportamiento pirolítico fue significativamente influenciado por el tratamiento de lavado de la cascarilla de arroz antes de la pirólisis.

El DTG presenta la velocidad de descomposición respecto a la temperatura, estas curvas muestran puntos máximos de temperatura que se llaman picos. Cada curva simétrica con un solo pico representa una reacción global. Si existen varios picos significa que existen varias reacciones. Teng y Wei (1998) mencionan que el pico de la temperatura y la energía de activación de cada pico de volatilización fueron elevados debido al tratamiento con agua, por lo que

la remoción de especies minerales mediante el lavado con agua indica que son capaces de catalizar la reacción pirolítica. La producción de volátiles de la pirólisis de la cáscara de arroz se incrementa debido al tratamiento con agua, donde la producción de residuo sólido disminuye, reflejando que el lavado remueve algunas moléculas de hidrocarburos las cuales contienen grupos funcionales capaces de originar las reacciones de rompimientos de enlaces facilitando la formación de residuo sólido durante la pirólisis.

3.2.2.2 Velocidad de calentamiento

Numerosas investigaciones han tomado en cuenta la velocidad de calentamiento en la descomposición de la biomasa. Williams y Besler (1993) encontraron que al incrementar la velocidad de calentamiento de 5 a 80 °C/min en la pirólisis de la cáscara de arroz había un cambio en la temperatura máxima de descomposición de cada componente y con respecto a la pérdida de peso en el TGA. Liou *et al.* (1997) estudiaron la velocidad de calentamiento con la cáscara de arroz lixiviada por HCl encontrando que a mayor velocidad de calentamiento hay un cambio en la curva de DTG y en las temperaturas máximas de volatilización aumentando el valor ligeramente.

3.2.2.3 Dimensión del material

El efecto del tamaño de partícula en la descomposición térmica fue investigado por Vamvuka *et al.* (2003) tomando como diámetro de partícula

<250 μm y 700-1000 μm , encontrando que con alto tamaño de partícula la producción de volátiles fue reducido levemente, mientras que el residuo sólido fue incrementado ligeramente. Generalmente un incremento en el tamaño de partícula causa un ligero desplazamiento en las curvas de DTG para altas temperaturas y un ligero incremento en el valor de los parámetros cinéticos debido a que hay una menor facilidad de la evolución de los volátiles a través de las partículas grandes.

3.2.2.4 Peso inicial de la muestra

Völker y Rieckmann (2002) estudiaron la pirólisis de la celulosa por medio del TGA/DTG con una velocidad de calentamiento constante en un rango de 0.14 y 105 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una temperatura final de 570 $^{\circ}\text{C}$. Estudiaron la influencia del peso inicial de la muestra en la producción de residuo sólido. Encontrando que el peso final depende de la velocidad de calentamiento así como del peso inicial de la muestra. Resulta que a menor peso de muestra inicial en el proceso de pirólisis hay una mayor pérdida de residuo sólido variando de 2 a 18% de peso final. El transporte de masa es un factor dominante para el incremento de la producción del residuo sólido. La transferencia de masa es un parámetro muy importante en la descomposición térmica de la celulosa e incluso se tiene que considerar el peso inicial bajo para la muestra. Las restricciones de transporte de masa no sólo alteran la producción del residuo sólido debido a que el residuo sólido forma las reacciones secundarias pero

también la reacción del calor global debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones secundarias.

3.3. Pirólisis escala banco

Se ha reportado por varios investigadores la pirólisis a diferentes escalas: laboratorio, banco y planta piloto. Los reactores que comúnmente se han utilizado son: cama empaquetada (Raveendran *et al.*, 1996), autoclave, cama fija (Özçimen y Karapsmanoğlu, 2004), lecho fluidizado (Williams y Nugranad 2000), pirólisis a vacío (Bridgwater, 2003), horno rotatorio (Klose y Wiest, 1999), cono rotativo (Bridgwater, 2003) y reactor semi-continuo (Nazzal y Williams, 2002), todos éstos con distintas configuraciones de sistema y con rendimientos de productos similares entre sí.

González *et al.* (2005) y Özçimen y Karapsmanoğlu (2004) encontraron una alta producción de aceite entre 59.7% y 49.9% de temperatura ambiente hasta la temperatura final de 500 y 800 °C respectivamente. Williams y Nugranad (2000) realizaron la pirólisis con catalizador Zeolita ZSM-5 y sin catalizador en un reactor de cama fluidizada con flujo de nitrógeno como gas acarreador encontrando que al utilizar el catalizador disminuyó la producción de líquido, se encontró que conforme se aumentó la temperatura final aumentaba la producción de gas y la producción de los residuos sólidos no cambió conforme a la temperatura, además de que la producción de aceite fue menor. Sin catalizador se obtuvo que conforme aumentaba la temperatura la producción del aceite era mayor, en cambio el gas disminuyó y los residuos sólidos no

tuvieron un cambio muy significativo. Atutxa *et al.* (2005) realizó la pirólisis a una misma temperatura de 400 °C pero variando la cantidad del catalizador viendo que disminuía la producción de aceite e incrementaba la producción del gas y Chen *et al.* (2003) varió únicamente la temperatura coincidiendo con los resultados de Williams y Nugranad (2000). Zheng *et al.* (2005) obtuvo un porcentaje de 56% de líquido pirolítico a 450 y 480 °C pero es mejor la de 480°C debido al menor porcentaje de residuo sólido. La tabla 11 muestra los rendimientos Sólido-Líquido-Gas reportados en literatura para diferentes reactores, temperaturas de degradación y presión atmosférica de diferentes biomásas. Islam *et al.* (2000) obtuvieron mayor producción de aceite a la misma temperatura que Williams y Nugranad (2000), en cambio Tetík (1999) vio una similitud con los anteriores autores.

Panigrahi *et al.* (2002) estudiaron los efectos de temperatura y del flujo del nitrógeno obteniendo que conforme aumentaba el flujo de N₂ a una misma temperatura, 800°C, el porcentaje de producción de gas fue aumentando de 51 a 58 % peso, además de que aumentaba la temperatura del reactor de 650 a 800 °C con un flujo de nitrógeno de 30 mL/min al igual aumentaba el porcentaje del gas. En cambio la producción del aceite y los residuos sólidos son muy variados con respecto al flujo de N₂. También encontró que la conversión de los aceites derivados de la biomasa, con un flujo de velocidad de 4.5-5.5g/h, fue aumentando de 57 a 83 % peso debido al aumento de la temperatura del reactor de 650 a 800 °C con un flujo de nitrógeno de 30 mL/min.

Tabla 11

Pirólisis de biomasa de la literatura (% peso sobre la base del material original)

BIOMASA	EQUIPO	TEMP. °C	GAS	ACEITE	RS	OTROS	REFERENCIA	
Paja y tallo de la planta de colza	Reactor tubular	650	34.35	17.70	29.72		Karapsmanoğlu y Tetik (1999)	
Cáscara de la palma	Reactor de cama fluidificada	500	16	58	26		Islam <i>et al.</i> (2000)	
Cáscara de arroz	Reactor de cama fluidizada ^a	400	6.5	46.5	33.0		Williams y Nugranad (2000)	
		450	10.0	43.5	32.0			
		500	17.5	37.0	29.0			
		550	25.4	28.5	26.8			
		600	34.5	21.5	25.5			
		400-550 ^b	22.2	7.2	30.5			25.2 ^c , 12.0 ^d
		450-550 ^b	26.6	6.7	30.3			19.5 ^c , 10.7 ^d
500-550 ^b	36.2	4.4	29.6	18.4 ^c , 9.7 ^d				
550-600 ^b	41.0	3.4	29.3	18.3 ^c , 7.8 ^d				
Aceites derivados de la Biomasa	Reactor de cama fija	650 ⁱ	32	39	25		Panigrahi <i>et al.</i> (2002)	
		700 ^j	38	37	22			
		750 ^j	51	19	27			
		800 ⁱ	51	17	30			
		800 ^h	37	22	39			
		800 ^j	52	17	28			
		800 ^k	58	18	31			
Paja de arroz	Reactor batch	500	29	26	29	16 ^d	Chen <i>et al.</i> (2003)	
		750	36	20	28	16 ^d		
		850	40.6	19.4	26	14 ^d		
Tartas de semillas de Colza	Reactor de cama fija	ta-500	12.8	59.7	27.4		Özçimen y Karapsmanoğlu (2004)	
Cáscara de arroz	Reactor de cama fluidizada ^a	420	12	53	35		Zheng <i>et al.</i> (2005)	
		450	15	56	29			
		480	20	56	24			
		510	26	33	21			
		540	33	49	18			
Cáscara de almendra	Reactor de cama fija ^a	ta-800	28.0	49.9	22.1		González <i>et al.</i> (2005)	
<i>Pinus insignis</i> (aserrín)	Reactor de cama fija con una columna cónica ^c	400	13.1	64.1	22.6		Atutxa <i>et al.</i> (2005)	
		400 ^e	20.1	61.1	18.8			
		400 ^f	22.4	59.4	18.2			
		400 ^g	33.1	49.3	17.6			

^a Con flujo de Nitrógeno como gas acarreador, ^b Catalizador Zeolita ZSM-5, ^c Agua, ^d Coque, ^e 4g de Catalizador Zeolita HZSM-5, ^f 10g de Catalizador Zeolita HZSM-5, ^g 26g de Catalizador Zeolita HZSM-5, ^h Flujo de Nitrógeno de 18 mL/min, ⁱ Flujo de Nitrógeno de 30 mL/min, ^j Flujo de Nitrógeno de 42 mL/min,

^kFlujo de Nitrógeno de 54 mL/min, ^l Información no disponible, ta: Temperatura ambiente, RS: Residuo Sólido.

La aplicación de un reactor cilíndrico a presión atmosférica se utilizó en la pirólisis de la cáscara de almendra por González *et al.* (2005) entre un rango de temperatura de 300 a 800 °C consiguiendo como productos:

- ♦ **Carbón:** pirolítico, con un HHV de 29 MJ/kg y un alto contenido del carbón fijo de 76%, éste puede ser usado como un combustible sólido, según estándares francés y belgas (Institute Belge Normalización, 1984; García *et al.*, 2003), dado a su alto contenido de carbón fijo (excepto para el carbón obtenido con 300°C) y como materia prima para hacer briquetas de categoría-A para uso doméstico.
- ♦ **Aceite:** revela una mezcla de hidrocarburos alifáticos, aromáticos, de oxhidrilo y de compuestos carbonílicos, con un HHV entre 11.3 y 14.1 MJ/kg. Conforme aumentaba la temperatura de la pirólisis se disminuía el HHV del bio-aceite, para la producción de este líquido se obtuvo entre los 400 y 500 °C. Los bio-aceites obtenidos tienen un muy alto contenido de oxígeno, usualmente alrededor del 45-50 % peso. En contraste con los combustibles del petróleo.
- ♦ **Gas:** consistió en H₂, el CO, CH₄, y el CO₂ con un valor de HHV de 5.9 a 15.5 MJ/kg.

3.4. Caracterización de los productos obtenidos por la pirólisis

3.4.1 Líquido o Bio-aceite.

El bio-aceite es de color café oscuro, fluyendo libremente líquidos orgánicos que son compuestos de componentes altamente oxigenados (Czernik y Bridgwater, 2003). Los sinónimos del bio-aceite son aceites pirolífticos, líquidos pirolífticos, bio-aceite crudo (BCO), líquidos de madera, etc.

Los líquidos pirolífticos son formados por una rápida y simultánea depolimerización y fragmentación de la celulosa, hemicelulosa y lignina con el incremento rápido de temperatura. El bio-aceite contiene principales especies reactivas. El bio-aceite puede almacenarse, puede bombearse y puede transportarse de una manera similar a los productos de petróleo y puede usarse en turbinas de gas, equipo para producir calor y poder. En la tabla 12 se comparan datos básicos para los bio-aceites y los combustibles de petróleo convencionales.

TABLA 12

PROPIEDADES TÍPICAS DEL COMBUSTIBLE DE PETRÓLEO LÍQUIDO, DEL BIO-ACEITE PRODUCTO DE LA PIRÓLISIS DE LA MADERA Y DE LA CÁSCARA DE ARROZ.

Propiedades físicas	Valor		
	bio-aceite		Combustible de petróleo líquido ^a
	Cáscara de arroz ^b	Aserrín ^b	
H ₂ O (% en peso)	25.2	19.0	0.1
pH	2.8	2.1	-
Densidad (kg/m ³)	1190	1300	-
Viscosidad (mm ² /s)	128	240	180
C	41.7	53.5	85
H	7.7	6.4	11
O	50.3	40.2	1.0

N	0.3	0.2	0.3
S	0.2	0.1	
HHV (MJ/kg)	17.42	18.2	40

^aCzernik y Bridgwater (2003)

^bZheng *et al.* (2005); muestra en base seca.

Zheng *et al.* (2005) utilizó un reactor de cama fluidizada con un gas acarreador de nitrógeno en un rango de temperatura de 450-550°C. Williams y Nugranad (2000) pirolizaron la cáscara de arroz, obteniendo un aceite pirolítico altamente oxigenado, químicamente complejo y con una distribución de peso molecular de 60 a 200 Da. El análisis detallado del aceite pirolítico muestra concentraciones significativas de hidrocarburos aromáticos policíclicos como naftaleno (524-759 ppm), floureno (16-26 ppm), fenantreno (<1-97 ppm) y sus derivados alquilados los cuales estaban a altas concentraciones. Los principales componentes oxigenados identificados en éste consisten en fenoles (12870-22720 ppm), cresoles (25870-56720 ppm), bencenodiolos (12010-19740), naftoles (1670-2200 ppm) y sus derivados alquilados. También reportan que la composición del gas consiste en gran parte por monóxido de carbono y dióxido de carbono con bajas concentraciones de hidrógeno, metano etano, etileno, propano y propileno.

Panigrahi *et al.* (2002) investigó la pirólisis de aceites derivados de biomasa, con un flujo de velocidad de 4.5-5.5g/h y al aumento de la temperatura del reactor de 650 a 800 °C con un flujo de nitrógeno de 30 mL/min, que los gases producto esencialmente consistieron de H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, y componentes C₄₊.

El líquido combustible obtenido mediante la pirólisis de residuos de la planta de colza fue analizado por medio un GC/MS para la determinación de la composición, en la tabla 13 se puede observar.

TABLA 13

COMPOSICIÓN DE COMBUSTIBLE LÍQUIDO DE LA CÁSCARA DE ARROZ

Composición	% en peso ^b
Ácido fórmico	7.69
Ácido β-Hidroxibutírico	2.31
Tolueno	5.00
3-metil, ácido benzoico	1.15
1,2-Benzenodicarboxilicacido	1.22
3-metil, 2-ciclopentano-1-uno	1.42
2,6-dimetil-,4H-Piran-4-uno	2.15
1-(4-hidroxi-3-metoxi), acetofenona	1.00
2-hidroxi, benzaldehido	1.85
3,5-dimetil-4-hidroxibenzaldehido	1.92

^bZheng *et al.* (2005)

Özçimen y Karapsmanoğlu (2004) realizó la pirólisis de los residuos de planta de la semilla de colza en un reactor tubular con flujo de gas acarreador a una velocidad de calentamiento de 30°C/min y una temperatura de pirólisis de 650°C. Los grupos funcionales del aceite pirolítico conforme al análisis FT-IR se observan en la tabla 14.

TABLA 14

GRUPOS FUNCIONALES DEL ACEITE PIROLÍTICO CONFORME AL ESTUDIO DEL FT-IR

Grupos	Absorbancia (cm ⁻¹)
OH	330-3400
C-H (aromático)	3030-3060
C-H (alifático)	2930

CH ₃	2850
C=O	1700
C=C (aromático) C=O	1500-1600
CH ₃ , CH ₂ (alifático)	1450
CH ₃ y CH ₂	1360-1370
C-O	1150-1300
Anillo aromático	700-750

Özçimen y Karapsmanoğlu, 2004

El aceite obtenido de la pirólisis era una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos teniendo una fórmula de CH_{1.39}O_{0.46}N_{0.02}, una proporción molar de H/C: 1.39, O/C de: 0.46 y un valor calorífico de 27.15 MJ/kg. Este aceite contiene cenizas, S y N en muy pequeñas proporciones.

3.4.2 Residuo Sólido

Las propiedades químicas obtenidas del residuo sólido producido por la pirólisis del panqué de colza estudiada por Özçimen y Karapsmanoğlu (2004) son presentadas en la tabla 15. El residuo sólido contiene el 17.60% de Cnz., 18.70% Vls. y 63.70% de CF.

TABLA 15
PROPIEDADES DEL RESIDUO SÓLIDO

Propiedades	Residuo sólido
Densidad volumétrica, con 15°C, kg/m ³	467
Composición elemental, % en peso	
Carbón	54.90
Hidrógeno	2.14
Oxígeno	20.04
Azufre	0.35
Nitrógeno	4.97
Cenizas	17.60
Formula empírica	C _{12.9} H _{6.05} NO _{3.53}
Relación molar de H/C	0.47
Relación molar de O/C	0.27

HV, MJ/kg	25.3
-----------	------

Özçimen y Karapsmanoğlu, 2004

González *et al.* (2005) estudiaron las isothermas y no isothermas de adsorción de N₂ a 77 K (ver tabla 16). Estas isothermas pertenecen al tipo I con cierta tendencia a la isoterma de tipo IV de la clasificación BDD/T (Brunauer *et al.*, 1940). Encontró también que un aumento de temperatura o velocidad de calentamiento no mejora las propiedades de la textura del residuo sólido. Este hecho se ha observado por otros autores (Guo y Lua, 1998) y puede ser debido al efecto de sintetización, llevando a una disminución del tamaño y volumen de los poros del residuo sólido.

TABLA 16

VOLÚMENES DE MICROPORO Y MESOPORO Y ÁREA SUPERFICIAL BET DEL RESIDUO SÓLIDO

Temperatura °C	Vmicro cm ³ /g	Vmeso cm ³ /g	SBET, m ² /g
500	30	20	6
600	340	330	93
700	300	230	78
800	80	70	20
Velocidad de calentamiento °C/min	Vmicro cm ³ /g	Vmeso cm ³ /g	SBET, m ² /g
5	510	260	121
10	280	190	75
15	160	20	33
20	170	100	44

González *et al.*, 2005

Sin embargo, las condiciones óptimas del proceso de carbonización previo al estado de activación de este residuo sólido podría ser a una temperatura hasta 600°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Marcilla *et al.* (2000) han obtenido un área superficial de 4.9 a 133.1m²/g del residuo sólido obtenido por pirólisis de cáscara de almendra a 850°C. Otros autores (Della-Roca *et al.*, 1999) han obtenido valores de 1.7 y 100 m²/g del residuo sólido obtenido de la madera a 5°C/min hasta 350 y 850 °C, respectivamente, que es similar a aquéllos obtenidos en el trabajo de González *et al.* (2005).

3.4.3 Gas

Williams y Nugranad (2000) estudiaron la pirólisis de la cáscara de arroz a 600°C; determinando que a mayor temperatura hay una mayor producción de gas y un porcentaje elevado de CO (21.5%), en cambio al utilizar una zeolita (ZSM-5) disminuyó el porcentaje de CO (18.90%) incrementando así el valor de CO₂. Asimismo, el aumento de la temperatura y el catalizador incrementa la concentración de hidrocarburos y gas hidrógeno, aumenta con respecto a la temperatura y el catalizador. En la composición del gas no condensable producido de la cáscara de arroz y estudiado por Zheng *et al.* (2005) se encontró un mayor porcentaje de nitrógeno (ver tabla 17).

TABLA 17
COMPOSICIÓN DEL GAS NO CONDENSABLE

Composición	% en peso
N ₂	88

H ₂	0.01
CO	2.24
CO ₂	7.62
CH ₄	0.54
C ₂ H ₄	0.27

Zheng *et al.*, 2005

3.5. Ecuaciones utilizadas

Las ecuaciones que a continuación se muestran, en la tabla 18, reportadas en literatura, son de gran importancia para la realización de resultados de este trabajo.

Para la cuantificación de componentes se puede determinar por medio de la utilización de los estándares y simulación de curvas DTG, Yang *et al.* (1993) plantean esta ecuación (ecuación 12) para dos componentes pero puede utilizarse para “n” componentes.

La cinética de degradación térmica de materiales ha sido estudiada por Várhegyi *et al.* (1989), quienes proponen una ecuación para el modelamiento cinético de “m” reacciones en paralelo, de primer orden. La Ecuación 13 será utilizada en el ajuste de datos experimentales a un modelo de reacción y en la determinación de parámetros cinéticos.

Foubert *et al.* (2003) describieron el cálculo de energías de reacción para la termoquímica, mediante la ecuación 14 en un intervalo de tiempo definido, por medio del cálculo del área entre curva de cristalización y una línea de fondo

horizontal a partir de datos de DSC. Los autores utilizan la técnica de DSC para la determinación de energías de cristalización y parámetros cinéticos a partir de isoterma de reacción. Yang *et al.* (1995) plantearon un conjunto de ecuaciones para los balances de materia y energía de la pirólisis de biomasa. La ecuación 15 representa el cambio de peso con respecto al tiempo y el balance de materia de cada fase (residuo sólido, líquido y gas), además la ecuación 16 desarrolla el balance de energía del proceso, que involucra la energía de degradación y energía de cambio de fase, que serán previamente determinadas mediante DSC.

TABLA 18
RESUMEN DE ECUACIONES IMPORTANTES

Cálculos a Realizar	Ecuación	No. de Ecuación	Referencia
Caracterización y Cuantificación	$\left(\frac{dm}{dt}\right) = \left(\frac{dm_1}{dt}\right) \cdot \alpha_1 + \left(\frac{dm_2}{dt}\right) \cdot \alpha_2$	(12)	Yang <i>et al.</i> 1993
Cinética	$\frac{d\alpha_i}{dt} = A_i \exp(-E_i / RT)(1 - \alpha_i)^n$ $i = 1, 2, \dots$	(13)	Várhegyi <i>et al.</i> 1989
Termoquímica	$\Delta H_{t_0-t} = \int_{t_0}^t \frac{dQ}{dt} dt$	(14)	Foubert <i>et al.</i> 2003
Balances de Materia	$m_T = m_S + m_L + m_V$	(15)	Yang <i>et al.</i> 1995
Balances de Energía	$Q = Q_S + Q_D + Q_V$	(16)	

dm_i/dt = velocidad de degradación del componente i-ésimo, (%peso/min); dm/dt = velocidad de degradación total, (%peso/min); α_i = fracción en peso inicial y/o real del componente i-ésimo; t = Tiempo, min; T = Temperatura de reacción real, Kelvin; $d\alpha/dt$ = Velocidad de degradación total, (%peso/min); A_i = Factor pre-exponencial, min^{-1} ; E_i = Energía de Activación, J/mol; R = Constante universal de los gases, 8.314 J/mol K; ΔH_{t_0-t} = Entalpía de reacción del

proceso, J/g; t_0 = tiempo inicial, min; m_T = peso total; m_s = peso de la fracción del sólido; m_L = peso de la fracción del líquido; m_V = peso de volátiles no condensables; Q = Calor Requerido, J/g; Q_S = Calor sensible (Calentamiento del sólido), J/g; Q_D = Calor de Degradación, J/g; Q_V = Calor latente de Volatilización de Productos, J/g.

CAPÍTULO 4

HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIONES

4.1. Hipótesis

Es posible obtener bio-aceite con propiedades semejantes a combustibles líquidos a partir del proceso de pirólisis de cáscara de arroz.

4.2. Objetivos y Metas

4.2.1 Objetivo General

Estudiar el proceso de pirólisis de Cáscara de Arroz para la producción de bio-aceite con propiedades semejantes a combustibles líquidos.

4.2.2 Objetivos Particulares

- Obtener las características térmicas de la Cáscara de Arroz.
- Estudiar el comportamiento cinético de la Pirólisis.
- Obtener los rendimientos de productos (residuo sólido, líquido y gas) escala banco y laboratorio.
- Analizar la composición del bio-aceite.
- Realizar el balance de energía (H_{vap} y H_{fus} de la materia prima, C_p de la materia prima y sólido)

4.2.3 Metas

- Determinar el comportamiento térmico utilizando el análisis elemental de dos condiciones de la cáscara de arroz: lavada y no tratada.
- Determinar las etapas de degradación por termogravimetría.
- Obtener los parámetros cinéticos (energía de activación, factor exponencial y orden de reacción).
- Modelar el comportamiento térmico con datos de TG utilizando tres reacciones en paralelo que correspondan a su composición (hemicelulosa, celulosa y lignina).
- Escalar las condiciones de operación obtenidas por termogravimetría para el uso de un reactor semi-continuo.

- Obtener las condiciones de operación óptimas en donde se obtenga el mayor rendimiento de líquidos conociendo el comportamiento de las variables de operación (Diferentes condiciones de la cáscara, velocidad de calentamiento, peso inicial y diámetro de partícula de la muestra) en el proceso de pirólisis de cáscara de arroz.
- Determinar el rendimiento de los productos.
- Realizar el balance de materia y energía del proceso de pirólisis.
- Determinar la composición y características de los Productos de Degradación.
- Publicar la presente investigación.

4.3. Aportaciones

Con la realización de esta investigación se pretende demostrar que un material de desecho agrícola, que presenta un problema de eliminación, puede aprovecharse conociendo su comportamiento químico. Además se obtendrá información que servirá de base en posteriores investigaciones de biomasa y en especial residuos agrícolas, así como de los procesos de pirólisis en un reactor semi-continuo. Las principales aportaciones que se pretenden lograr con el presente trabajo son:

- Caracterizar la cáscara de arroz
- Conocimiento de la cinética de la cáscara de arroz
- Determinación de la influencia de Variables de Operación
- Obtener Requerimientos Energéticos del Proceso

- Conocer los parámetros Termodinámicos de la Pirólisis
- Establecer los Balances de Materia y Energía
- Lograr la Caracterización de los Productos

CAPÍTULO 5

METODOLOGÍA

La metodología utilizada en esta investigación se separa en cuatro etapas, que a su vez están divididas en subetapas, utilizando diversos equipos analíticos para la obtención de los resultados. A continuación se presenta una descripción general.

La primera etapa consiste en el análisis termogravimétrico de la pirólisis de la cáscara de arroz. Se determina por medio del TGA el peso final, la cuantificación de volátiles totales, porcentaje de humedad, temperatura de descomposición máxima. Se identifica y cuantifica la composición de la cáscara de arroz por medio del modo dinámico y cuasi-isotérmico de la cáscara de arroz y estándares. La cuantificación de los componentes de la cáscara se realiza utilizando la metodología estudiada por Yang *et al.* (2006). Por medio del equipo de TGA se analizarán las características térmicas de la cáscara de arroz mediante la influencia de las variables de operación, estas variables son: la preparación del material, el tamaño de la muestra, el peso de la muestra inicial y la velocidad de calentamiento.

La segunda etapa está dividida en dos partes. La primera nos permite identificar las características físicas y químicas de la cáscara de arroz estudiando su forma y estructura física por medio de un microscopio óptico, la determinación de los grupos funcionales por FT-IR, la termoquímica de la reacción y los Cps utilizando un DSC, el poder calorífico manejando una bomba calorimétrica, el análisis elemental y los elementos presentes con un DRX y FRX. La segunda división de esta etapa consiste en la investigación de la cinética de degradación de la pirólisis de la cáscara de arroz. Los parámetros cinéticos se obtienen por medio de la modelación.

En la tercera etapa se cuenta con un reactor semi-continuo con un tren de condensación a la salida de éste. En esta etapa los requerimientos energéticos de degradación determinados por el DSC en la segunda etapa sirven como base para los cálculos de balance de energía para el cálculo de los valores energéticos que se requieren en el proceso. Se obtienen las conversiones de reactivos a productos y se cuantifican las fracciones del residuo sólido, líquido y gas obtenidas durante el proceso. Se introduce el material en el reactor al inicio de la prueba para después someterlo a un control de temperatura programado (Rampas e Isoterma), con las condiciones de operación estudiadas mediante termogravimetría.

En la última etapa se caracterizan los productos obtenidos a partir de la pirólisis de la cáscara de arroz no lavada en grano a escala banco, que corresponde al análisis de las fracciones del sólido, líquido y gas, identificando sus grupos funcionales, la composición elemental, el poder calorífico y determinación de sus propiedades. Las técnicas de caracterización utilizadas son: Análisis elemental, FT-IR, BET, GC (Cromatógrafo de Gases), GC/MS (Cromatógrafo de Gases/Masas), DRX y FRX.

5.1 Ubicación

El desarrollo de la presente investigación se lleva a cabo en las instalaciones del Centro de Laboratorios Especializados de la Facultad de Ciencias Químicas de la U. A. N. L., teniendo como base de operaciones el Laboratorio de Termodinámica de Fluidos Densos. Así mismo para la parte analítica se cuenta

con el apoyo de los laboratorios de Vía Húmeda y Sol-Gel, Investigación del Vidrio, Fisicoquímica y Cerámica Tradicional.

5.2 Materiales

Cáscara de arroz localizada en la “Arrocera del Mante”, S. A. de C. V., Beneficio de Arroz, ubicada en la carretera Nacional México-Laredo Km. 555, Cd. Mante, Tamaulipas.

Para la realización del presente trabajo se requiere la cáscara de arroz no lavada en grano (CANL), cáscara de arroz no lavada en polvo (CANLP), cáscara de arroz lavada en grano (CAL), cáscara de arroz lavada en polvo (CALP), estándar de la celulosa (CE-STD), estándar de hemicelulosa (HE-STD) y estándar de la lignina (L-STD).

El proceso de lavado se realiza mezclando 30 g cáscara de arroz en 1 L de agua destilada previamente calentada a 80° C y se mantiene la mezcla agitando y con una temperatura constante por medio de una plancha con agitación durante dos horas. Durante el lavado de la cáscara se mantiene constante el volumen (1 L) de agua para una mayor facilidad de agitación, debido a que se sedimenta el material después de 15 minutos. Después del lavado se filtra con una tela de algodón y por último se elimina el contenido de humedad por medio de una estufa a 45° C hasta lograr un peso constante por 24 horas. La cáscara de arroz obtenida del tratamiento con agua se mantiene en un desecador hasta

el momento de su uso. En la obtención de la cáscara de arroz lavada y no lavada en polvo para lograr el tamaño se opta por un molino de anillo Benchmill. El proceso de tamizado es el siguiente: se pasa a través de un tamiz de mallas de números 20 (abertura de 850 μm), 30 (abertura de 595 μm), 40 (abertura de 425 μm) y 60 (abertura de 250 μm) para una homogenización del diámetro de partícula.

Con el objetivo de identificar la composición de la cáscara de arroz se utilizan estándares obtenidos del manual Aldrich de catálogo de químicos, son los siguientes:

- a) En la hemicelulosa se utiliza el estándar Xylano de espelta de avena, que es el estándar ampliamente utilizado como representante del componente de la hemicelulosa (Yang *et al.*, 2006), de la marca Sigma que contiene 10% aproximado de arabinosa y 15% aproximado de residuos de glucosa, tiene una forma en polvo fibrosa de color amarillo.
- b) La celulosa que se utiliza como estándar fue Sigmacell tipo 101 en forma de polvo blanco.
- c) La lignina que se utiliza de estándar fue lignina-álcali en forma de polvo café oscuro.

5.3 Equipo

El equipo a utilizar en el presente trabajo se muestra a continuación describiendo el modelo y la marca:

- Molino de anillo BENCHMILL, modelo 1A con capacidad de 1 a 40 gramos, marca ROCKLABS.
- TG/DTG, TA-Q500, Perkin Elmer.
- DSC, DSC-5 , SHIDMADZU
- Análisis Elemental CHONS (Analyzer 2400), Autobalanza (AD-4), Perkin Elmer
- Microscopio óptico, BX60, OLYMPUS
- Bomba calorimétrica Parr 1341 con bomba de O₂ y unidad de ignición.
- Equipo adsorción de nitrógeno líquido AUTOSORB1, quanta chrome instruments.
- Reactor semi-continuo
- Cromatógrafo de Gases (GC), 3700 , Varian.
- Cromatógrafo de Gases acoplado a Espectrómetro de Masas
- FT-IR Espectrómetro, Paragon 1000 PC, Perkin Elmer
- FRX, Marca Rigaku RIX 3100
- DRX, Marca BRUKER D8 Advance

5.4 Caracterización térmica (Etapa I)

5.4.1 Análisis termogravimétrico

El peso final de la muestra, temperatura inicial y final del proceso de pirólisis, la temperatura de reacción, cuantificación de volátiles totales y porcentaje de humedad se obtuvieron al correr diversas velocidades de calentamiento (1, 5,

10, 20 y 40 °C/min) con un peso constante de 10 mg de muestra y un flujo de gas acarreador de 60 mL/min , para la CANL, CANLP y CALP.

La temperatura inicial es en la cual el cambio de masa alcanza una magnitud detectable por la termobalanza de pérdida de peso, la temperatura final es en la cual el peso ya es constante, la temperatura de descomposición es en la que se alcanza la mayor velocidad de reacción, volátiles son los componentes que se degradan o volatilizan en cierto rango de temperatura, humedad es el porcentaje de agua que tiene la muestra con respecto al peso.

5.4.2 Identificación y cuantificación de la composición de la cáscara de arroz

La determinación de la composición de cáscara de arroz de los componentes se realiza por medio del TGA; es necesario utilizar tres estándares sigmacel, xylano. Se realizó un análisis de modo dinámico para los estándares y la CANL, en donde se comparó la pérdida de peso contra temperatura y se comparan los picos de DTG que corresponde a la máxima rapidez de degradación a una rapidez de calentamiento constante de 10 °C/min con un peso de 10 mg hasta una temperatura de 1000°C.

Se realizan experimentos cuasi-isotérmicos que consisten en el calentamiento de la muestra a velocidades de calentamiento 20 °C/min por ser relativamente rápidas y con buena resolución en donde la velocidad de calentamiento es constante de 20°C/min hasta que la velocidad de pérdida de

peso sea mayor al 1.0 % en peso/min, que es cuando inicia la reacción, en ese momento el experimento se mantiene isotérmico hasta que la velocidad de pérdida de peso sea menor de 0.05 % en peso/min. Esta velocidad indica que termina la reacción, después se sigue calentando a 20°C/min para continuar con la descomposición de la muestra; este procedimiento se repite tantas veces como etapas de degradación se presentan en el proceso hasta alcanzar los 1000°C, límite máximo de temperatura del equipo de termogravimetría.

La determinación de la cantidad de extractos que tiene la cáscara de arroz y la cuantificación de sus componentes hemicelulosa, celulosa y lignina se realiza siguiendo la metodología utilizada por Yang *et al.* (2006).

Partiendo de los siguientes supuestos:

- a) La biomasa está compuesta mayoritariamente por hemicelulosa, celulosa, lignina y extractos.
- b) Toda la hemicelulosa se disocia en azúcares simples en solución alcalina.
- c) La celulosa no se disuelve en solución alcalina, es decir, toda la celulosa presente en la biomasa es celulosa α .
- d) La lignina (o sus componentes estructurales) no se disuelve en ácido sulfúrico.

Se parte de muestras de aproximadamente 1 g de biomasa para trabajar con cantidades cuantificables sin utilizar una cantidad excesiva de reactivos.

5.4.2.1 Separación de extractos (Paso 1)

La separación de extractos (la fracción de la biomasa soluble en agua para eliminar minerales), se realiza en un sistema Soxhlet de extracción automática con acetona como solvente. El principio del extractor Soxhlet es que cuando se evapora el solvente, éste sube hasta el condensador, regresa a fase líquida y gotea a la cámara de extracción, donde la muestra se coloca en una canasta porosa (que puede hacerse con papel filtro), separando los compuestos, hasta que se llega al nivel del brazo de sifón, vaciándose entonces el solvente con los extractos en el matraz, mientras que en la cámara de extracción sigue goteando solvente puro. El resultado es el mismo que el que se obtendría realizando una serie de extracciones simples sucesivas, con las ventajas de que con este método la muestra siempre está en contacto con solvente puro y se puede utilizar de manera automática. Para realizar una extracción efectiva, se ajusta la temperatura de la plancha de manera que la velocidad de goteo de la acetona condensada sea de por lo menos 1 o 2 gotas por segundo. El volumen a utilizar de acetona es aproximadamente 1.5 veces el requerido para llenar la cámara de extracción hasta el nivel del brazo de sifón. La extracción se realiza durante una hora contando desde la primera gota de condensado.

La muestra sin extractos se seca un día a 50 - 60°C. No es recomendable utilizar temperaturas más altas porque la muestra puede sufrir descomposición.

Se registra la diferencia de peso con respecto a la muestra original como el peso de extractos.

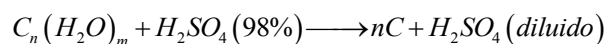
5.4.2.2 Separación de hemicelulosa (Paso 2)

La hemicelulosa puede solubilizarse en un medio básico, separándose en azúcares simples. Para esto se pone la biomasa libre de extractos obtenida en el paso 1 en un matraz Erlenmeyer con solución de NaOH 0.5M (150 mL/g de biomasa sin extractos) y se calienta con agitación constante a 90°C durante una hora en una plancha con agitación magnética.

El residuo sólido se filtra a vacío con un filtro álcali-resistente en un crisol Gooch adaptado a un matraz kitasato conectado a una bomba de vacío, y se lava hasta obtener un pH neutro (utilizando fenolftaleína como indicador). Se seca un día a 50 - 60°C, y la diferencia en peso con respecto a la muestra de biomasa libre de extractos se registra como el peso de hemicelulosa.

5.4.2.3 Obtención de lignina (Paso 3)

La celulosa, un carbohidrato, reacciona con el ácido sulfúrico concentrado en una reacción de deshidratación:



dejando un precipitado esponjoso de carbón. La muestra de biomasa sin extractos y sin hemicelulosa separada en la parte 2, se pone en un matraz Erlenmeyer con ácido sulfúrico al 98% (30 mL/g de biomasa sin hemicelulosa ni extractos), y se deja reposar por 24 horas. Posteriormente se calienta hasta ebullición en una plancha con agitación magnética durante una hora. Esto debe realizarse con un condensador, pues el calentamiento del ácido libera vapores altamente irritantes y dañinos. Esto se filtra con un crisol Gooch y se lava colocando una pequeña cantidad de solución de BaSO_4 en el matraz Kitasato, hasta que no haya formación de precipitado.

Una vez libre de sulfatos, la muestra se seca un día a 50 - 60°C, y la diferencia en peso con respecto a la muestra de biomasa libre de extractos y hemicelulosa se registra como el peso de lignina.

5.4.3 Influencia de las variables de operación

Se caracteriza térmicamente el material en el proceso de degradación para la cáscara de arroz. Se aplica el diseño de experimentos utilizando dos niveles (alto y bajo) y cuatro variables (preparación del material, tamaño de la muestra, peso inicial de la muestra, y velocidad de calentamiento), estas variables se seleccionan al encontrar una influencia significativa en el proceso de degradación de diferentes tipos de biomasa identificados por los estudios de diversos investigadores: Teng y Wei (1998), Williams y Besler (1993), Vamvuka *et al.* (2003), Völker y Rieckmann (2002).

Se estudia la influencia de diferentes parámetros por termogravimetría en la degradación térmica de cáscara de arroz con flujo acarreador de N₂ de 100 mL/min, para observar como variable de respuesta la pérdida de peso final con el diseño de experimento mostrado en la tabla 19.

Se aplican estos parámetros ya que Liou *et al.* (1997) encontraron que la velocidad de calentamiento y el tamaño de partícula influyen en la pérdida de peso, en la temperatura de descomposición y en la transferencia de masa y calor interno en la pirólisis. El tamaño de la partícula puede ser una variable importante que afecta la proporción del proceso de pirólisis (Encinar *et al.*, 1996). Teng y Wei (1998) demostraron que el comportamiento pirólitico fue influenciado significativamente con el tratamiento con agua previo a la pirólisis.

Tabla 19

Diseño Factorial 2⁴ para las pruebas de Termogravimetría

Factor	Nivel Inferior (-)	Nivel Superior (+)	Corrida	A	B	C	D
A = P _M	Lavada	No lavada	1	-	-	-	-
			2	+	-	-	-
			3	-	+	-	-
			4	+	+	-	-
			5	-	-	+	-
B = T _M	<250 μm	Grano	6	+	-	+	-
			7	-	+	+	-
			8	+	+	+	-
			9	-	-	-	+

C = W ₀	1	15	10	+	-	-	+
			11	-	+	-	+
			12	+	+	-	+
			13	-	-	+	+
D = H _R	1	100	14	+	-	+	+
			15	-	+	+	+
			16	+	+	+	+

A = P_M = Preparación del material: B = T_M = Tamaño de la muestra:

C = W₀ = Peso de Muestra Inicial (mg): D = H_R = Velocidad de Calentamiento (°C/min).

Se aplican estos parámetros ya que Liou *et al.* (1997) encontraron que la velocidad de calentamiento y el tamaño de partícula influyen en la pérdida de peso, en la temperatura de descomposición y en la transferencia de masa y calor interno en la pirólisis. El tamaño de la partícula puede ser una variable importante que afecta la proporción del proceso de pirólisis (Encinar *et al.*, 1996). Teng y Wei (1998) demostraron que el comportamiento pirólítico fue influenciado significativamente con el tratamiento con agua previo a la pirólisis.

5.5 Caracterización de la cáscara de arroz, termogravimetría y comportamiento cinético de pirólisis (Etapa II)

5.5.1 Características físicas y químicas

5.5.1.1 Forma y estructura física

Por medio del microscopio óptico se estudia la forma y estructura física de la cáscara de arroz afuera de la epidermis y adentro por medio de una resolución de 10X y 20X. Las muestras que se utilizan en el microscopio son la cáscara de arroz lavado y no lavada, en polvo y entera.

5.5.1.2 Determinación de los grupos funcionales por FT-IR

El espectro de infrarrojo se realiza para determinar los grupos funcionales de la cáscara de arroz, lavada y no lavada, se hace con la muestra en polvo para que sea inferior a la longitud de onda de la radiación.

5.5.1.3 Termoquímica de reacción; Exotérmica o Endotérmica y Entalpía

La técnica de DSC Modulado permite separa la señal de flujo de calor en señales reversibles, relacionadas con capacidad calorífica como fusión y transición vítrea, de las no reversibles, relacionadas con cuestiones cinéticas como son: cristalización, entrecruzamiento, oxidación, descomposición. También permite, en una sola medición determinar la capacidad calorífica, de los materiales. Esto es posible mediante la modulación de temperatura a una frecuencia y amplitud en todo el rango de análisis. El equipo es calibrado con Zafiro, del que se determina su C_p y se alimenta al sistema como una constante, la que se utiliza para hacer correcciones al sistema en el momento de hacer determinaciones en muestras desconocidas.

En la determinación termoquímica de la reacción (exotérmica o endotérmica) y el calor de degradación para la cáscara de arroz lavada en polvo, no lavada en polvo y no tratada se utilizó la técnica de DSC con flujo de nitrógeno de 30 mL/min y un peso constante de muestra inicial de 8.4 mg en un portamuestra de aluminio a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y a temperatura

ambiente hasta 500 °C. Comparando las curvas de TG/DTG y DSC permite la asignación de energías para la etapa de degradación de la cáscara de arroz.

5.5.1.4 Capacidad Calorífica de CALP y CNLP

La determinación de la capacidad calorífica de CALP y CNLP se lleva a cabo con el DSC y consiste en hacer tres análisis en las siguientes condiciones:

- a) Se obtiene la línea base usando dos portamuestras vacías en ambos lados con las siguientes condiciones: (1) Rampa de 10°C/min hasta 30 °C; (2) Isotherma a 30°C por 15 min.; (3) Rampa de 10 °C/min hasta 500°C; (4) Isotherma a 500°C durante 15 min.

- b) Enseguida se procedió a la medición de la capacidad calorífica desconocida de la masa m (g). En este paso se realiza una pastilla para la cáscara de arroz no lavada en polvo con un peso inicial de 2.2 mg y en el sensor de referencia se coloca una pastilla vacía. Se utilizo las mismas condiciones de prueba. Luego se repite la misma prueba utilizando el material de referencia que en este caso es el Zafiro, con un peso de 0.99 mg.

Lo más importante en hacer el análisis de la capacidad calorífica es mantener igualdad en todos los aspectos de las mediciones. La atención especial se requiere para la programación de la rampa que se hizo de 10 °C/min hasta una temperatura inicial de 30 °C que se necesita mantener 15

minutos y luego a la temperatura final de 500°C que también se mantiene por 15 minutos y con la misma velocidad de calentamiento.

5.5.1.5 Poder Calorífico de CALP Y CANLP

El poder calorífico se determina de acuerdo al Método Estándar de la ASTM (1976) para la determinación de calores de combustión de hidrocarburos (D 240-76).

Se prepara un gramo de la cáscara de arroz lavada y no lavada en polvo. El polvo debe prensarse con una fuerza suficiente para que la pastilla no se deforme en su manejo. Las pastillas se pesan usando pinzas rectas y nunca deben tocarse con los dedos.

La cabeza de la bomba se pone en su soporte, se cortan 10 cm de alambre, cuyo calor de combustión por centímetro se conoce. Se coloca el alambre en los orificios del electrodo recto. Se pone la cápsula en su sostén y se baja el alambre para que fije la pastilla contra un lado de la pared de la cápsula. Con una pipeta se agrega 1 mL de agua destilada en la bomba. La cabeza de la bomba se coloca en su cilindro y se cierra con la cachucha de rosca. La bomba se pone en su soporte especial atornillado a la mesa. Se le quita el tapón de la válvula de la bomba, pasando oxígeno hasta alcanzar una presión de 20 atm. El recipiente para agua se coloca dentro de la camisa de calorimetría para posteriormente sumergir la bomba en el agua.

Se procede a conectar la terminal con el alambre y colocar la cubierta en la camisa del calorímetro con la escala del termómetro hacia el operador. A continuación se pone la banda en la polea y echa a andar el motor, la polea debe girar en dirección de las manecillas del reloj a 150rpm. Las lecturas termométricas deben hacerse con una lente especial de aumento. Para la ignición de la carga se utiliza una unidad de ignición Parr, la que produce una corriente de 4 Amp, el cordón de la unidad de ignición se conecta a los tornillos de contacto del calorímetro y a los contactos de la unidad marcados para 10 cm. La temperatura se mide cada minuto hasta que la temperatura permanezca constante durante 5 minutos.

5.5.1.6 Análisis elemental

Por medio del equipo de Análisis Elemental se determina el porcentaje que tiene la cáscara de arroz lavada y no lavada en polvo de C, H, N y por diferencia se determina el O.

5.5.1.7 Elementos presentes

Por medio de los difractogramas de la radiografía de DRX se revelan varias propiedades importantes del material. La primera es si la muestra o un componente de ésta es significativamente cristalina, no-cristalino o cuasi-cristalino; la segunda proporciona una estimación del tamaño de

microcristalinos que pueden estar presentes, obteniendo patrones de difracción correspondientes a la cáscara de arroz lavada y no lavada en polvo. Cuando se observa que el material presenta patrones de difracción correspondientes amorfos no se pueden determinar los elementos presentes y su porcentaje aproximado mediante este método, no se presentan picos bien definidos que puedan compararse con los patrones de referencia de los compuestos más probables que pudieran conformar a las muestras, debido a esta razón se efectúa un “barrido” de Fluorescencia de Rayos X, encontrando con éxito sus elementos presentes y su porcentaje aproximado.

5.5.2 Comportamiento y parámetros cinéticos de la pirólisis de la cáscara de arroz.

Por medio de los datos arrojados de la temperatura, pérdida de peso y la velocidad de pérdida de peso por el equipo de TG/DTG se determinan los parámetros cinéticos y el coeficiente estequiométrico de la reacción con el Método de Friedman (Friedman, 1965; Miranda *et al.* 2001) y se establecen dos modelos de degradación en serie y en paralelo. De esta forma se estiman las constantes cinéticas y los parámetros estequiométricos (Yang *et al.*, 1993). Para el resultado de los datos experimentales del TG/DTG se realizan pruebas con diferentes velocidades de calentamiento de 1, 5, 20 y 40 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1000°C y un flujo de nitrógeno de 60 mL/min con un peso de muestra inicial de 10 mg de la cáscara de arroz lavada en polvo, no

lavada en polvo y no lavada en grano; encontrando la temperatura de descomposición de la cáscara de arroz y de cada uno de sus componentes.

5.6 Reactor semi-continuo (Etapa III)

Para la realización de la pirólisis se contó con un reactor semi-continuo de acero inoxidable de 316 con una capacidad de 2048 mL, altura de 65.17cm, diámetro interno de 7.88 cm y diámetro externo de 11.44 cm que tiene un controlador de temperatura del horno que llega hasta 1200°C de PID y un termopar para la lectura de la temperatura en el interior del reactor (Figura 21).

Salida de
Volátiles



Purga

Dint=7.88 cm



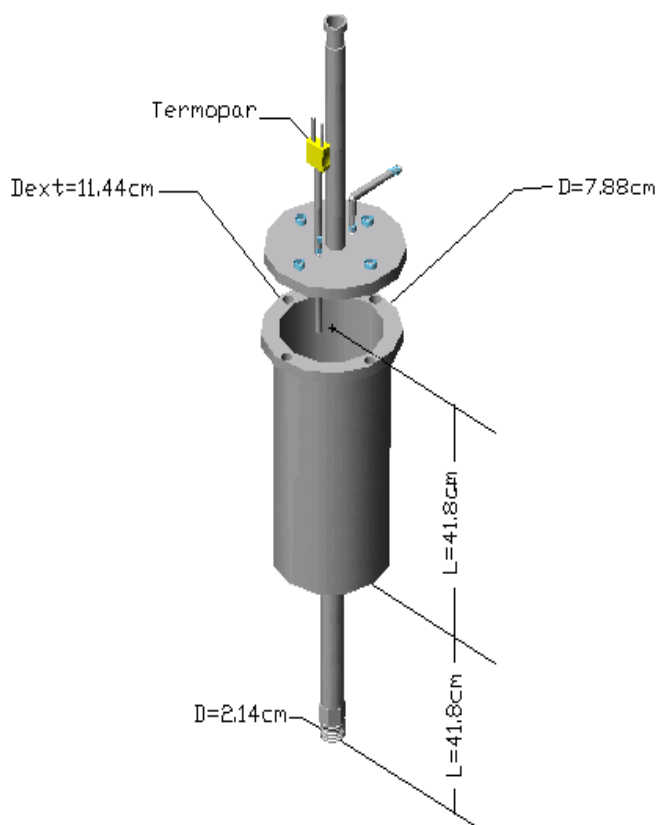
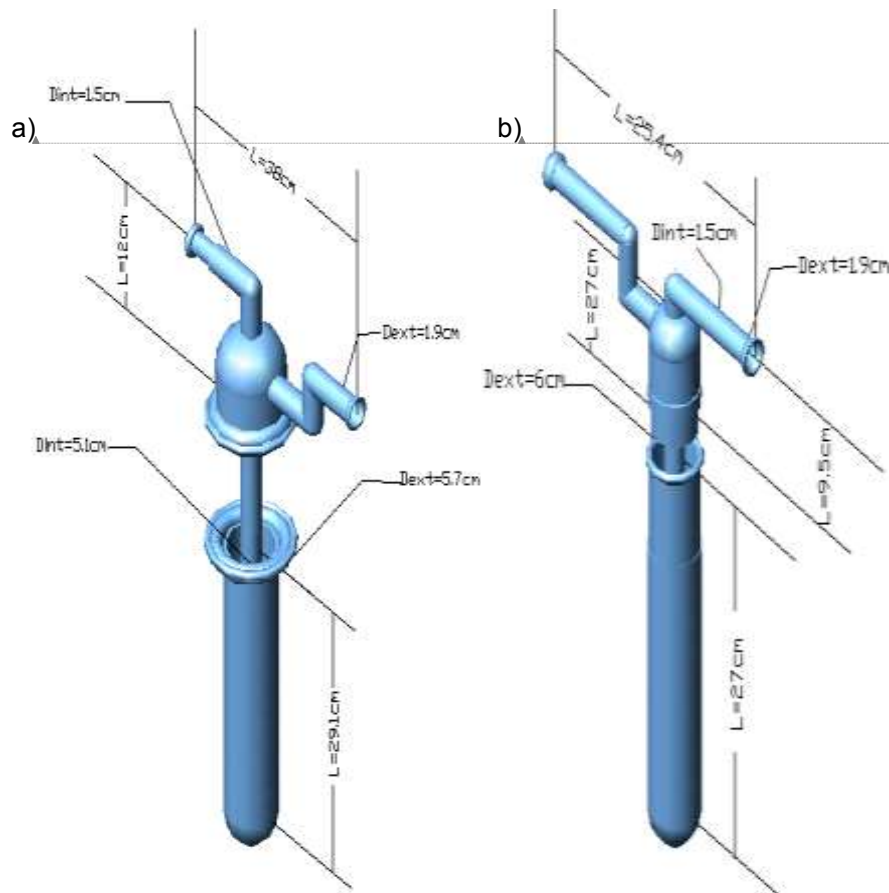


Figura 21. Dimensiones del reactor.

Para la obtención de volátiles condensables se instala en la parte de la salida del reactor un tren de condensación formado: (1) por una unión metal-vidrio integrado por 5.5 cm de metal y 12.5 cm de vidrio que une el reactor con las trampas; (2) dos trampas de vidrio pyrex que están a una temperatura de 1°C (con una capacidad de 570 mL, una longitud de 29.1 cm y un diámetro interior de 5.1 cm) (Figura 22.a); (3) dos trampas que estaban a una temperatura (-200°C) (con una capacidad de 640 mL, una longitud de 27 cm y

un diámetro interior de 5.1 cm) (Figura 22.b); (4) al final de las trampas una bolsa donde se capturaban los gases no condensables.



Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial

Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial

Figura 22. Dimensiones de las trampas: a) trampa usada a una temperatura de 1°C; b) trampa utilizada a una temperatura de -200°C.

Antes de empezar a instalar el reactor para la pirólisis se pesa el reactor vacío (7402 g) y luego con la cáscara de arroz sin tratar en grano (7469 g), al agregarle la cáscara de arroz al reactor se procura que esté totalmente lleno de este material pesando 168 g. Posteriormente se instala el reactor purgándolo

con nitrógeno inicialmente para evitar la presencia de aire del ambiente en el interior de éste, se verifica que no tenga fugas. Ya estando el reactor instalado sin ninguna fuga se empieza a armar el tren de condensación poniendo la unión metal-vidrio, observando que tengan las piezas una buena conexión y además sostenidas por unas pinzas, después se van colocando las trampas una a una con mucho cuidado y verificando que estén bien unidas una con otra (antes de montar el tren de condensación se tiene que verificar que estén bien selladas con grasa de vacío y pesadas); por último se une una manguera por la que saldrá el gas no condensable, almacenándolo en una bolsa. Cada vez que se coloca una pieza nueva en el tren de condensación se checa si no hay fuga con jabón para fugas y la corriente de nitrógeno.

Para la obtención de volátiles condensables se tienen que llenar unos contenedores, dos de los cuales dos estaban llenos de hielo con agua y los otros dos de nitrógeno líquido; y éstos se colocan en la parte inferior de las trampas, las dos primeras con hielo y agua (1°C) y las dos últimas con nitrógeno (-200°C). Cada una de las trampas tiene que estar sumergida en estas sustancias lo más posible. Se les toma la temperatura de los contenedores al inicio, a la mitad y final del proceso. Si el nitrógeno se evaporara en el proceso y no tuviera un buen contacto con las trampas se le agrega más nitrógeno. La figura 23 muestra la instalación del reactor semi-continuo y el tren de condensación.



Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, Negrita, Color de fuente: Blanco

Con formato: Fuente: 9 pto

Con formato: Fuente: 9 pto

Con formato: Fuente: 9 pto

Con formato: Fuente: 9 pto

Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, Negrita, Color de fuente: Blanco

Figura 23. Imagen del sistema de reacción semi-continua y el tren de condensación: a) sistema de reacción semi-continua; b) unión entre cada trampa; c) unión metal vidrio con el reactor y la trampa.

Con formato: Fuente: (Predeterminado) Arial, Negrita, Color de fuente: Blanco

Ya teniendo la seguridad de que no hay fuga en el proceso de condensación se le mide el flujo de nitrógeno de todo el proceso con un burbujómetro, en el cual se le coloca jabón y se van midiendo los mililitros que recorre una burbuja en determinado tiempo, para esto se requiere de un cronómetro, el flujo medido para la pirólisis es de 180 mL/min. Por último se conecta el termopar del

controlador de temperatura al reactor; ajustando la temperatura del reactor y del horno. En el proceso de pirólisis se mide la temperatura del horno, del reactor y el tiempo desde la temperatura inicial (al minuto 0) del reactor. Posteriormente se toma nuevamente la medición de la temperatura del horno, del reactor, de las trampas y los contenedores de enfriamiento.

La Figura 24 muestra el diagrama del sistema de pirólisis a escala banco, el cual cuenta con un tren de condensación para capturar los líquidos condensables.

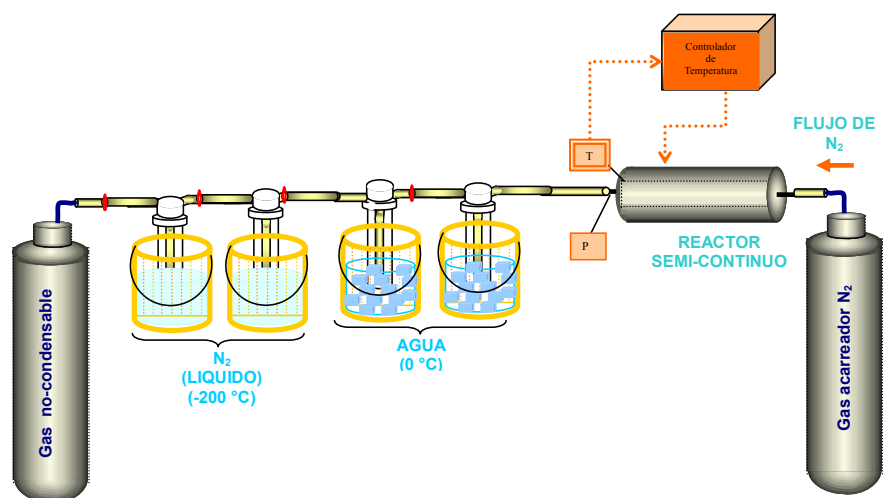


Figura 24. Sistema de Reacción Semi-continuo para la pirólisis escala banco
5.6.1 Temperatura inicial y final del proceso de pirólisis de cáscara de arroz

La temperatura inicial del proceso de pirólisis se determina midiendo la temperatura del reactor en el momento en que los volátiles empiezan a salir del reactor y la temperatura final que se utilizó fue de 700°C que se establece previamente por termogravimetría (estando seguros de que se descompone

totalmente a esa temperatura). La velocidad de calentamiento que se utiliza es de 21°C/min y un tiempo de residencia de 58 minutos.

5.6.2 Rendimiento de productos Sólido-Líquido-Gas

Al término del proceso de pirólisis de cáscara de arroz se espera una hora para no desperdiciar gases condensables. Se anotan los cambios y al final se cuantifican las fracciones de los productos sólido, líquido y gas de la pirólisis. El porcentaje de peso final de los gases formados se determina por diferencia con el porcentaje del residuo sólido y el porcentaje del líquido. La medición del peso inicial y final permite la cuantificación de volátiles, dando lugar al balance de materia global.

5.6.3 Poder calorífico del líquido y del residuo sólido (Bomba Calorimétrica) y Capacidad calorífica del residuo (DSC)

Para los requerimientos energéticos de degradación se necesitan los valores de poder calorífico y las capacidades caloríficas del residuo sólido y bio-aceite determinados por el DSC y la bomba calorífica en las mismas condiciones que la materia prima que servirán como base para los cálculos de balance de energía.

5.7 Caracterización de Productos (Etapas IV)

Se caracterizan los productos obtenidos de la pirólisis de la cáscara de arroz, mediante el análisis de las fracciones del residuo sólido, bio-aceite, identificación de grupos funcionales, composición de productos y determinación

de propiedades. Técnicas de caracterización como: Análisis elemental, FTIR-ATR, BET y GC/MS que son de gran utilidad.

5.7.1 Análisis de los productos

5.7.1.1 Técnica de GC y GC/MS para identificar y cuantificar los compuestos

Se utiliza la técnica de GC para identificar y cuantificar los componentes del bio-aceite. Primeramente se corre una muestra en blanco de cloruro de metileno para verificar si la columna está limpia, luego se inyecta 1 μL del bio-aceite y por último se inyecta 1 μL de cada estándar utilizado (diesel y betex200ppm). Las condiciones para esta experimentación son: temperatura inicial de 35°C; rampa de calentamiento de 7°C/min; temperatura final de 220°C; flujo de nitrógeno a 30 mL/min; Sensibilidad de 1×10^{-11} ; temperatura del detector y del inyector de 250°C; detector de ionización de flama (FID) con un flujo de hidrógeno y aire; la columna fue la RTX5 (compuesta de 5% de difenil y 95% de dimetil polisiloxano).

Se identifican los compuestos que conforman al bio-aceite por medio de Cromatografía de Gases / Espectrometría de Masas. Para esta prueba el aceite se calienta a 100°C y se condensa, este condensado se disuelve en éter etílico, el horno se calienta de 40 a 280°C a una velocidad de 10°C/min, la T de

inyección y de transferencia fue de 280°C. El espectro de Masas se inicia a los tres minutos y el rango de masa evaluada fue de 45 a 500.

5.7.1.2 FT-IR utilizado por la identificación de los grupos funcionales de la cáscara de arroz lavada y no lavada en polvo

Se utilizó un FT-IR modelo Nexos 470 para determinar el grupo funcional del bio-aceite.

5.7.1.3 Elementos presentes (DRX y FRX)

En esta etapa se pretende analizar los elementos presentes y su porcentaje aproximado por medio de DRX del residuo sólido obtenido de la pirólisis de la cáscara de arroz, al presentarse el mismo problema de la cáscara de arroz (que es material amorfo) y se realiza un espectro de Fluorescencia de Rayos X.

5.7.1.4 Análisis elemental

El análisis elemental se determina de los residuos sólido y líquido obtenidos por pirólisis de la cáscara de arroz para conocer el porcentaje de C, H, O y N, con el equipo de Análisis Elemental CHONS de Perkin Elmer. Como material de calibración se utiliza la cistina, la temperatura de combustión fue de 900°C y la temperatura de reducción fue de 500°C con un flujo de gas acarreador de argón.

5.7.1.5 Técnica de B. E. T.

La determinación del área superficial del residuo sólido como producto de la pirólisis se realiza por medio de la técnica de BET realizando isotermas de adsorción de nitrógeno líquido con una temperatura de 77.35 K y un peso de muestra inicial de 0.08 g.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La cáscara de arroz se caracterizó en polvo y entera para conocer las propiedades de la cascarilla, se analizó el comportamiento térmico y la influencia de algunas variables para aplicarlo a escala banco. Posteriormente se realizó la pirólisis de cáscara de arroz en un reactor semi-continuo para la obtención de bio-aceite y residuo sólido (carbón pirolítico); los productos se caracterizaron por medio de varias técnicas analíticas.

A continuación se muestra los diversos resultados obtenidos que se dividen en 4 etapas, que son las siguientes:

- Etapa I: Características térmicas.
- Etapa II: Características de la cáscara de arroz, termogravimetría y comportamiento cinético de pirólisis.
- Etapa III: Reactor semi-continuo de pirólisis.
- Etapa IV: Caracterización de productos.

6.1 Etapa I: Características térmicas

6.1.1 Análisis termogravimétrico

6.1.1.1 Termogravimetría: Modo dinámico

La figura 25 presenta la degradación a diferentes velocidades de calentamiento de la cáscara de arroz no lavada en grano. Los resultados muestran que a mayor velocidad de calentamiento, mayor desplazamiento de las curvas hacia mayores temperaturas. Indicando el requerimiento de mayor energía para alcanzar la misma conversión.

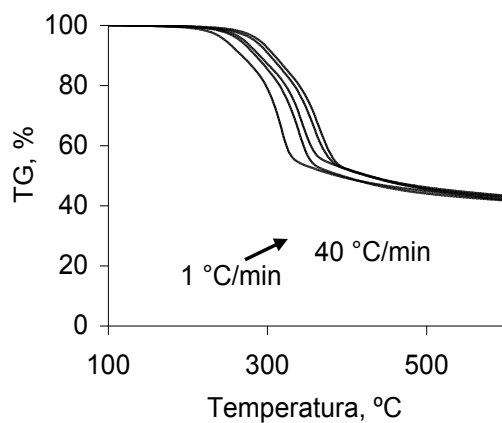


Figura 25. Curvas TG de la pirólisis de Cáscara de Arroz No Lavada en grano a diferentes velocidades de calentamiento: 1, 5, 10, 20 y 40 °C/min (de izquierda a derecha).

Los valores de temperatura inicial y final, así como temperaturas de máxima velocidad de descomposición para diferentes velocidades de calentamiento, se observan en la tabla 20. Los resultados muestran que la cáscara de arroz presenta tres etapas de degradación, además de que con el incremento de velocidad de calentamiento la temperatura inicial y final aumenta. La temperatura inicial de la descomposición de la cáscara de arroz se encuentra en el rango de 151 a 199°C y la temperatura final entre los 438 a 547°C. La pérdida de peso menor (40 % en peso) encontrada es para la cáscara de arroz lavada en polvo a una temperatura final de 501°C.

TABLA 20
RESULTADOS POR TERMOGRAVIMETRÍA

MUESTRA	H _R	% Hum.	% VT	T _{P1}	T _{P2}	T _{P3}	T _i /T _f	W _R	W ₁₀₀₀
CALP	1	5	53	266	321	374	166/438	42	25
	5	6	54	294	346	424	178/492	40	32
	10	5	55	308	357	436	190/501	40	34
	20	4	56	313	371	434	199/512	40	35
	40	6	49	310	365	466	200/526	45	45
CANLP	1	5	48	259	306	376	150/454	47	29
	5	6	47	278	324	418	151/499	47	38
	10	6	49	301	345	441	175/501	45	38
	20	6	49	308	354	444	173/547	46	38
	40	5	51	315	368	466	184/550	45	40
CANL	1	6	47	255	316	385	165/454	46	29
	5	6	50	280	340	426	170/498	44	37
	10	7	47	288	344	427	175/501	46	38

	20	6	49	301	356	439	180/521	45	39
	40	6	49	310	366	457	184/526	44	39

H_R: Velocidad de calentamiento en °C/min; %Hum: porcentaje de humedad eliminada; %VT: Porcentaje de volátiles totales; T_{P1}, T_{P2} y T_{P3}: Temperaturas de pico en las etapas 1, 2 y 3 respectivamente en °C; T_i: Temperatura de inicio del proceso, en °C; T_f: Temperatura de fin del proceso en °C; W_R: Peso de residuo final a la T_f, en %peso; W_{R1000}: Peso de residuo final a la temperatura de 1000 °C, en %peso; CALP: Cáscara de Arroz Lavada en Polvo; CANLP: Cáscara de Arroz No Lavada en Polvo; CANL: Cáscara de Arroz No Lavada en grano. La T_i y T_f se determinaron visualmente tomando en cuenta el inicio del pico 1 y del pico 3 correspondientes.

La figura 26 representa las curvas DTG que reflejan la evolución de volátiles definida por tres picos máximos que ocurren entre las temperaturas de 146 y 526 °C. El DTG muestra que a mayor velocidad de calentamiento la temperatura del pico se incrementa y representa las etapas de descomposición. A cada etapa se asigna una reacción global.

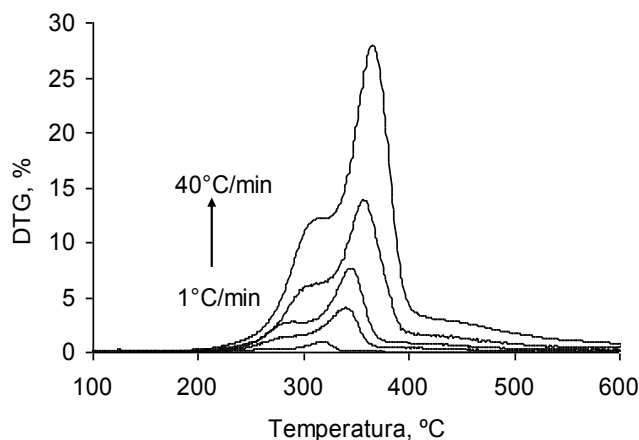


Figura 26. Curvas de DTG a diferentes velocidades de calentamiento de Cáscara de Arroz No Lavada en grano: 1, 5, 10, 20 y 40 °C/min (de abajo hacia arriba). Evolución de volátiles definida por tres picos máximos que ocurren entre las temperaturas de 151 y 546 °C.

Siendo la cáscara de arroz compuesta principalmente de hemicelulosa, celulosa y lignina, los tres picos identificados, se atribuyen a la descomposición

independiente de estos tres componentes (Ten y Wei, 1998). Los resultados del presente trabajo son similares a los reportados por Teng y Wei (1998) en donde la temperatura máxima del primer pico es de 297°C, la del segundo de 344°C y la del tercero de 379°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min para la cáscara de arroz no tratada. Esto se le asigna a que hay diversos procedimientos para el estudio del comportamiento de la pirólisis de la cáscara de arroz, además de que la cascarilla es de diferente origen.

6.1.2 Identificación y cuantificación de la composición de la cáscara de arroz.

La cáscara de arroz fue estudiada por medio del TGA para identificar y cuantificar los componentes por el modo cuasi-isotérmico y dinámico (Rampas). El modo cuasi-isotérmico es útil para determinar temperaturas de reacción, en sistemas que involucran etapas múltiples y reacciones superpuestas consiste en el calentamiento a una velocidad de 20°C/min del material hasta que el equipo de TGA encuentra una caída de peso de 1 %/min y se mantiene a una temperatura constante hasta que vuelve a encontrar una pérdida de peso de 0.05%/min y vuelve a correr a una forma dinámica a la misma velocidad de calentamiento.

6.1.2.1 Método dinámico

Las figuras 27 y 28 muestran las curvas de TG y DTG para la cáscara de arroz, los estándares (hemicelulosa, celulosa y lignina) y la mezcla de estándares a una velocidad de calentamiento de 10°C/min con su respectiva

temperatura máxima de degradación sin tomar en cuenta el contenido de humedad.

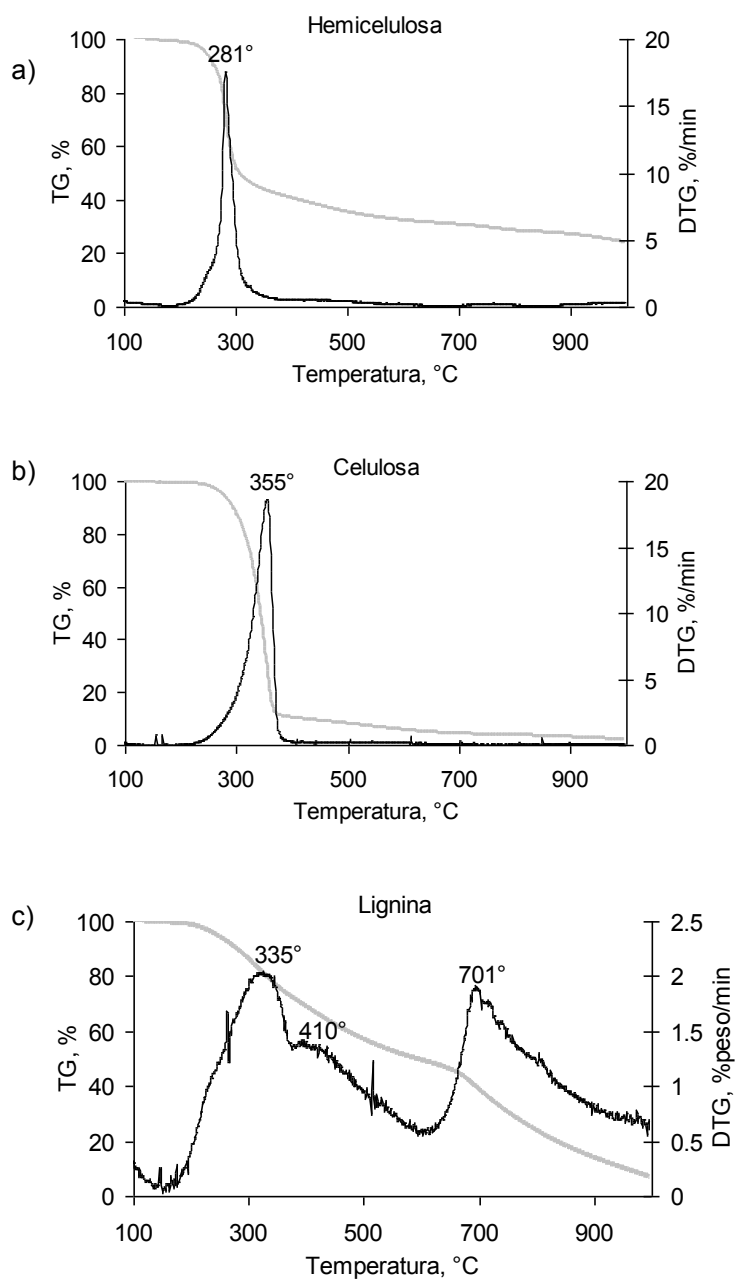


Figura 27. Termogramas obtenidos con una velocidad de calentamiento de 10°C/min con un peso inicial de 10mg en polvo y flujo de nitrógeno de 60 mL/min: a) HE-STD; b) CE-STAD; c) L-STD.

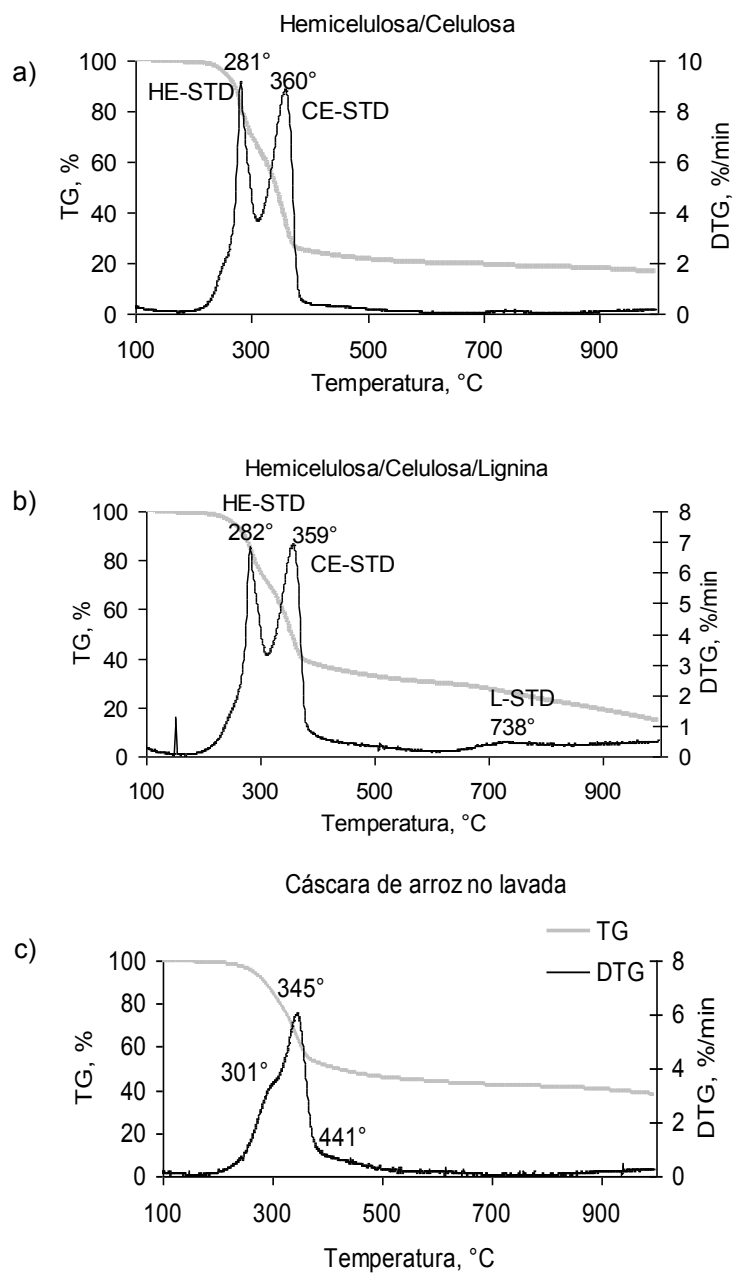


Figura 28. Curvas de TG y DTG a una velocidad de 10°C/min con un peso inicial de 10 mg polvo y un flujo de nitrógeno de 60 mL/min: a) mezcla de HE-STD/CE-STD, b) mezcla de HE-STD/CE-STD/L-STD, c)CANLP.

La mezcla de los estándares se hizo con: a) 60% de celulosa y 40% de hemicelulosa (figura 28.a); b) 30% de hemicelulosa, 40% de celulosa y 30% de lignina. La temperatura de descomposición de la celulosa aumenta ligeramente cuando se combina con otro componente. La lignina cuenta con los tres picos principales los cuales tienen una temperatura máxima de descomposición de 335, 410 y 701 °C, las dos primeras temperaturas concuerdan con las dos últimas temperaturas de picos de la cáscara de arroz. Los datos de temperatura máxima de la hemicelulosa, celulosa y la lignina son semejantes a los obtenidos de la cáscara de arroz no lavada, con excepción del último pico de la lignina. En la tabla 21 podemos observar las temperaturas máximas de degradación de cada componente.

TABLA 21

TEMPERATURAS DE PICO MÁXIMO DE LOS DIFERENTES ESTÁNDARES PARA LA IDENTIFICACIÓN DE LA COMPOSICIÓN DE LA CÁSCARA DE ARROZ EN LA PIRÓLISIS DE TGA.

Material	% Hum.	% VT	T _{P1}	T _{P2}	T _{P3}	T _{P4}	T _i /T _f	W _R	W _{R1000}
CANLP	6	49	301	345	441	-	175/501	45	38
HE-STD	6	52	281	389	-	-	202/380	42	24
CE-STD	7	83	-	355	-	-	229/415	10	2
L-STD	8	83	-	335	410	710	172/968	9	7
HE-STD/CE-STD ^a	7	72	281	360	-	-	185/545	21	17
HE-STD/CE-STD/L-STD ^b	6	73	82	359	-	738	186/844	21	15

%Hum: porcentaje de humedad eliminada; %VT: Porcentaje de volátiles totales; T_{P1}, T_{P2} y T_{P3}: Temperaturas de pico en las etapas 1, 2 y 3 respectivamente en °C de la cáscara de arroz; T_{P4}: Temperatura de pico final de la lignina; T_i: Temperatura de inicio del proceso, en °C; T_f: Temperatura de fin del proceso en °C; W_R: Peso de residuo final a la T_f, en %peso; W_{R1000}: Peso de residuo final a la temperatura de 1000 °C, en %peso; CANLP: Cáscara de Arroz No Lavada en Polvo; HE-STD: Estándar de la hemicelulosa; CE-STD: Estándar de Celulosa. La T_i y T_f se determinaron visualmente

tomando en cuenta el inicio del pico 1 y del pico 3 respectivamente. ^a Mezcla de hemicelulosa/celulosa en una relación 40/60 % respectivamente. ^b Mezcla de hemicelulosa/celulosa/lignina en una relación 30/40/30 % respectivamente.

En la figura 28 se observa que la curva DTG de la cáscara de arroz no lavada exhibe tres picos. De acuerdo a los resultados de los estándares se le puede asignar el primer pico a la descomposición de la hemicelulosa a 301°C, el segundo pico presentado representa a la degradación de la celulosa a 347°C y el tercer pico a la lignina a 441°C. Se consideró que el último pico de la cáscara de arroz es lignina por medio de literatura en donde la temperatura de descomposición se encuentra de 180 a 500°C (Shafizadeh *et al.*, 1985) y el estándar de la lignina no presenta el mismo comportamiento que la lignina de la cáscara de arroz debido a que cada material biomásico contiene su propio tipo de lignina con diferente comportamiento.

Según los datos representados por Williams y Besler (1993) la hemicelulosa se empezó a descomponer en un rango de temperatura de 250 y 375°C, la celulosa alrededor de los 325 y 400°C que son similares a los encontrados en el presente trabajo. Los datos obtenidos en este estudio se aproximan a los obtenidos por Shafizadeh *et al.* (1985), que mostró que la hemicelulosa representada por xylano se descompone principalmente entre 220 a 320°C, la celulosa se descompone entre 250-360°C y lignina sufre una gradual descomposición entre 180 y 500°C.

6.1.2.2 Método cuasi-isotérmico

El método cuasi-isotérmico se ha utilizado por Mészáros *et al.* (2004) y Gómez *et al.* (2005) para el estudio de la cinética de residuos de madera y biomasa herbácea. Los resultados muestran que este tipo de biomasa presenta cuatro etapas que son claramente separadas. La primera etapa tiene un 2.2 % en peso de pérdida de peso que corresponde a la evolución de la humedad, la segunda con un 22% en peso, la tercera y la cuarta etapa tenía 56 y 10.2% respectivamente. El residuo final fue de 9.6% en peso. Estos resultados son diferentes a los mostrados en la figura 29. Debido a que el método de cuasi-isoterma nos dio varios picos, se realizó otro sistema de cuasi, en el cual se definieron tres temperaturas isotérmicas que son 240, 320 y 440°C.

El método fue el más definido debido a que separa muy bien los tres picos los cuales se pueden asignar más fácilmente a los componentes de la biomas.

El método cuasi-isotérmico para la hemicelulosa, celulosa y la cáscara de arroz no lavada se muestra en las figuras 30 y 31 con sus respectivas temperaturas máximas y porcentaje de peso, en donde se puede observar que las muestras comprenden múltiples reacciones. El rango de temperatura de descomposición sin contar el contenido de humedad es de 200 a 695°C para la hemicelulosa, de 188 a 686°C para la celulosa y de 155 a 652°C para la cáscara de arroz no lavada en grano (ver tabla 22).

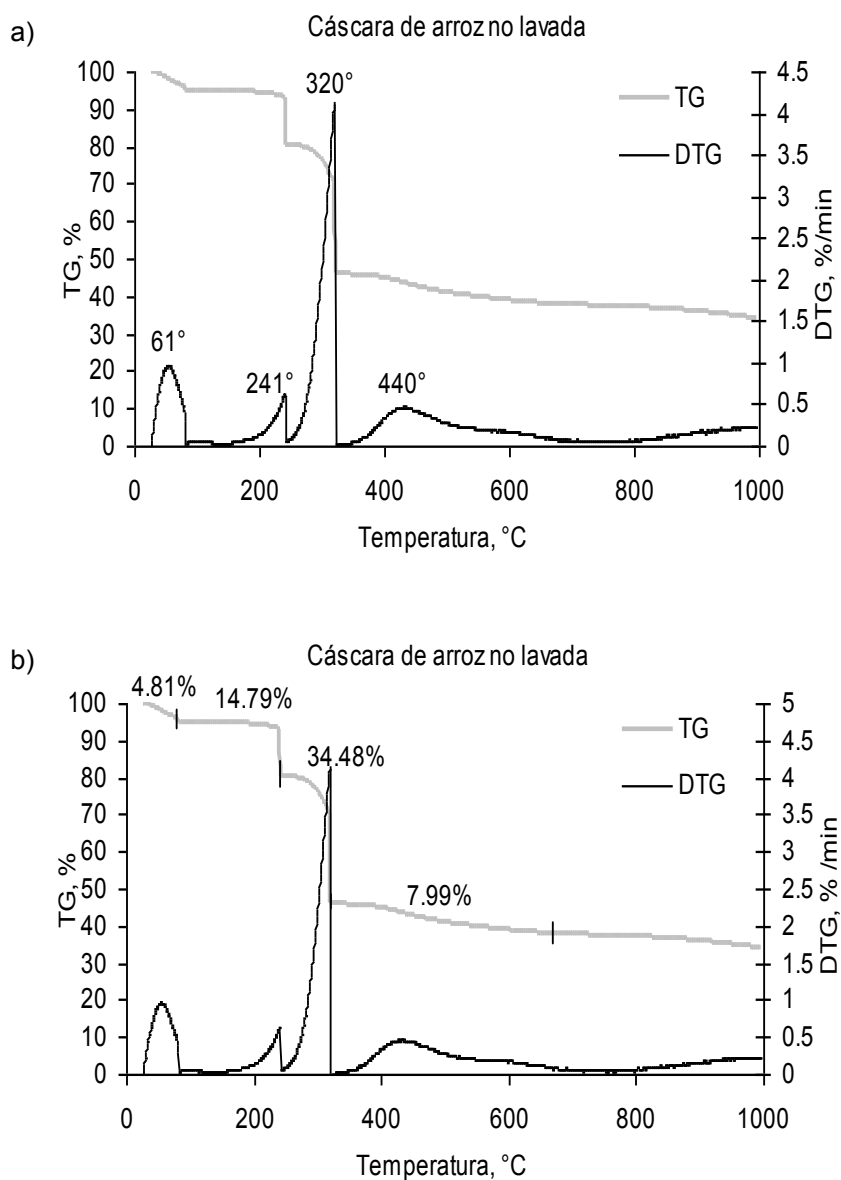


Figura 29. Curvas de TG y DTG de modo cuasi-isotérmico con un flujo de nitrógeno de 60 mL/min con un peso inicial de 10 mg y una velocidad de calentamiento de 20°C/min de CANLP: a) muestra la temperatura máxima de las curvas de DTG, b) porcentaje de peso de cada etapa TG.

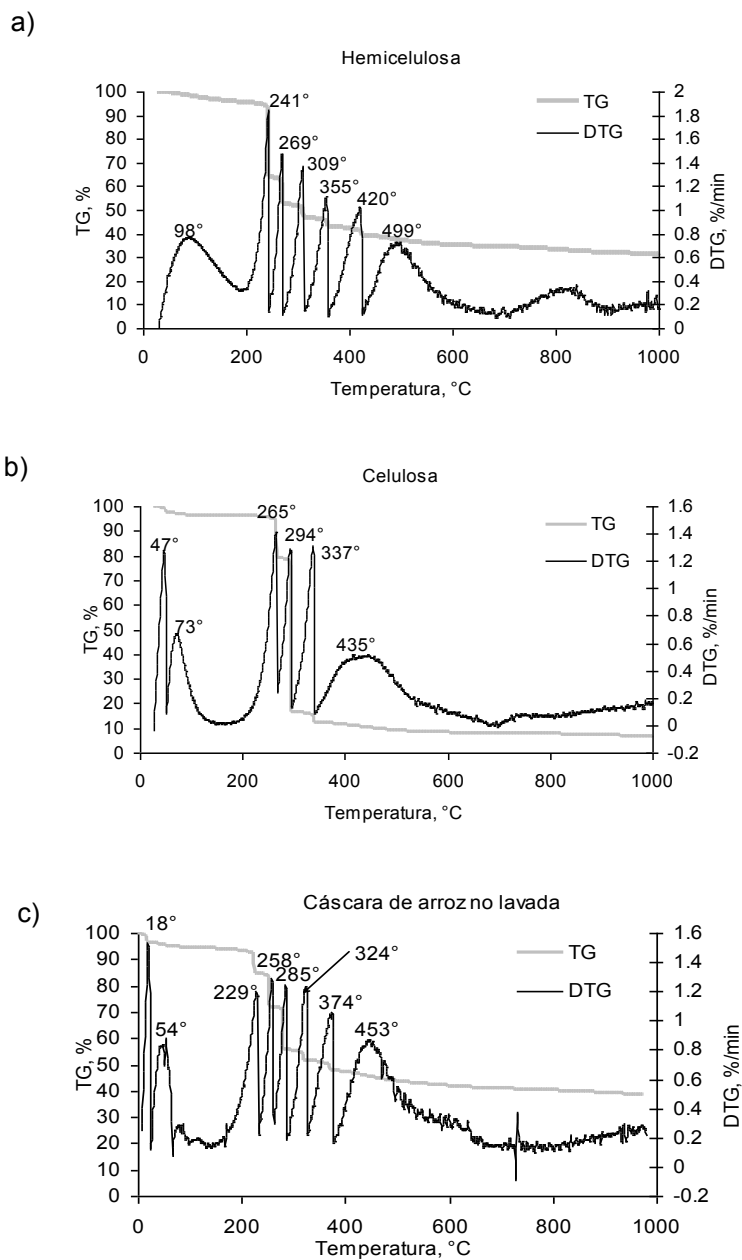


Figura 30. Curvas de TG y DTG con sus temperaturas máximas de descomposición de modo cuasi-isotérmico con un flujo de nitrógeno de 60 mL/min con un peso inicial de 10 mg en polvo y una velocidad de calentamiento de 20°C/min de: a) HE-STD, b) CE-STD y c) CANL.

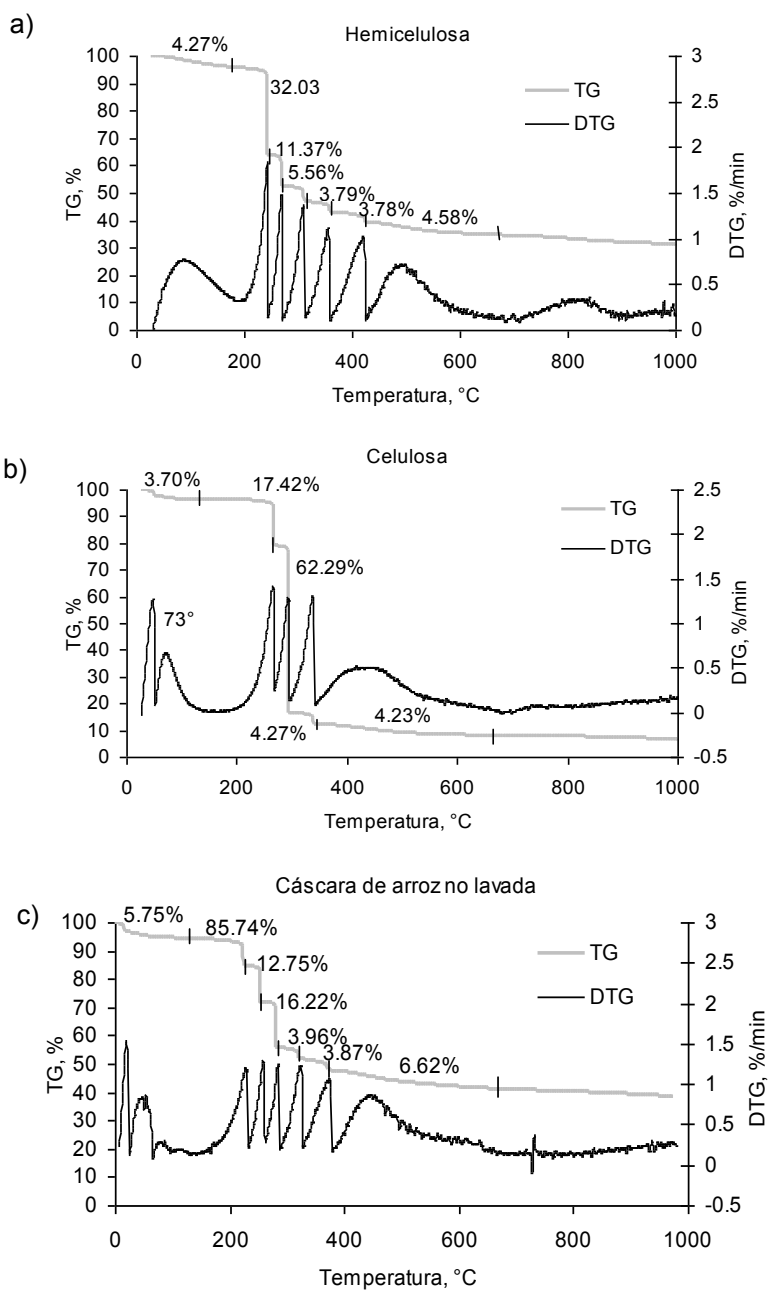


Figura 31. Curvas de TG y DTG con su porcentaje y sus múltiples reacciones en cada etapa de modo casi-isotérmico con un flujo de nitrógeno de 60 mL/min con un peso inicial de 10 mg en polvo y una velocidad de calentamiento de 20°C/min de: a) HE-STD, b) CE-STD y c) CANL.

TABLA 22

IDENTIFICACIÓN DE TEMPERATURAS PICO EN PIRÓLISIS DE CÁSCARA DE ARROZ Y ESTÁNDARES POR DTG/SW.

Muestra	T _{P1}	T _{P2}	T _{P3}	T _{P4}	T _{P5}	T _{P6}
CANL	229	258	285	324	374	453
HE-STD	241	269	309	355	420	499
CE-STD	-	265	294	337	-	435

T_{Pi} = Temperatura de pico para la etapa i-ésima, °C; CANL: Cáscara de arroz no lavada en grano; HE-STD: Estándar de Hemicelulosa; CE-STD: Estándar de Celulosa.

6.1.2.3 Cuantificación de los componentes

La determinación de la cantidad de extractos que tiene la cáscara de arroz y la cuantificación de sus componentes hemicelulosa, celulosa y lignina realizando la metodología utilizada por Yang *et al.* (2006) partiendo de una muestra inicial de 1 g, muestra los resultados en la tabla 23.

TABLA 23

CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES DE LA CÁSCARA DE ARROZ .

Número de Pruebas	Tipo de Muestra	% Extractos	% HE	%CE	%L
1	CALP	5	48	24	23
2	CALP	5	44	30	21
3	CANLP	6	48	21	24
4	CANLP	6	46	26	22

HE: Hemicelulosa, CE: Celulosa, L: Lignina, CLP: Cáscara de arroz lavada en polvo, CANLP: Cáscara de arroz no lavada en polvo.

Las pruebas realizadas a las muestras de cáscara de arroz lavada y sin lavar generan datos incongruentes e incompatibles con los datos obtenidos por termogravimetría. Se obtienen composiciones de aproximadamente 26% celulosa, 46% hemicelulosa, 22% lignina y 6% extractos para la cáscara de arroz no lavada.

Los datos de la composición de la cáscara de arroz obtenidos por Mahvi *et al.* (2004) y Shafizadeh (1985), ver tabla 7, con respecto a los extractos y hemicelulosa no son similares a comparación con los de la celulosa y lignina.

El método parte de demasiados supuestos que no forzosamente se cumplen para todo tipo de biomasa. Resulta evidente a partir de los resultados que parte de la celulosa se disuelve en medio alcalino. Asimismo, el peso reportado de lignina coincide sólo casualmente con el valor esperado, ya que no hay un fundamento teórico para considerar la diferencia de peso entre el sólido del paso dos y el del paso tres como el peso de celulosa, puesto que en el residuo del paso tres se encuentran tanto la fracción de lignina que ni se disuelve ni reacciona con ácido sulfúrico, como el residuo de carbón resultado de la deshidratación de la celulosa y de la lignina.

Ciertamente resulta difícil encontrar un método para separar la lignina, ya que la estructura de la lignina varía de una especie a otra, y ni siquiera existe un

acuerdo sobre qué componentes deben ser considerados como parte de dicha estructura.

6.1.3 Influencia de las variables de operación

Se analizó la influencia en la pérdida de peso que podía ocurrir en la pirólisis de la cascarilla de arroz por medio de un TGA utilizando cuatro variables de operación que son: preparación del material, diámetro de partícula de la muestra, peso inicial de la muestra, y velocidad de calentamiento.

En las figuras 32, 33, 34 y 35 se observa la DTG y TG contra la temperatura comparando las diferentes condiciones.

Al comparar las muestras lavada y no lavada, se observó un cambio en la pérdida de peso y en la temperatura máxima conforme aumenta la velocidad de calentamiento, teniendo una mayor pérdida de peso en la cáscara lavada y mayores temperaturas máximas; la temperatura se corre hacia la derecha, esto nos indica que el tratamiento de lavado que se le dió a la cáscara de arroz para ver si los minerales afectaban su descomposición presenta un efecto significativo (ver figura 32).

La figura 32.a tiene una mayor pérdida de peso en la cáscara no lavada debido a la influencia de la velocidad de calentamiento.

Al utilizar la variable de peso inicial se observó que existe una menor cantidad de residuo de 15 mg con cáscara de arroz no lavada en polvo y una velocidad de calentamiento de 1 y 100°C/min debido a que al aumentar la presión de vapor por el calentamiento de los componentes volátiles, este fenómeno provoca movimiento en las partículas y ocasiona que se pierda muestra de la charola (figura 33.a y 33.b).

Encontrando que con la muestra en grano a velocidad de calentamiento de 100°C/min no hay diferencia significativa en la pérdida de peso final en la pirólisis con respecto al peso inicial de 1 y 15 mg (figura 33.c).

La figura 34 demuestra que al utilizar los diferentes tamaños de muestra: <250 µm y grano, se observa que en la cáscara de <250 µm existe una menor pérdida de peso para una velocidad de 1 y 100°C/min porque se tiene menor cantidad de muestra (1 mg) y por lo tanto menor intercambio de calor entre partículas (figura 34.a y 34.c), pero en cambio con la figura 34.b que se corrió a una velocidad de 10°C/min y 10 mg de peso inicial observamos que no hay un cambio significativo en la pérdida de peso con respecto al tamaño de muestra. También la figura nos muestra una mejor separación de picos en la cáscara de arroz en grano que en polvo.

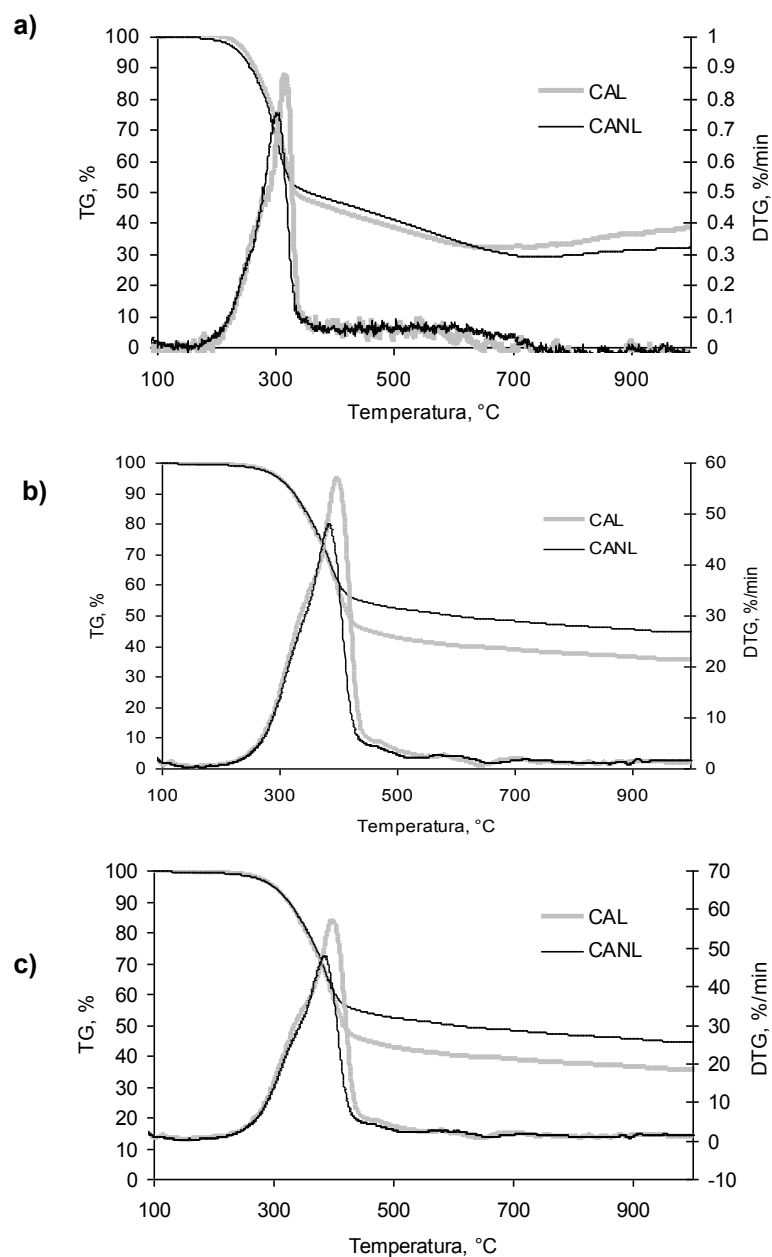


Figura 32. Efecto de algunas variables en la pirólisis de cáscara de arroz lavada y no lavada en polvo : a) una velocidad de 1°C/min con un peso inicial de 1 mg, b) a 10°C/min con 10 mg de peso inicial en polvo material, c) con una velocidad de 100°C/min un peso inicial de 1 mg.

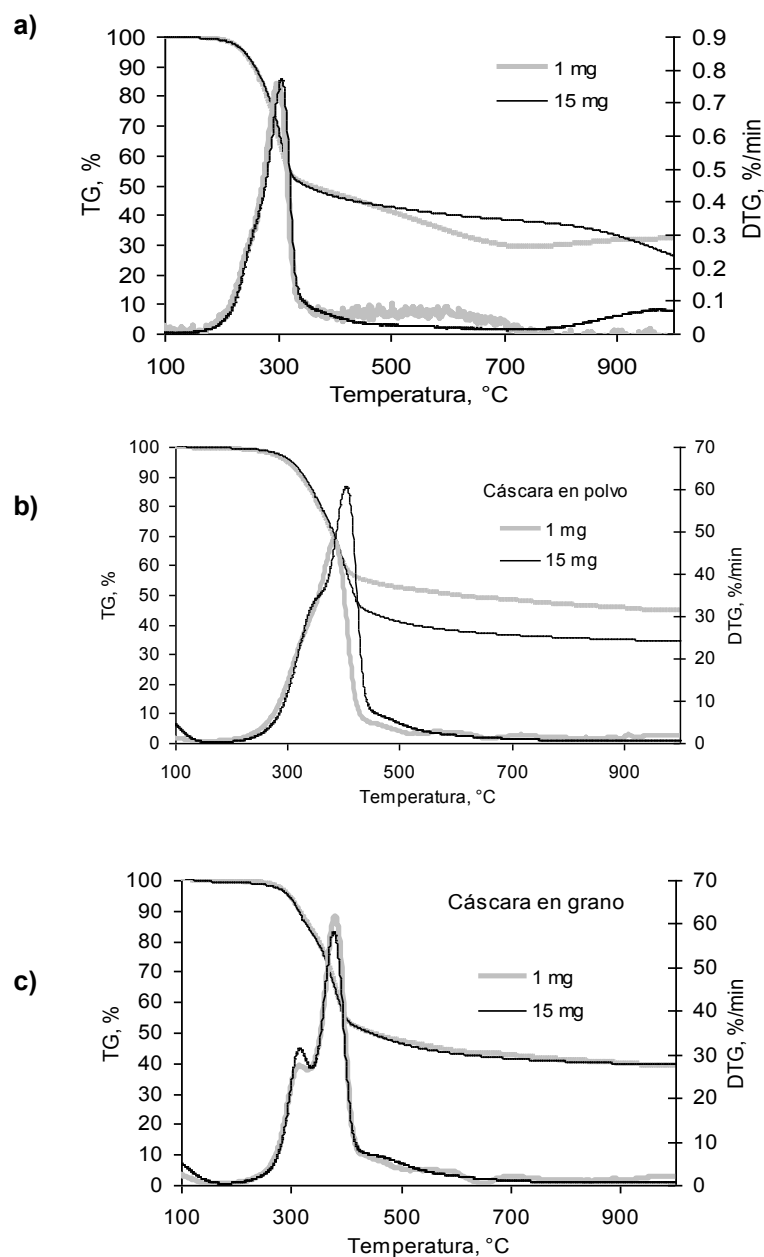


Figura 33. Efecto de algunas variables en la pirólisis de cáscara de arroz no lavada comparando el peso inicial de la muestra de 1 mg y 15 mg: a) una velocidad de 1°C/min en polvo; b) a 100°C/min muestra en polvo; c) velocidad a 100°C/min muestra en grano.

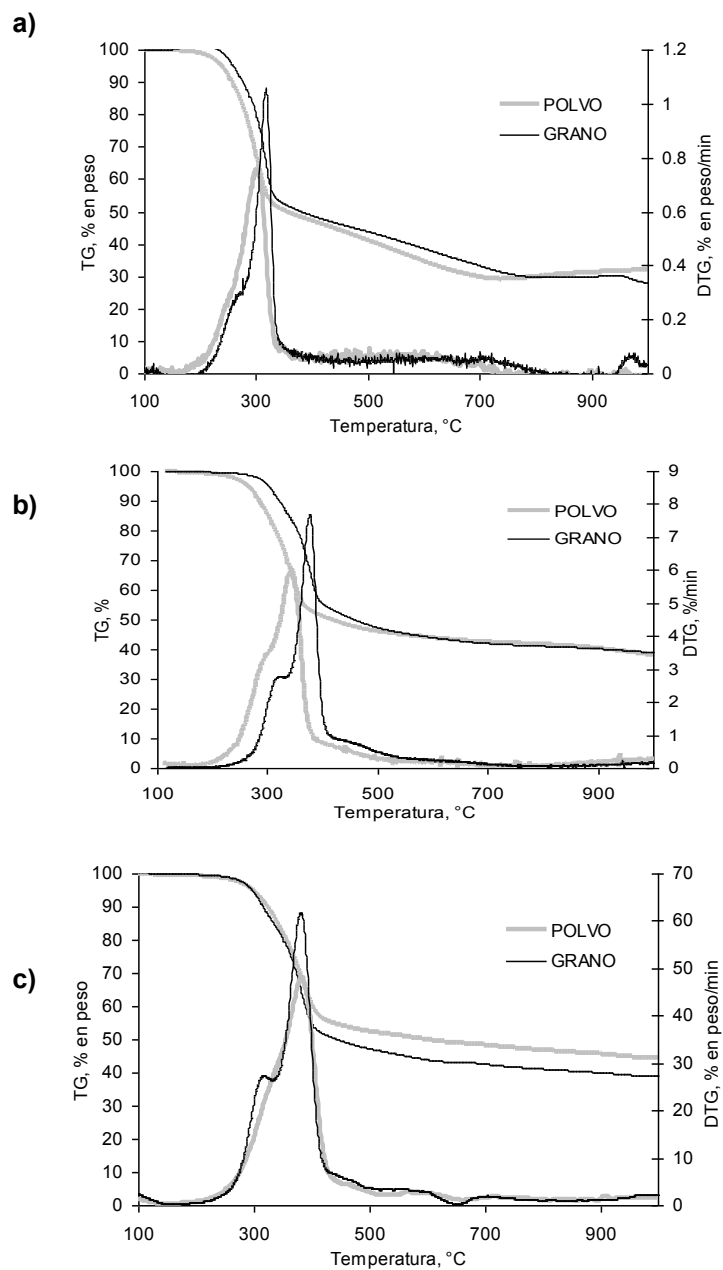


Figura 34. Influencia del tamaño de la partícula en la pirólisis de la cáscara de arroz: a) con una velocidad de 1°C/min y 1 mg de peso inicial; b) 10 °C/min con 10 mg de peso inicial; c) a 100°C/min y 1 mg de peso inicial.

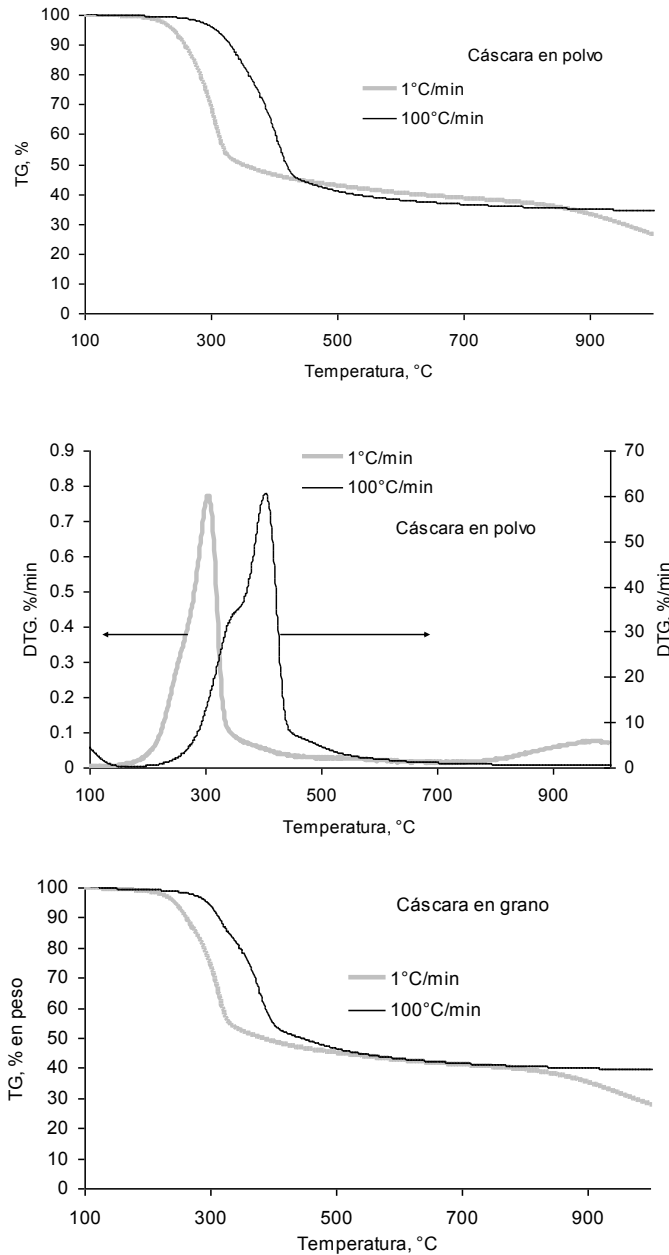


Figura 35. Influencia de la velocidad de degradación de 1 y 100°C/min en la pirólisis de la cáscara de arroz: a) TG de cáscara en polvo; b) DTG cáscara en polvo; c) TG de cáscara en grano.

En el proceso de pirólisis se observó un gran efecto con la variable de velocidad de calentamiento encontrando que la volatilidad del componente referente al primer pico es similar al pico 2 a bajas velocidades de calentamiento y a altas velocidades de calentamiento esta volatilidad cambia notoriamente, como se muestra en la figura 35. Con respecto al peso final, a menor velocidad de calentamiento hay una menor cantidad de residuo final.

La tabla 24 muestra el diseño de la matriz con sus diferentes niveles y los resultados del experimento para un diseño factorial 2^4 .

TABLA 24
DISEÑO DE LA MATRIZ.

No. de Prueba	A	B	C	D	Peso Final a 100°C
1	La	<250 μm	1	1	38.59
2	NL	<250 μm	1	1	32.33
3	La	Grano	1	1	34.63
4	NL	Grano	1	1	28.01
5	La	<250 μm	15	1	25.50
6	NL	<250 μm	15	1	26.42
7	La	Grano	15	1	30.73
8	NL	Grano	15	1	27.99
9	La	<250 μm	1	100	35.69
10	NL	<250 μm	1	100	44.70
11	La	Grano	1	100	31.51
12	NL	Grano	1	100	39.16
13	La	<250 μm	15	100	34.7
14	NL	<250 μm	15	100	34.67
15	La	Grano	15	100	36.64
16	NL	Grano	15	100	39.64

A: Preparación del material; B: Tamaño de la partícula; C: Peso de la muestra inicial (mg); D: Velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$); La: lavada; NL: no lavada.

En la resolución de la varianza se utilizó como opción el programa Design Expert. 6.0.1. Se realizó también el diseño de experimentos para el residuo final a las temperaturas de 500 y 600°C como variable de respuesta, encontrando que los diferentes parámetros (preparación del material, tamaño de la partícula, peso de la muestra inicial y velocidad de calentamiento) no influenciaban significativamente para el proceso de pirólisis.

La figura 36 muestra la gráfica de probabilidad normal de la media de los efectos de la pirólisis a una temperatura final de 1000°C. En la gráfica se observa que algunos efectos no caen sobre la recta, lo que indica que pueden ser significativos: CD (peso inicial de la muestra y la velocidad de calentamiento); ACD (preparación del material, peso de la muestra inicial, velocidad de calentamiento); C (peso de la muestra inicial); BC (tamaño de la partícula y peso de la muestra inicial); AD (preparación del material y velocidad de calentamiento); D (velocidad de calentamiento). Lo que nos indica es que las variables más significativas son el peso inicial de la muestra y la velocidad de calentamiento en la pirólisis de la cáscara de arroz.

Por lo tanto para el análisis de varianza (ver tabla 25) se utilizaron los seis factores importantes encontrados en la gráfica de probabilidad, para determinar que tan significativos eran se utilizó un alfa de 0.10.

DESIGN-EXPERT Plot
Peso Final

- A: A
- B: B
- C: C
- D: D

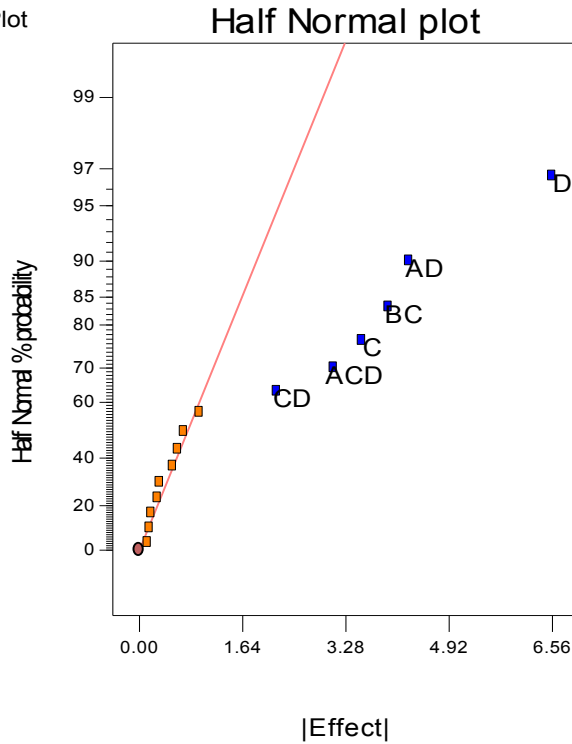


Figura 36. Gráfica de probabilidad normal de la media de efectos.

TABLA 25
ANÁLISIS DE VARIANZA.

ANOVA						
Fuente de variación	Suma de Cuadrados	Grados de Libertad	Media de Cuadrados	F ₀	F _α	Valor P
D	172.33	1.00	172.33	3.64	3.23	0.09
AD	73.66	1.00	73.66	1.56		
BC	62.85	1.00	62.85	1.33		
C	50.16	1.00	50.16	1.06		
ACD	38.29	1.00	38.29	0.81		
CD	19.16	1.00	19.16	0.40		
Error	425.9465	9.00	47.33			
Toral	842.391831	15.00				

En el estudio del análisis de la varianza encontramos que la velocidad de calentamiento es una influencia muy importante en la pérdida de peso como ya lo habían mencionado los autores Liou *et al.* (1997) y Williams y Besler (1993). La variación de la velocidad de calentamiento en la pirólisis de la cáscara de arroz muestra un cambio en la temperatura máxima de descomposición de cada componente. A menor velocidad de calentamiento hay una menor pérdida de peso en el TGA.

6.2 Etapa II: Características de la cáscara de arroz, termogravimetría y comportamiento cinético de pirólisis

6.2.1. Características físicas y químicas

6.2.1.1 Forma y estructura física

Por medio de un microscopio óptico se pudo observar la forma y estructura física de la cáscara de arroz dentro y fuera de la epidermis, figura 37, encontrando que no se modifica la estructura en la cáscara lavada, en la parte exterior cuenta con unas espinas muy pequeñas, aunque la cascarilla sea molida hasta un diámetro menor de 250 μm las espinas no se destruyen. Es por este motivo que no es utilizada en el ámbito agrónomo como alimento de ganado o de aves, debido al daño que esas pequeñas espinas producen en el estómago y la digestión.

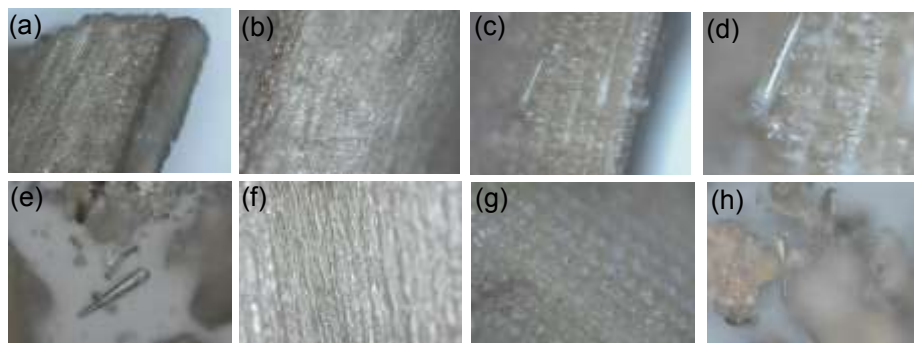


Figura 37. Microscopía óptica de la cáscara de arroz: (a) dentro de la epidermis de CANL (10x); (b) dentro de la epidermis de CANL (20x); (c) fuera de la epidermis de CANL (10x); (d) fuera de la epidermis de CANL; (e) CANLP (20x); (f) dentro de la epidermis de CAL (20x); (g) dentro de la epidermis de CAL (20x); (h) CALP (20x).

6.2.1.2 Determinación de los grupos funcionales por FT-IR.

Para la cáscara de arroz lavada y no lavada en polvo se analizaron los grupos funcionales y se concluyó que las muestras son iguales aunque tengan diferentes tratamientos, no hubo modificación en los componentes de la cáscara de arroz al lavarla con agua caliente; las señales son las mismas en las dos formas. La tabla 26 lo expone y la figura 38 representa los espectros infrarrojo proveyendo la composición de los grupos funcionales de la estructura química de la cáscara de arroz.

TABLA 26

SEÑALES DE LONGITUD DE ONDA ENCONTRADAS PARA LA CÁSCARA DE ARROZ LAVADA Y NO LAVADA.

Muestra	Longitud de onda						
CANLP	3303.75	2921.50	2846.01	1650.25	1072.00	1051.95	790.29
CALP	3331.05	2921.18	2853.24	1639.80	1068.93	-	790.29

CANLP: Cáscara de arroz no lavada en polvo; CALP: Cáscara de arroz lavada en polvo.

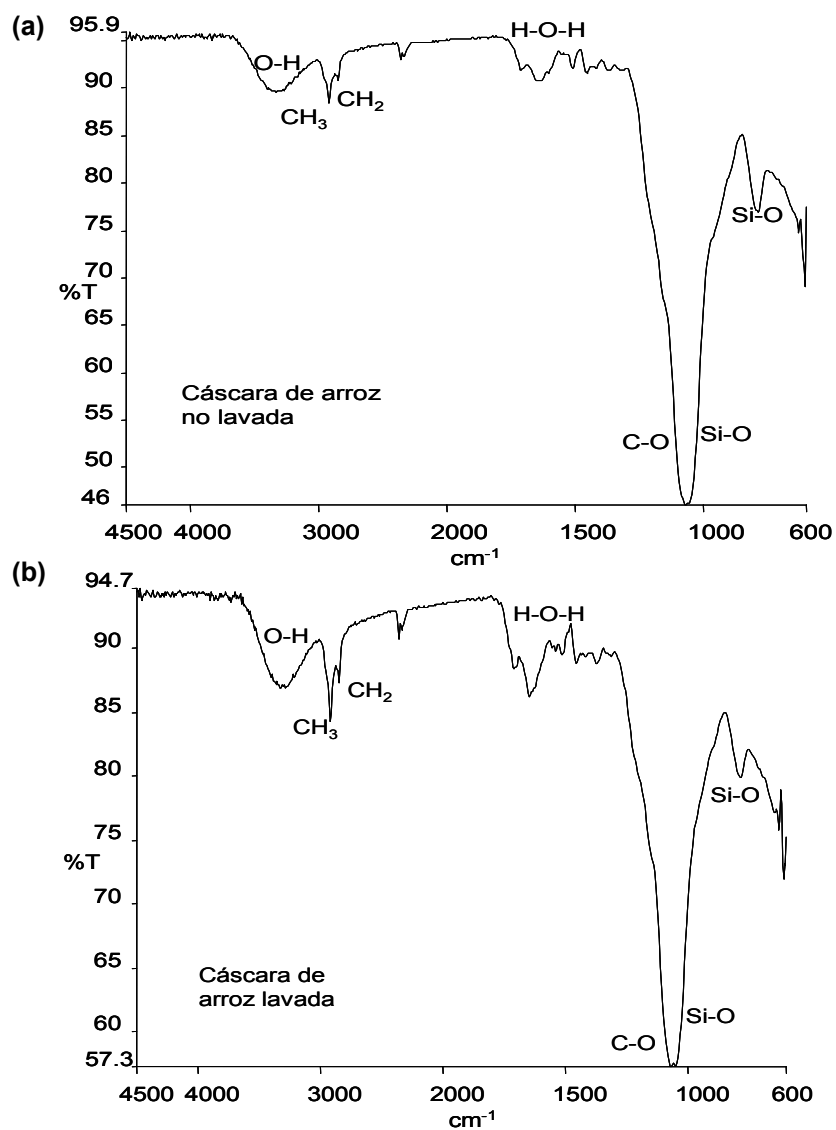


Figura 38. Espectros obtenidos por FT-IR. (a) Cáscara de arroz no lavada en polvo; (b) Cáscara de arroz lavada en polvo.

En el espectro de la cáscara de arroz lavada se muestra una banda de 3300 cm^{-1} originada por el enlace O-H. Una intensa banda se encuentra a 1072.62

cm^{-1} que se atribuye al enlace C-O en la hemicelulosa, celulosa y lignina. Las bandas 1072.62 y 1051.95 se empalman. Las bandas a los 1051.95 y 790 cm^{-1} lo que indica que el principal componente de la cáscara de arroz tiene enlaces Si-O. El espectro de la cáscara de arroz no lavada es semejante al de la cáscara lavada pero las bandas de los enlaces de C-O y Si-O no se llegan a distinguir lo suficiente debido a que están traslapadas totalmente.

6.2.1.3 Termoquímica de reacción: Exotérmica o Endotérmica.

La DSC barrido es una técnica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de calentamiento controlado. Un pico endotérmico se manifiesta como una señal de cambio negativa y un pico exotérmico se manifiesta como una señal de cambio positiva en la curva DSC (Flujo calorífico vs. Temperatura).

Los estudios de la cáscara de arroz lavada y no lavada en el DSC muestran dos etapas principales, en la primera se observa un cambio endotérmico debido a la evaporación del agua. La segunda etapa se puede observar un pico endotérmico que implica el rompimiento de enlace C-H con el del grupo C-C ya que es débil el rompimiento de este grupo esto sucede por el requerimiento energético para la descomposición de la celulosa principalmente y una parte de la hemicelulosa y lignina, debido a que la biomasa se sublima en este proceso, como se observa en la curva DTG. Las figuras 39 y 40 presentan

los termogramas de DSC (enfriamiento y calentamiento) de CANL, CANLP y CANL encontrando que estas muestras tienen un comportamiento semejante.

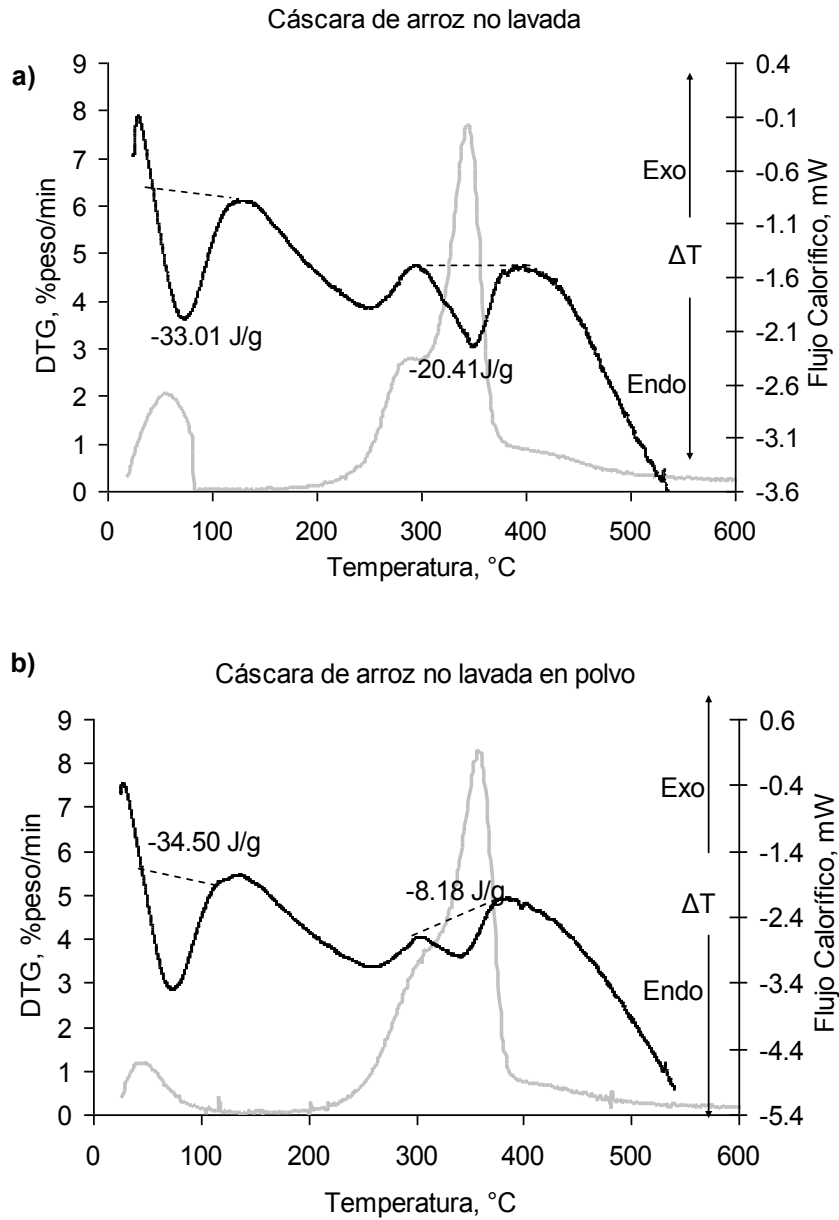


Figura 39. Termograma de DSC: a) CNL, b) CNLP. Condiciones: velocidad de calentamiento de 10°C/min, flujo de nitrógeno de 30 mL/min como gas acarreador y una temperatura final de 500°C.

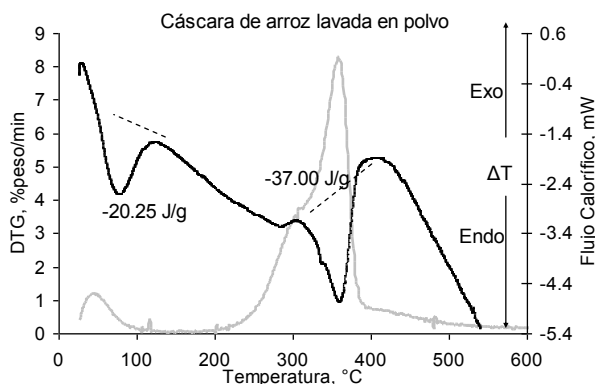


Figura 40. Termograma de DSC de CALP. Condiciones: velocidad de calentamiento de 10°C/min, flujo de nitrógeno de 30 mL/min como gas acarreador y temperatura final de 500°C.

6.2.1.4 Entalpía por DSC de CANLP, CANL, CALP.

De la integración numérica del pico endotérmico y exotérmico en la curva DSC, se obtuvo el calor de vaporización de los componentes de la cáscara de arroz (etapa 2). La tabla 27 lista las entalpías endotérmicas obtenidas por medio de los termogramas de DSC.

TABLA 27

TEMPERATURA DE PICO Y ENTALPÍA DE DIFERENTES CASCARILLAS.

Muestra	Tp Endotérmico (°C)	ΔH Endotérmico (J/g)	Tp Endotérmico (°C)	ΔH Endotérmico (J/g)
CANL	72.16	-33.01	327.54	-20.41
CANLP	71.19	-34.50	339.94	-8.18

CALP	77.37	-20.25	358.81	-37.00
-------------	-------	--------	--------	--------

CANL: Cáscara de arroz no lavada; CANLP: Cáscara de arroz no lavada en polvo; CALP: Cáscara de arroz lavada en polvo; Tp: Temperatura de pico; ΔH : Entalpía.

6.2.1.5 Capacidad Calorífica de CALP y CANLP.

El comportamiento típico de un sistema termodinámico cuando es sometido a calentamiento muestra que se absorbe energía por lo tanto incrementa su temperatura, esto es un proceso normal hasta llegar al cambio de una fase, y coexistencia de dos fases (vaporización, fusión, sublimación, etc.).

Durante el cambio de fase la temperatura permanece sin cambio hasta que una de las fases desaparece ya que el calor absorbido es utilizado para la transición. Al tener una nueva fase experimentará absorción de calor nuevamente e incremento de temperatura por un calentamiento programado. Todos estos procesos implican una Capacidad Calorífica.

Para la determinación de la capacidad calorífica fue necesario realizar tres corridas: la línea base (portamuestra vacío), el zafiro y por último la muestra. Estas pruebas se utilizaron para la obtención de capacidades caloríficas por medio de un programa. En la figura 41 se presentan las curvas de capacidad calorífica contra la temperatura de cada una de las muestras analizadas. En esta figura se pueden apreciar las transiciones y a finales de 528°C se observan, para la mayoría de las muestras, que empiezan a sufrir degradación y el valor de C_p decrece. La tabla 28 presenta los valores de C_p mayor

encontrado para cada una de las muestras en el rango de 30 a 500°C y con intervalo de 10°C.

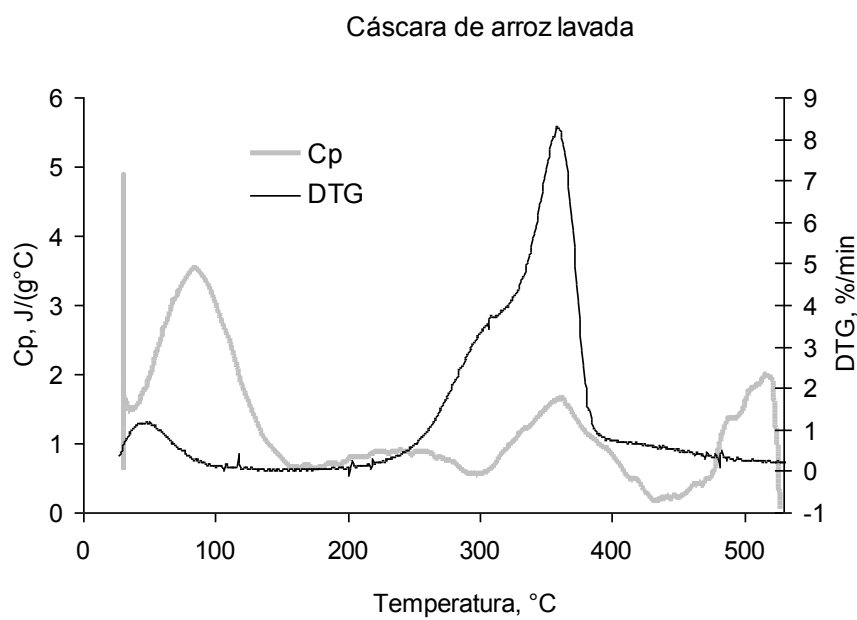
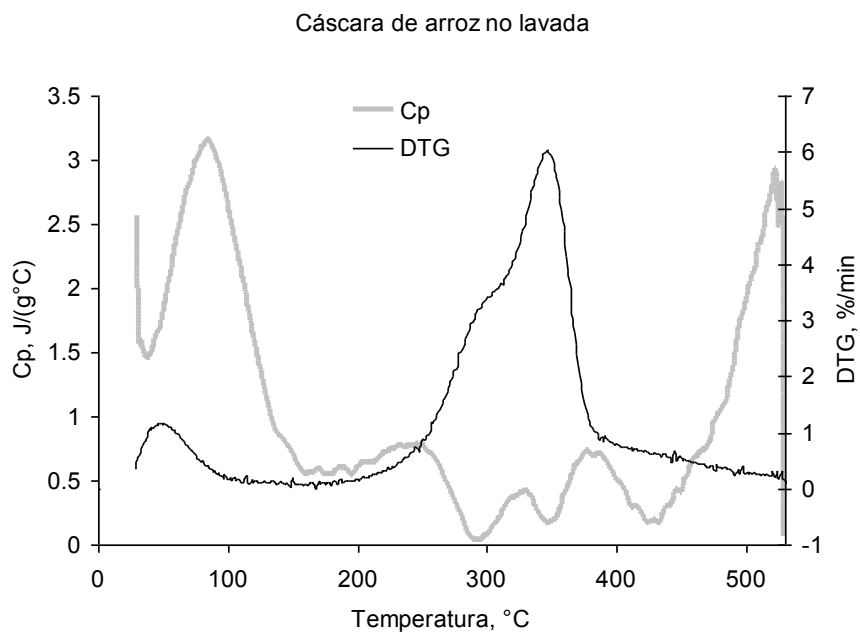


Figura 41. Curvas térmicas Cp contra temperatura. (Una velocidad de calentamiento de 10°C/min)

TABLA 28
Cp (J/g°C) MEDIANTE DSC.

Temperatura a (°C)	CALP	CANLP
30	4.84	2.565
40	1.55	1.478
50	1.97	1.795
60	2.63	2.335
70	3.11	2.804
80	3.47	3.082
90	3.44	3.07
100	3.05	2.693
110	2.54	2.2
120	1.88	1.644
130	1.39	1.167
140	1.00	0.8531
150	0.80	0.722
160	0.64	0.5527
170	0.68	0.5881
180	0.65	0.5491
190	0.72	0.606
200	0.77	0.596
210	0.81	0.649
220	0.86	0.7077
230	0.86	0.7602
240	0.89	0.7711
250	0.85	0.7932
260	0.87	0.6773
270	0.81	0.469
280	0.74	0.247
290	0.58	0.04033
300	0.57	0.08001
310	0.65	0.2086
320	0.91	0.3639
330	1.13	0.4226
340	1.28	0.2554
350	1.48	0.1853
360	1.64	0.3975
370	1.46	0.6328
380	1.18	0.7089
390	1.01	0.6906
400	0.85	0.4998
410	0.58	0.341
420	0.47	0.2366
430	0.21	0.1907
440	0.21	0.3051
450	0.21	0.4022
460	0.34	0.6783
470	0.40	0.7626
480	0.75	1.036
490	1.37	1.364
500	1.49	1.889

6.2.1.6 Poder Calorífico de CALP y CANLP.

Cuando una muestra reacciona con el oxígeno desprende calor, es una reacción exotérmica y se le llama reacción de combustión. A la energía desprendida cuando reacciona un mol de sustancia con la cantidad necesaria de oxígeno se llama calor de combustión, uno de sus usos es emplear los calores de combustión para calcular los calores de formación. Se evaluó el calor de combustión desprendido a volumen constante en la bomba calorimétrica, el cual es igual al cambio en la energía interna. En este paso se determinó el poder calorífico para la cáscara de arroz lavada y cáscara de arroz no lavada (Tabla 29). Se observó que la cáscara de arroz no lavada tenía un poder calorífico mayor que la lavada, debido a los extractos solubles en agua que se retiraron en el lavado de la cascarilla.

TABLA 29

PODER CALORÍFICO DE LA CÁSCARA DE ARROZ POLVERIZADA EN SUS DOS MODALIDADES.

Muestra	HV (MJ/kg)
CALP	13.69
CANLP	14.39

CANLP: Cáscara de arroz no lavada en polvo; CALP: Cáscara de arroz lavada en polvo; HV: Poder Calorífico.

6.2.1.7 Análisis elemental

Se obtuvo la composición elemental y la fórmula empírica de la cáscara de arroz lavada y no lavada en polvo por medio del equipo de Análisis-

Elemental de Perkin Elmer, para conocer el contenido aproximado de carbón, hidrógeno, azufre, nitrógeno y cloro. El contenido de oxígeno fue determinado por diferencia. Estos resultados se muestran en la Tabla 30.

TABLA 30

ANÁLISIS ELEMENTAL DE LA CÁSCARA DE ARROZ NO LAVADA Y LAVADA EN POLVO.

MUESTRA	C	H	O ^a	N	S	Cl	Fórmula Empírica
CANLP	36.93	5.11	56.45	0.55	0.84	0.13	C ^{0.43} H ^{0.76}
CALP	36.29	4.91	57.48	0.56	0.73	0.03	C ^{0.47} H ^{0.76}

C = Carbono: H = Hidrógeno: O = Oxígeno: N = Nitrógeno: S = Azufre: Cl = Cloro; CANLP: Cáscara de arroz no lavada en polvo; CALP: Cáscara de arroz lavada en polvo; ^a Por diferencia, incluye oxígeno.

Los valores del análisis elemental son semejantes a los obtenidos por Skrifvars *et al.* (2005) mostrados en la tabla 8.

6.2.1.8 Elementos presentes

A la cáscara de arroz lavada y no lavada se les efectuó un “barrido” por DRX con objeto de determinar sus elementos presentes y su porcentaje aproximado, sus patrones obtenidos de difracción correspondientes presentaron características que indican que todas ellas se encuentran formadas en su totalidad por material no cristalizado (amorfo).

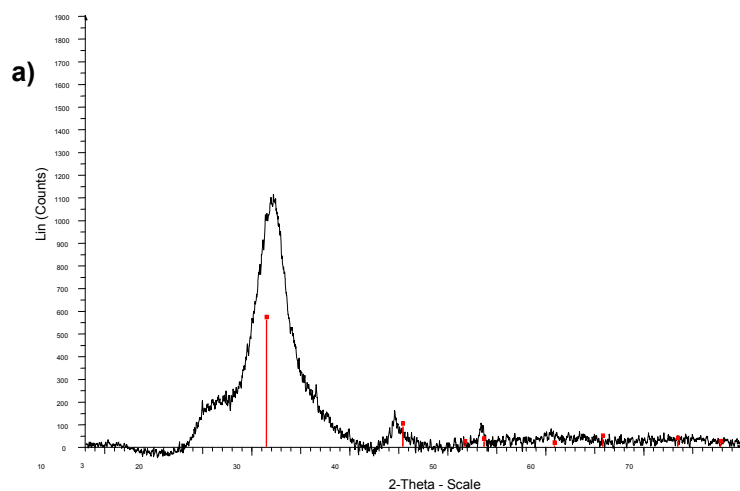
El material amorfo no se puede caracterizar por DRX, ya que las gráficas no presentan picos bien definidos que puedan compararse con los patrones de

referencia de los compuestos más probables que pudieran conformar las muestras. No obstante, con base en el resultado del análisis semi-cuantitativo elemental (FRX) se puede considerar como muy probable la presencia de Cristobalita, SiO_2 en las muestras de cáscara de arroz lavada y no lavada, ya que el silicio resultó ser uno de los elementos más abundantes en el análisis semi-cuantitativo. Los resultados se indican en la tabla 31 y en la figura 42 se observan los difractogramas de cada muestra.

TABLA 31

ANÁLISIS SEMI-CUANTITATIVO DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN MUESTRAS DE CASCARILLA DE ARROZ EN POLVO.

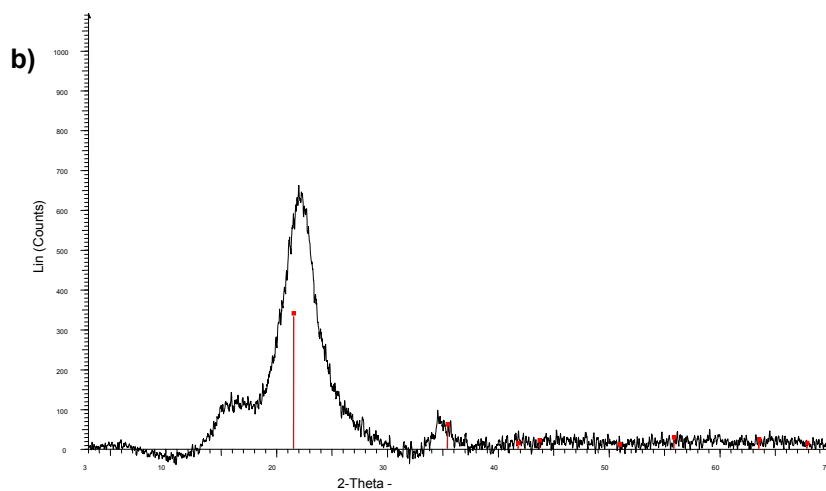
Elemento	Cáscara de arroz lavada	Cáscara de arroz no lavada
Carbón (C)	15.5%	18.9%
Oxígeno (O)	54.1%	51.6%
Magnesio (Mg)	0.09%	0.05%
Aluminio (Al)	0.08%	0.07%
Silicio (Si)	29.0%	25.1%
Fósforo (P)	0.07%	0.47%
Azufre (S)	0.15%	0.38%
Cloro (Cl)	0.06%	0.52%
Potasio (K)	0.37%	1.40%
Calcio (Ca)	0.31%	0.59%
Cromo (Cr)	0.01%	0.12%
Manganeso (Mn)	0.05%	0.09%
Fierro (Fe)	0.11%	0.59%
Níquel (Ni)	0.01%	0.06%
Cobre (Cu)	Trazas	0.01%
Zinc (Zn)	Trazas	0.01%



■ PY-001-CANL - File: 060317,PY001CANL.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 17. s
- Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.

Operations: Smooth 0.080 | Enh. Background 0.214,1.000 | Impt

■ 01-076-0934 (C) - Cristobalite high - SiO₂ - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 7.16600 - b 7.16600 - c 7.16600 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fd-3m (227) - 8



Operations: Smooth 0.080 | Enh. Background 0.214,1.000 | Impt

■ PY-002-CAL - File: 060317,PY002CAL.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 8. s
- Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 3.000 ° - Theta: 1.500

■ 01-076-0934 (C) - Cristobalite high - SiO₂ - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 7.16600 - b 7.16600 - c 7.16600 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fd-3m (227) - 8

Figura 42. Difractogramas: a) CALP b) CANLP

6.2.2 Comportamiento cinético de la pirólisis de la cáscara de arroz.

Se analizó por termogravimetría de modo dinámico para conocer los perfiles de degradación de la cáscara de arroz lavada y no lavada, así mismo se utilizaron diferentes velocidades de calentamiento del equipo TGA para conocer el efecto y obtención de los parámetros cinéticos.

6.2.2.1 Parámetros cinéticos de la pirólisis de la cáscara de arroz.

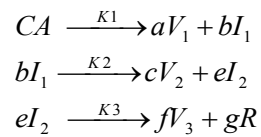
Los parámetros cinéticos se obtuvieron con los modelos en serie y en paralelo para la simulación de la curva experimental de cada velocidad de calentamiento con los datos obtenidos de TG .La complicación en el uso de TGA al determinar los parámetros cinéticos para la pirólisis de biomasa consiste en que la descomposición de esta representa un número grande de reacciones en paralelo y en serie, aunque TGA mide la pérdida de peso global debido a estas reacciones.

Por consiguiente TGA proporciona la información general de los parámetros cinéticos sobre la reacción global en lugar de las reacciones individuales.

6.2.2.1.1 Modelos cinéticos. Se utilizaron modelos cinéticos de tres etapas, se considera que cada etapa de pérdida de peso en la curva TG corresponde a una reacción aparente, que ocurre en cierto intervalo de temperatura y está

constituida por varias reacciones competitivas (paralelo) y/o consecutivas (serie). Basados en el trabajo de Leung y Wang (1999), se presentan dos modelos, el modelo de tres reacciones en serie y el de tres reacciones en paralelo.

6.2.2.1.2 Modelo en serie (M3RS). El modelo supone tres reacciones consecutivas y asume que el material de la cáscara de arroz se degrada formando compuestos volátiles e intermediarios y que éstos se degradan formando más volátiles y residuo. El esquema del modelo es presentado a continuación:



En donde CA es la cáscara de arroz, V es la formación de volátiles, I representa la formación de un intermediario, R indica el residuo y a, b, c, e, f y g son los coeficientes estequiométricos de cada reacción aparente. Las ecuaciones diferenciales a resolver de manera simultánea se presentan a continuación:

$$\frac{dCA}{dt} = -K_1 CA^{n_1} \quad (17)$$

$$\frac{dI_1}{dt} = b(K_1 CA^{n_1} - K_2 I_1^{n_2}) \quad (18)$$

$$\frac{dI_2}{dt} = e(K_2 I_1^{n_2} - K_3 I_2^{n_3}) \quad (19)$$

$$\frac{dR}{dt} = g(K_3 I_2^{n_3}) \quad (20)$$

La constante de velocidad K_i está definida en función de la temperatura, por el modelo de Arrhenius (21).

$$K_i = A_i \exp[-E_{ai} / RT] \quad (21)$$

Donde: i es el número de reacción, K_i es la constante de velocidad, A_i es el factor pre-exponencial y E_{ai} es la energía de activación.

La solución de ecuaciones diferenciales se realizó utilizando el algoritmo de Runge Kutta de cuarto orden y el método de optimización Simplex para minimizar el criterio de mínimos cuadrados definido por la ecuación (22):

$$error = \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{dTG}{dt} \right)_i^{EXP} - \left(\frac{dTG}{dt} \right)_i^{SIM} \right]^2 \quad (22)$$

Donde: $\left(\frac{dTG}{dt} \right)^{EXP}$ y $\left(\frac{dTG}{dt} \right)^{SIM}$ son la velocidad de descomposición experimental y simulada para el i -ésimo dato experimental. Las curvas de TG y

DTG simuladas y experimentales son mostradas a modo comparativo en la figura 43 y 44.

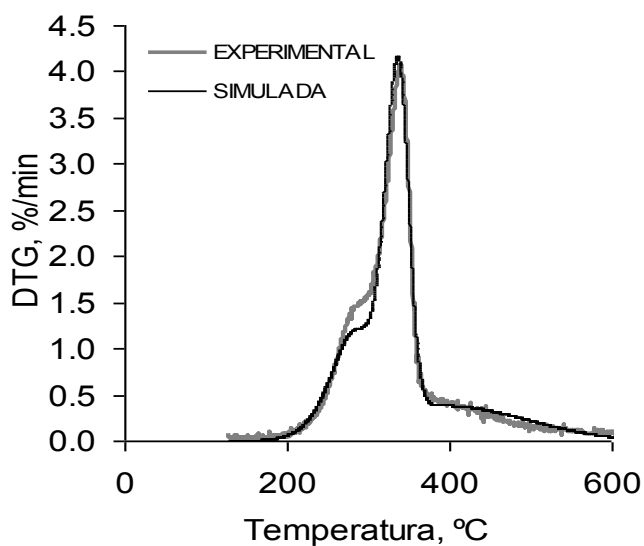


Figura 43. Curvas DTG simulada contra experimental de cáscara de arroz no lavada en polvo. Modelo en serie (5 °C/min, 60 mL/min de Nitrógeno, 10 mg de peso inicial).

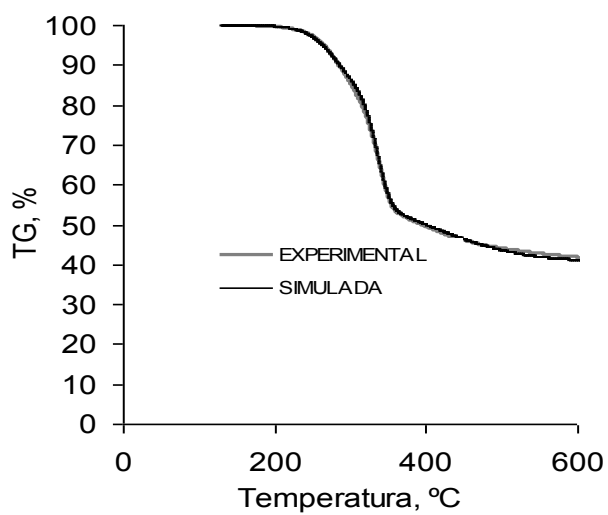
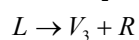
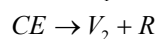
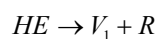


Figura 44. Curvas de TG simulada contra experimental de cáscara de arroz no lavada en polvo. Modelo en serie (5 °C/min, 60 mL/min de Nitrógeno, 10 mg de peso inicial).

6.2.2.1.3 Modelo en paralelo (M3RP)

Este modelo considera que hay tres componentes y que cada componente se degrada independientemente. Este modelo supone no-interacción entre los productos de reacción, ya que éstos son extraídos rápidamente del reactor. Cada reacción presentada en el esquema siguiente forma productos volátiles y carbón residual.



La HE, CE y L es la hemicelulosa, celulosa y lignina respectivamente. Las ecuaciones cinéticas que representan el mecanismo de reacción en paralelo se presentan a continuación:

$$\frac{dCA}{dt} = \alpha_1 \frac{dH}{dt} + \alpha_2 \frac{dC}{dt} + \alpha_3 \frac{dL}{dt} \quad (23)$$

$$\frac{dH}{dt} = -K_1 H^{n_1} \quad (24)$$

$$\frac{dC}{dt} = -K_2 C^{n_2} \quad (25)$$

$$\frac{dL}{dt} = -K_3 L^{n_3} \quad (26)$$

En donde α representa el coeficiente de participación de cada componente de la muestra.

La figura 45 y 46 muestra las curvas experimentales y simuladas de TG y DTG de la cáscara de arroz a la velocidad de calentamiento de 5 °C/min, del modelo de paralelo.

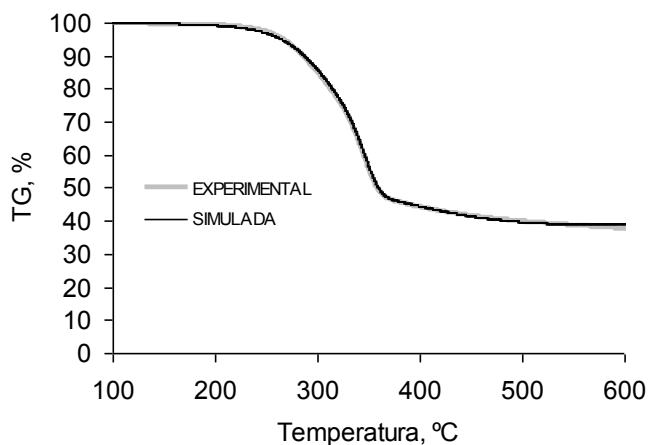


Figura 45. Curvas de TG simulada contra experimental de cáscara de arroz no lavada en polvo. Modelo en paralelo (5 °C/min, 60 mL/min de Nitrógeno, 10 mg de peso inicial).

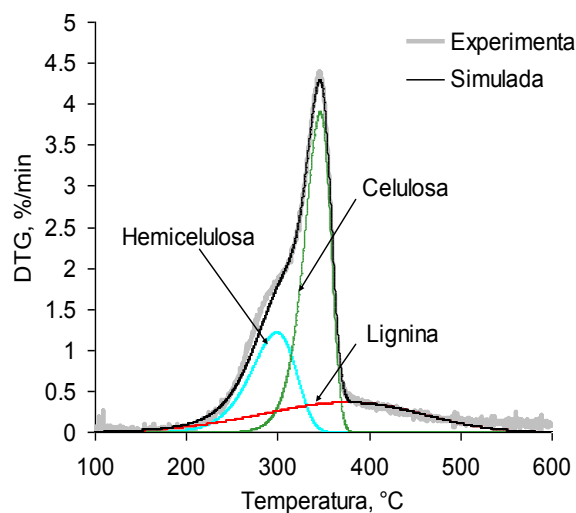


Figura 46. Curvas de DTG simulada contra experimental de cáscara de arroz no lavada en polvo. Modelo en paralelo (5 °C/min, 60 mL/min de Nitrógeno, 10 mg de peso inicial). La evolución de volátiles es dividida en tres picos.

Los parámetros cinéticos obtenidos para la descomposición de la cáscara de arroz a diferentes velocidades de calentamiento se muestran en la tabla 32 observando que conforme aumenta la velocidad de calentamiento van aumentando los parámetros cinéticos. Williamis y Besler (1993) en el TGA de la cáscara de arroz observaron dos principales regímenes de pérdida de peso. El más bajo régimen de temperatura podría ser correlacionado con la descomposición de hemicelulosa y la inicial etapa de descomposición de celulosa, aunque realmente el régimen de temperatura más alto es principalmente la etapa de descomposición de celulosa. La descomposición térmica de la lignina ocurrió a lo largo del rango de temperatura de pirólisis. Los parámetros cinéticos obtenidos por estos autores se observan en la tabla 10, asumiendo que es de primer orden de reacción. Dichos parámetros son diferentes a los valores obtenidos por otros autores empezando por que algunos toma dos etapas de devolatilización baja y alta, también debido al origen y el tipo de cáscara de arroz utilizada.

Se puede observar en la tabla 32 la diferencia entre los parámetros del modelo en serie y el modelo en paralelo. Los valores de E_a son más altos con el modelo de paralelo que el de serie. Además, los valores de A y E_a de la tercera etapa son pequeños con respecto a la primera y segunda etapas. Los parámetros cinéticos presentados de la cáscara de arroz muestran una influencia de la velocidad de calentamiento a la energía de activación, encontrando en algunos casos mayores valores de E_a a menor velocidad.

TABLA 32

PARÁMETROS CINÉTICOS MODELO EN PARALELO Y SERIE DE LA CÁSCARA DE ARROZ EN SUS DIFERENTES MODALIDADES.

H _R °C/min	ETAPA	Ea (kJ/mol)			A (min ⁻¹)		
		MUESTRA					
		CALP	CANLP	CANL	CALP	CANLP	CANL
Modelo en paralelo							
1	1	110	103	104	3.30E+09	4.60E+08	5.50E+08
	2	216	185	214	2.06E+18	2.42E+15	6.16E+17
	3	34	35	35	3.20E+01	6.20E+00	3.10E+00
5	1	107	103	105	2.46E+09	8.19E+08	1.52E+09
	2	217	189	212	1.48E+18	5.54E+15	4.18E+17
	3	34	38	39	8.92E+01	3.18E+01	3.50E+01
10	1	105	105	105	1.90E+09	1.89E+09	2.33E+09
	2	218	189	213	8.02E+17	4.48E+15	5.48E+17
	3	25	34	38	2.60E+01	3.50E+01	3.50E+01
20	1	105	109	113	2.20E+09	7.77E+09	1.80E+10
	2	216	180	194	5.36E+17	8.96E+14	1.12E+16
	3	30	34	41	2.93E+01	5.25E+01	1.54E+02
40	1	105	117	115	3.10E+09	4.20E+10	3.90E+10
	2	216	182	189	4.57E+17	1.23E+15	5.71E+15
	3	28	35	38	6.25E+01	1.71E+02	2.12E+02
Modelo en serie							
1	1	110	103	104	1.50E+09	6.20E+08	6.80E+08
	2	216	183	213	8.47E+17	2.53E+15	7.15E+17
	3	39	34	30	1.55E+01	1.24E+01	2.79E+00
5	1	107	104	104	1.23E+09	1.50E+09	1.50E+09
	2	219	214	214	1.10E+18	4.44E+17	4.44E+17
	3	35	28	28	3.18E+01	1.10E+01	1.10E+01
10	1	108	103	104	1.89E+09	1.80E+09	2.41E+09
	2	220	186	215	9.73E+17	2.53E+15	6.38E+17
	3	31	29	30	2.88E+01	3.80E+01	1.80E+01
20	1	107	110	110	1.89E+09	1.10E+10	1.10E+10
	2	220	200	200	8.61E+17	2.99E+16	2.99E+16
	3	30	29	29	2.99E+01	4.73E+01	4.73E+01
40	1	109	115	115	4.90E+09	5.40E+10	6.00E+10
	2	198	187	187	1.57E+16	3.40E+15	3.50E+15
	3	41	26	26	2.21E+02	8.72E+01	6.72E+01

Las figuras 47 y 48 muestran la energía de activación conforme la velocidad de calentamiento de cada etapa del modelo en serie y en paralelo. Al observar una comparación entre los resultados de energía de activación del modelo en serie y paralelo, encontramos un mayor ajuste de las E_a con respecto a la velocidad de calentamiento por etapa y por etapa no cambian significativamente en el último modelo (paralelo) para la cáscara de arroz no lavada y lavada lo cual demuestra que es una buena simulación.

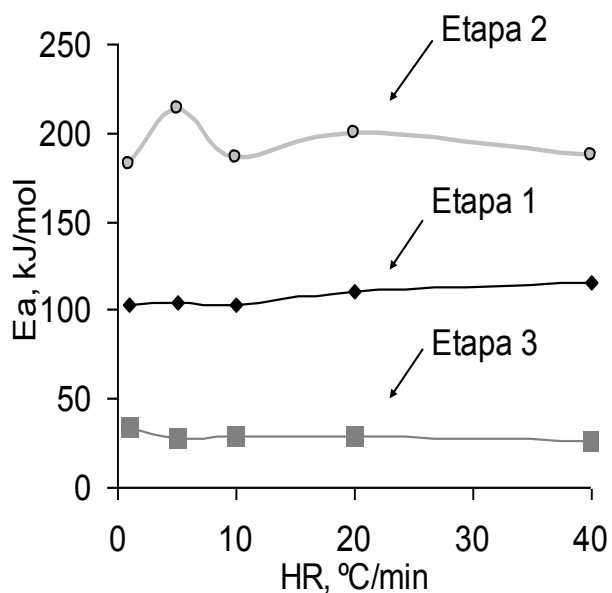


Figura 47. Energía de Activación en función de la velocidad de calentamiento de la CANLP. Modelo en serie.

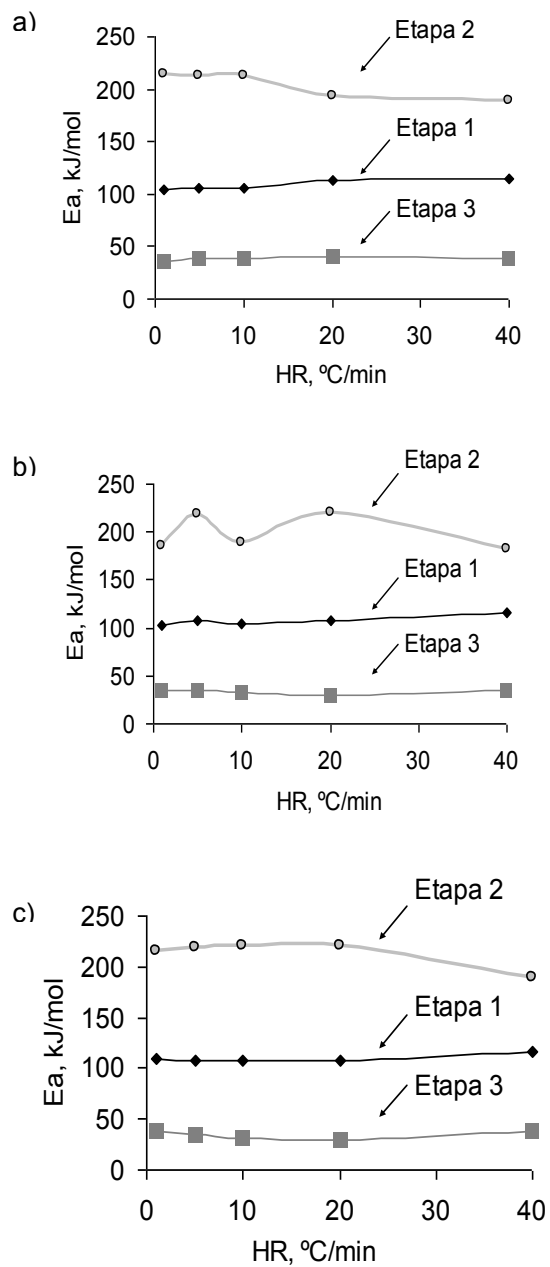


Figura 48. Energía de Activación en función de la velocidad de calentamiento de: a) cáscara de arroz no lavada en grano, b) cáscara de arroz no lavada en polvo, c) cáscara de arroz lavada en polvo. Modelo en paralelo.

6.2.2.1.4 Método de Friedman. Se utilizó el método de Friedman para la determinación de parámetros cinéticos (Friedman, 1965). Los perfiles de Factor pre-exponencial en función de la conversión, a diferentes velocidades de calentamiento muestran que para una conversión de 0.48 % ya no hay volátiles y que de este valor a 0.6 % puede ser la energía de activación de la descomposición de componentes inorgánicos (Figura 49 y 50).

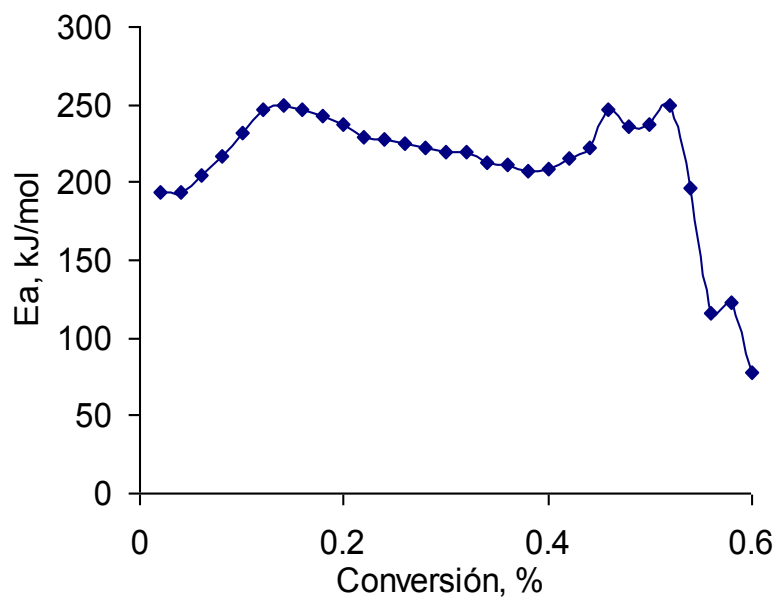


Figura 49. Función Energía de Activación en función de la conversión para la CANLP.

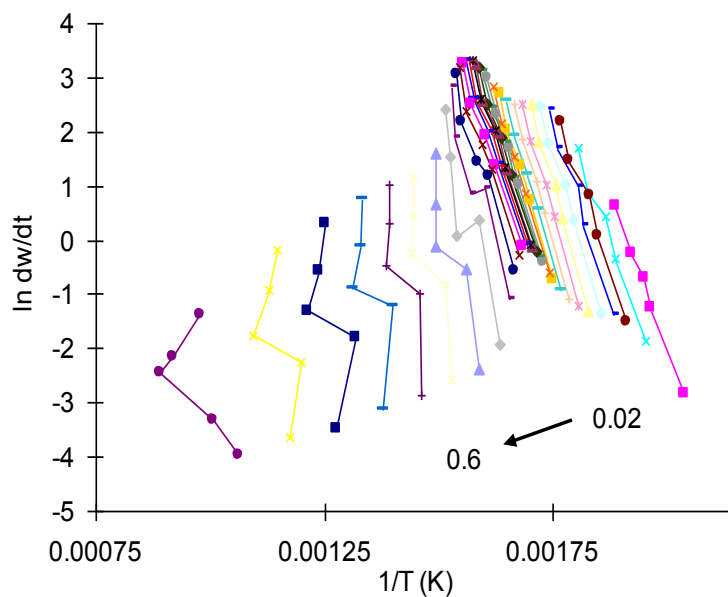


Figura 50. Gráfica de Friedman de CANL diferentes velocidades de calentamiento (1, 5, 10, 20 y 40 °C/min).

6.3 Etapa III: Reactor semi-continuo de pirólisis

El estudio de la pirólisis escala banco se realizó por medio de un reactor semi-continuo. La temperatura del reactor se controló, además se capturaron los volátiles por medio de un tren de condensación. Los volátiles se dividen en condensables (fracción pesada y ligera del líquido) y no condensables (gas). El reactor fue cargado con 168 g de cáscara de arroz en grano. Los rendimientos de los productos sólidos y líquido se midieron por medio del peso y el gas se estimó por diferencia.

6.3.1 Rendimiento de productos Sólido-Líquido-Gas

Se realizaron dos experimentos para la pirólisis de cáscara de arroz en grano obteniendo rendimientos semejantes a los esperados por la caracterización termogravimétrica. Los rendimientos de los productos del reactor semi-continuo y la comparación con TG en la pirólisis de la cáscara de arroz, se observan en la tabla 33, los resultados están en % en peso. Los datos por termogravimetría son de 56% del bio-aceite y gas, estos son semejantes a los obtenidos con un reactor semi-continuo de 47% de bio-aceite y gas.

TABLA 33

RENDIMIENTOS DE LA PIRÓLISIS DE CÁSCARA DE ARROZ EN GRANO ESCALA LABORATORIO Y BANCO.

Productos	% Peso TGA		% Peso		
	40 °C/min	5 °C/min	08/03/2006 ^g	17/03/2006 ^g	23/05/2006 ^f
Bio-aceite	56 ^a	56 ^a	46 ^c	47 ^d	46 ^e
Gas	-	-	11	12	12
Residuo sólido	44	44	43	42	41
Total	100	100	100	100	100


^a Incluyen humedad de 6% y 50% de volátiles en las cuales incluye el gas no condensable; ^c 46% (31% es fracción pesada y 15% es fracción ligera); ^d 47% (32% es fracción pesada y 15% es fracción ligera); ^e 46% (31% es fracción pesada y 15% es fracción ligera); ^f Se realizó una prueba a 100 mL/min de flujo de Nitrógeno como gas acarreador; ^g Se realizó una prueba a 180 mL/min de flujo de Nitrógeno como gas acarreador .

El flujo de nitrógeno afecta el tiempo de residencia del gas producido como un resultado de la reacción de la pirólisis y minimiza las reacciones secundarias tales como recondensación, repolimerización y formación de residuo sólido.

Pero no afecta en la producción del líquido, residuo sólido y gas, solo aumenta el tiempo de residencia.

El rendimiento del aceite es semejante al referido por Williams y Nugranad (ver tabla 11) (2000) que es de 46.5 % en peso pero las condiciones son diferentes y el obtenido es de 46 y 47 % en peso. En esta prueba se utilizó un flujo de nitrógeno durante el proceso de pirólisis, el tren de condensación fue sellado para evitar la entrada de aire al sistema de reacción.

Balance de materia:

Entrada			→	Salida	
Muestra	Peso (g)	% peso		Peso (g)	% peso
CANL	180	100		78.2	47 ^d
				70.4	12
				19.4	42
				Total	180

6.3.2 Temperatura inicial y final del proceso de pirólisis de cáscara de arroz.

El proceso de degradación de la pirólisis se llevó a cabo a 23°C hasta 700°C, el reactor fue calentado y durante el proceso se tomaron las temperaturas inicial y final de salida de gases del reactor. El material volátil producido fue continuamente condensado, por medio de trampas de condensación en serie. El producto de volátiles empezó a salir del reactor a 97°C para condensarse en la primera trampa a los 14 minutos, posteriormente

en la trampa dos principió esta función a 118°C (16 min), los volátiles ligeros comenzaron a condensarse a los 121°C (17 min) en la trampa tres y en la última trampa inició la condensación de los gases a 227°C (19 min). Hasta los 80 minutos dejaron de salir volátiles.

6.3.3 Capacidad calorífica del residuo

Cuando un material está sometido a un aumento progresivo y lineal de temperatura, la velocidad de flujo calórico a la muestra es proporcional al calor específico en cada instante. Observando esta velocidad de flujo calórico en función de la temperatura y comparándola con una sustancia de referencia en las mismas condiciones de trabajo, se puede obtener el calor específico, C_p , en función de la temperatura (ver figura 51).

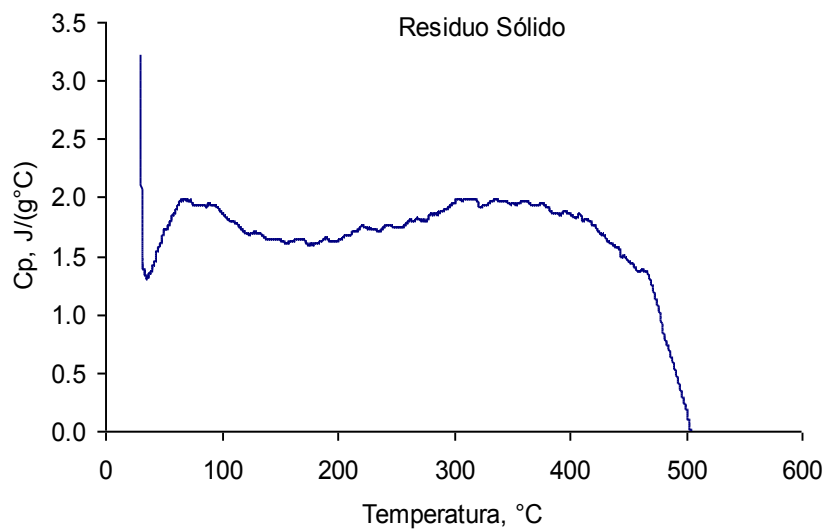


Figura 51. Curvas térmicas de capacidad calorífica contra temperatura.

TABLA 34
Cp (J/g°C) MEDIANTE DSC DEL RESIDUO SÓLIDO.

Temperatura, (°C)	Residuo Sólido, J/gK
30	3.23
40	1.40
50	1.72
60	1.88
70	1.99
80	1.95
90	1.95
100	1.88
110	1.80
120	1.71
130	1.70
140	1.65
150	1.64
160	1.62
170	1.64
180	1.61
190	1.66
200	1.64
210	1.68
220	1.76
230	1.73
240	1.75
250	1.76
260	1.79
270	1.82
280	1.87
290	1.89
300	1.96
310	2.00
320	1.97
330	1.96
340	1.98
350	1.95
360	1.98
370	1.94
380	1.93
390	1.87
400	1.86
410	1.83
420	1.77
430	1.67
440	1.58
450	1.46
460	1.38
470	1.27

480	0.87
490	0.54
500	0.20

El Cp de un material, es una medida de la cantidad de energía calorífica la cual es absorbida y almacenada como energía interna, por lo tanto el calor específico, es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de masa de un material un grado centígrado.

Los resultados de capacidad calorífica se obtuvieron por medio de la técnica de DSC para el residuo sólido (ver tabla 34). Los Cp del líquido fueron determinados de literatura para realizar el balance de energía final. Los datos de Cp máximos establecidos para la cáscara de arroz lavada, cáscara de arroz no lavada y el residuo sólido obtenido de la pirólisis se pueden observar en la tabla 35.

TABLA 35

CAPACIDAD CALORÍFICA DE BIOMASA Y RESIDUOS SÓLIDOS

Muestra	Cp J/gK
CALP	4.84
CANLP	3.16
Residuo Sólido	3.23

Los cambios de Cp son el resultado de transiciones, por ejemplo el primer pico mostrado es del agua y los siguientes son de la fusión de los compuestos. Los datos de Capacidad calorífica y entalpía de reacción para el bio-aceite fueron tomados de literatura, para realizar el balance de energía final.

6.3.4 Poder calorífico del líquido y del residuo sólido (Bomba Calorimétrica)

Los poderes caloríficos de el sólido y el líquido se muestra en la tabla 36 que se determinaron por medio de una bomba calorimétrica. Los valores obtenidos de ellos, son mayores que la materia prima (cáscara de arroz). Los datos obtenidos por la literatura son 17.42 (Zheng *et al.*, 2005) y 25.30 (Özçimen y Karaosmanoğlu, 2004) correspondientes al líquido de la cáscara de arroz y al residuo sólido del panque de colza; el dato del bio-aceite es semejante al obtenido en este trabajo a diferencia del determinado para el residuo sólido. La figura 52 muestra los diferentes valores de poder calorífico de la cáscara de arroz, residuo sólido y bio-aceite.

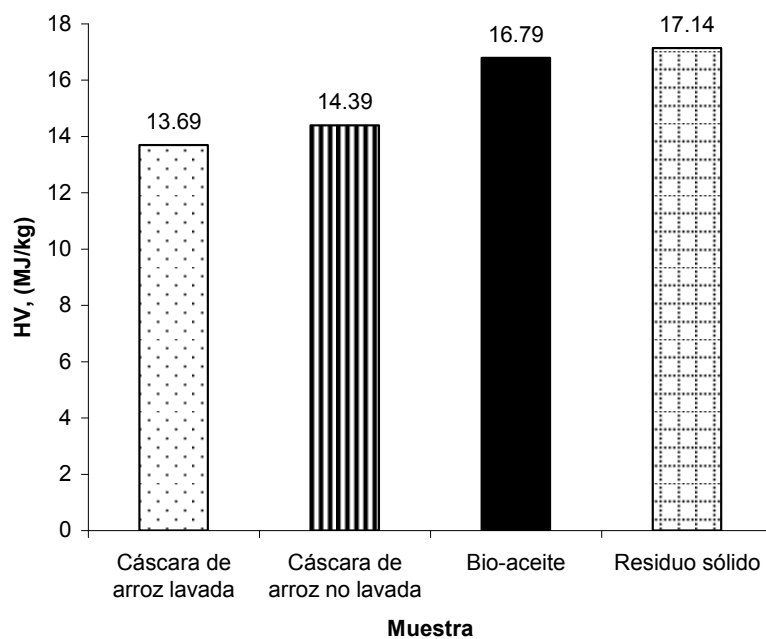


Figura 52. Poder calorífico.
TABLA 36

PODER CALORÍFICO DEL LÍQUIDO Y RESIDUO SÓLIDO DE LA PIRÓLISIS
DE LA CÁSCARA DE ARROZ EN GRANO.

Muestra	HV (MJ/kg)
Bio-aceite	16.79
Residuo sólido	17.14

6.3.5 Balance de energía.

La realización del balance de energía requirió de algunas propiedades obtenidas por la técnica de DSC y la bomba calorimétrica de la cáscara de arroz y los productos de la pirólisis (aceite y residuo sólido) en un reactor semi-continuo. Se utilizó el Cp de 0.74 J/g°C que corresponde a la iniciación de la pirólisis, siendo este el valor más alto.

Energía requerida

Base 1000 g de cáscara de arroz no lavada en grano

Material	Cp (J /g°C)	mCpΔT (J)	Hv (J/kg)	Energía Requerida (J)
Cáscara de Arroz	0.74	499500	53.42	552920

Energía obtenida

HHV (kJ/kg)		mHHv (J)		Energía de productos (J)	Energía Excedente (J)
líquidos	sólidos	líquido	sólido		
16790	17400	7790379	7370526	15160905	14607985

La energía requerida es menor a la obtenida por medio de los productos de la pirólisis de la cáscara de arroz.

Resumen de costos:

Base de cálculo 5000 kg de cáscara de arroz por día

	US/mes
Energía y Transporte	23048
Materia Prima	783
Personal	6000
TOTAL	29830
Costo de Producto en US/kg	0.25

Costo del Pet Coke es de 0.35 US/kg

Personal Estimado

1 Ingeniero
1 personal administración
4 operadores

Lo que significa que el bio-aceite obtenido por la pirólisis de la cáscara de arroz es semejante al costo del Pet Coke que es el precio más bajo de combustible energético.

Costo de inversión:

Costo de Inversión (equipo principal)	US
Reactor	20,000
Molino	50,000
Instalación tubería e instrumentación	14000
Eléctrico, estructura y concreto y pintura	14000
Bombas y equipos auxiliares	14000
TOTAL	112,000

Beneficios del Producto

Ventajas:

- Contiene un poder calorífico equivalente al diesel
- Bajo contenido de azufre
- Proviene de un proceso que no genera contaminación ni residuos.
- Es transportable y almacenable
- Cooperación al bienestar social
- Precio equivalente al Pet Coke

Desventajas:

- Requiere investigación para diferentes aplicaciones

Clientes:

- Todos los que usen combustibles (sin embargo requiere estudios de aplicación)

6.3 Etapa IV: Caracterización de productos

6.3.1 Líquido

6.3.1.1 Técnica de GC y GC/MC para identificar y cuantificar los compuestos

Se utilizó la técnica de GC para identificar y cuantificar los compuestos aproximados del bio-aceite obtenido de la pirólisis de cáscara de arroz; los experimentos se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases con un detector de ionización de flama (FID) y una columna de RTX5. Los estándares utilizados fueron diesel y betex. Los resultados se muestran en la tabla 37.

Se identificaron compuestos desde C_6 hasta C_{18} , en su mayor parte aromáticos como el benceno, tolueno, naftaleno, xileno, y compuestos de cadena lineal como C_{12} a C_{18} . La figura 53 muestra la identificación de compuestos por cromatografía de gases.

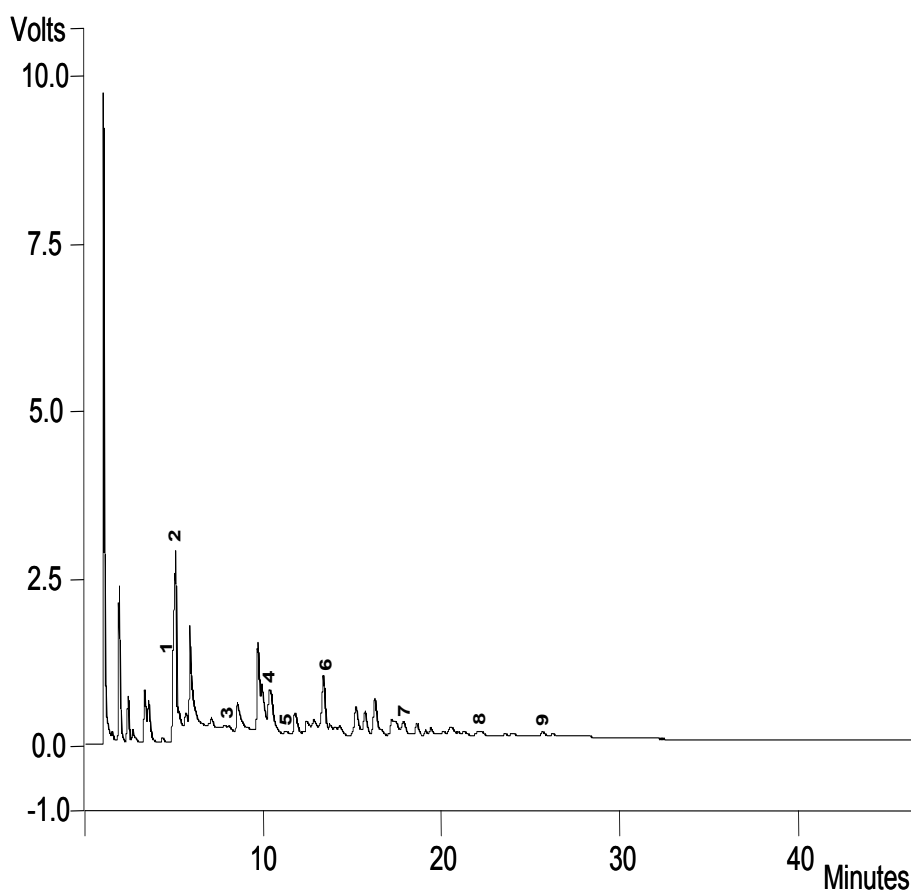


Figura 53. Muestra el cromatograma del bio-aceite por medio del GC.

TABLA 37
COMPOSICIÓN DEL BIO-ACEITE POR GC.

No.	Componentes	(ppm)	Tiempo de retención (min)
1	Benceno	841	4.721
2	Tolueno	4228	5.088
3	o-Xileno	458	10.380
4	m, p-Xileno	820	11.231
5	Etilbenceno	<100	7.835
6	Decano (C10)	2128	13.367
7	Dodecano (C12)	1050	18.610
8	Tetradecano (C14)	556	22.034
9	Hexadecano (C18)	364	25.659

Se realizó el análisis de GC/MS para una mejor identificación de la composición aproximada del bio-aceite obtenido por medio de la pirólisis de la cáscara de arroz. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando un inyector y línea de transferencia.

Se identificaron principalmente compuestos aromáticos mostrados en la tabla 38, en donde trimetilsililmetanol corresponde a la disolución que se efectuó para el condensado del bio-aceite que se trabajó en este equipo. En la figura 54 se muestra el cromatograma del bio-aceite.

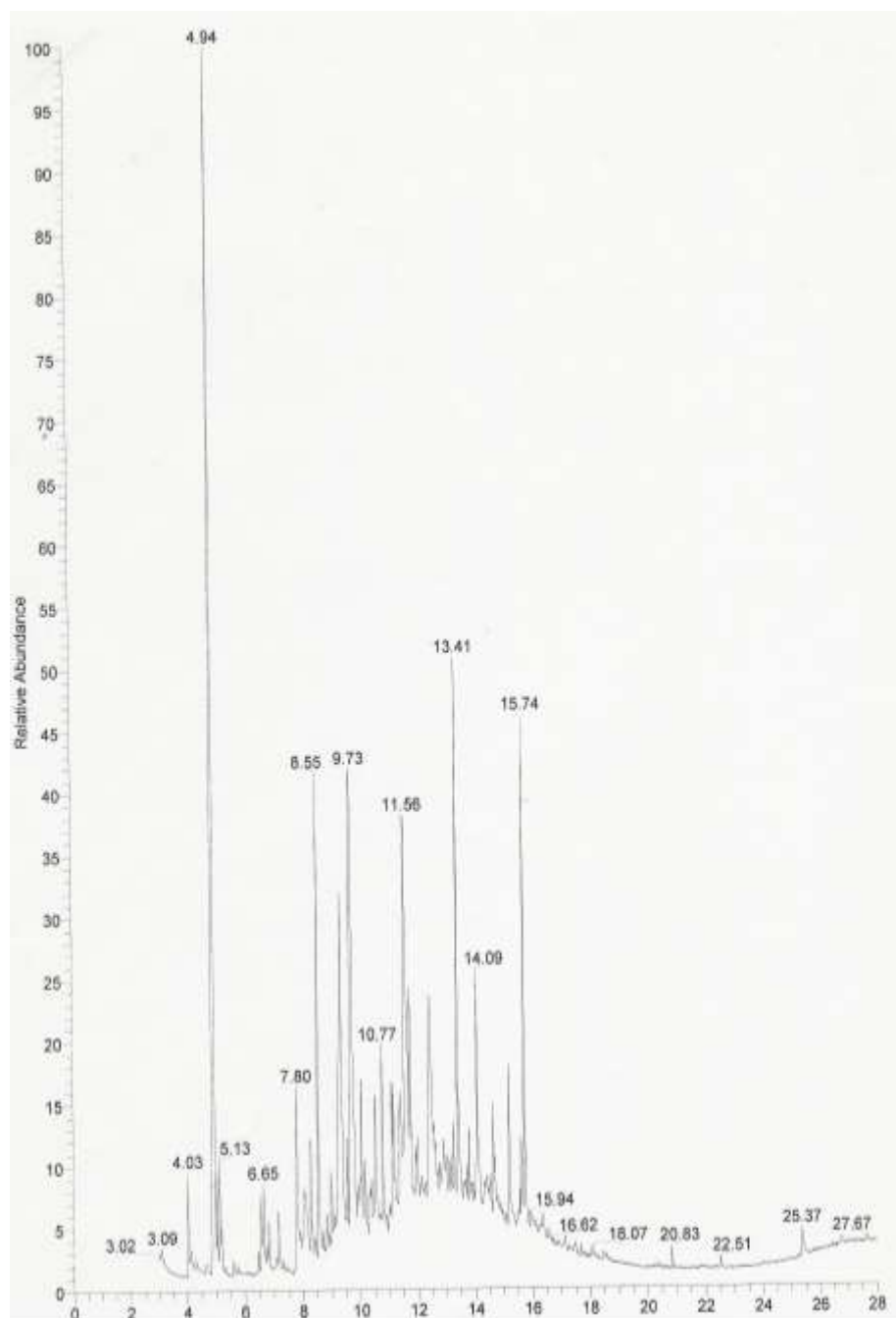


Figura 54. Cromatograma del bio-aceite por GC/MS.

TABLA 38
COMPOSICIÓN DEL BIO-ACEITE POR MEDIO DE GC/MS.

Componente	Tiempo
metilbenceno	4.03
Trimetilsililmetanol	4.94
4-metilpiridina	5.02
1,4-diono, 2,5-ciclohexadieno	6.65
Fenol	7.80
2-hidroxi-3-metil, 2-ciclopenteno-1-ona	8.55
1-hexen-3-ol	9.73
3-etilfenol	10.77
6-dianhidro- α -d-glucopiranoso	11.56
2,6-dimetoxifenol	13.41
vanillina	14.09
4-(1,1-dimetiletil)-, 1,2-benzenodiol	15.19
1-metil-N-vanilil, (+)-s-2-penetantmine	15.74

Los cromatogramas de los componentes encontrados en el bio-aceite se encuentran en el Apéndice A obtenidos por medio de GC/MS.

6.3.1.2. Determinación de los grupos funcionales

Se analizaron los grupos funcionales del bio-aceite por medio de la técnica de FT-IR. La tabla 39 muestra los grupos funcionales asignados del bio-acetie pirolítico obtenido del espectro de la figura 55 por medio del análisis FT-IR proporcionando la estructura química.

TABLA 39

GRUPOS FUNCIONALES DEL ACEITE PIROLÍTICO

Grupos	Transmitancia (cm ⁻¹)
OH	3300-3400
CH ₃ y CH ₂	2960-2850
C=O Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres.	1760-1690
C=O	1600-1500
C-H Alcanos	1350-1470
C-O Alcoholes	1260-1000
Si-O	1110-1000
	900-600

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de FT-IR son similares a las señales obtenidas por Özçimen y Karaosmanoğlu (2004) encontrando grupos funcionales iguales como son: O - H, C - H, C = O, CH₃ Y CH₂, C-O.

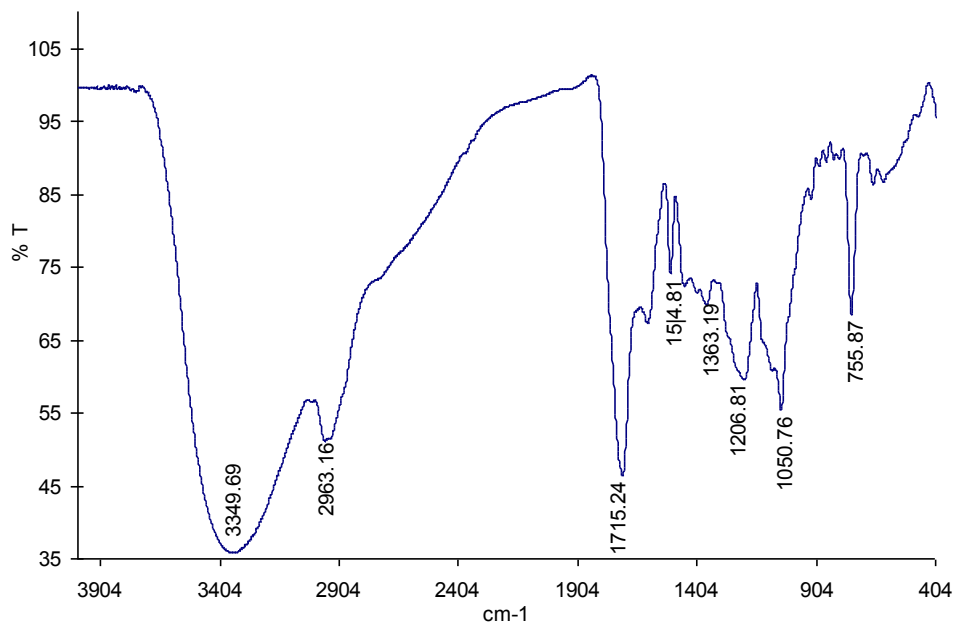


Figura 55. Espectro de Infrarojo del bio-aceite

6.3.2 Sólido

6.3.2.1 Elementos presentes (DRX y FRX)

Al igual que la cáscara de arroz, se analizaron los elementos presentes y su porcentaje aproximado por medio de DRX del residuo sólido producido por la pirólisis de la cascarilla, encontrando que el residuo estaba formado en su totalidad por material no cristalino (amorfo). No obstante, con base en el resultado del análisis semi-cuantitativo elemental (FRX) se puede considerar como muy probable la presencia de Cristobalita (SiO_2) y la presencia de Carbón (C) el cual resultó ser el de mayor concentración (tabla 40 y figura 56).

TABLA 40

ANÁLISIS SEMI-CUANTITATIVO DE LOS ELEMENTOS PRESENTES EN EL RESIDUO SÓLIDO OBTENIDO DE LA PIRÓLISIS DE LA CÁSCARA DE ARROZ.

Elemento	Porcentaje	Elemento	Porcentaje
Carbón (C)	80.0%	Calcio (Ca)	0.83%
Oxígeno (O)	4.0%	Cromo (Cr)	0.02%
Sodio (Na)	0.11%	Manganeso (Mn)	0.12%
Aluminio (Al)	0.02%	Fierro (Fe)	0.15%
Silicio (Si)	12.53%	Níquel (Ni)	0.01%
Fósforo (P)	0.09%	Cobre (Cu)	Trazas
Azufre (S)	0.06%	Zinc (Zn)	0.01%
Cloro (Cl)	0.11%	Arsénico (As)	Trazas
Potasio (K)	1.94%		

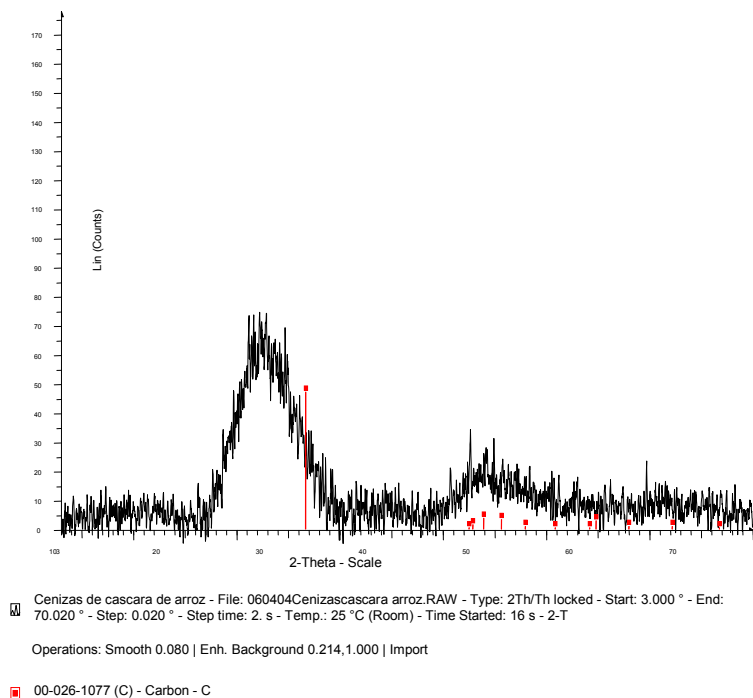


Figura 56. Difractograma del residuo sólido

6.3.2.2 Análisis elemental

El estudio de la composición elemental del residuo sólido para conocer un aproximado de Carbono, Hidrógeno, Azufre, Nitrógeno, Cloro y por diferencia el Oxígeno se realizó por medio de la técnica de análisis elemental mostrada en la tabla 41. Se encontró un mayor porcentaje del elemento de Carbono y en menor cantidad de cloro. Los datos obtenidos de Nitrógeno y Azufre no se deben de tomar en cuenta debido a que son valores muy pequeños que podría ser el margen de error del equipo.

TABLA 41
ANÁLISIS ELEMENTAL DEL RESIDUO SÓLIDO

MUESTRA	% en peso					
	C	H	O	N	S	Cl
Residuo Sólido	45.95	1.23	51.76	0.81	0.18	0.07

6.3.2.3 Área superficial

El área superficial del residuo sólido fue calculada con el método BET (Brunauer-Emmet-Teller) usando las isotermas de adsorción obtenidas en un aparato Quantachrome Instrument modelo Autosorb-1 con N₂ líquido como adsorbente. Se obtiene un área superficial total de 115.10 m²/g, de ésta se obtuvo 85.20 m²/g de microporos indicando una isoterma de Lagmuir. El volumen total de poros con un diámetro menor que 3693.4Å con P/Po = 0.99482 es de 9.772X10⁻⁰² cc/g. El Diámetro del Poro BJH es de 17.95 Å. Lo anterior indica una alta área superficial del residuo sólido, debido a su procesamiento pirolítico. Las isotermas del residuo encontradas pertenecen al tipo I de la clasificación BDD/T (Brunauer *et al.*, 1940). El área superficial cae en el rango que determinaron Marciall *et al.* (2000) que fue de 4.9 a 133.1m²/g del residuo sólido obtenido por pirólisis de cáscara de almendra a 850°C.

CAPÍTULO

7

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Conclusiones

7.1.1 Caracterización térmica

La descomposición térmica de la cáscara de arroz por medio del análisis TGA en modo dinámico muestra tres picos principales de descomposición los cuales tienen una temperatura de pico máxima en las curvas DTG de 301, 345 y 441°C respectivamente a 10°C/min para la cáscara no lavada. De acuerdo a los estándares de Sigma-cel ($T_p = 281^\circ\text{C}$) y Xylano ($T_p = 347^\circ\text{C}$) el primer pico corresponde a la hemicelulosa con una temperatura de pico de 301°C y el segundo pico a celulosa con una temperatura de 360°C en la curva de DTG. Para el tercer pico se consideró que es lignina por medio de literatura en donde la temperatura de descomposición se encuentra de 180 a 500°C (Shafizadeh *et al.*, 1985); debido a que la lignina de estándar (lignina-alkali) no tuvo un

comportamiento semejante a la de la cáscara de arroz suponiendo que en cada tipo de biomasa este material se comporta diferente.

En la cuantificación de los componentes siguiendo la metodología utilizada por Yang *et al.* (2006) se obtuvo la composición aproximada de 26% de celulosa, 46% de hemicelulosa, 22% de lignina y 6% de extractos para la cáscara de arroz no lavada. Estos resultados no son iguales a los de la literatura debido a que el método parte de demasiados supuestos que no forzosamente se cumplen para todo tipo de biomasa. Resulta evidente a partir de los resultados que parte de la celulosa se disuelve en medio alcalino. Con respecto a la lignina, encontrar un método de separación es difícil, ya que la estructura de la lignina varía de una especie a otra.

La influencia de las variables de operación sobre el proceso de pirólisis de cáscara de arroz se demostró por medio de la técnica de termogravimetría y al diseño de experimento 2⁴, encontrando que la velocidad de calentamiento es la variable con mayor influencia sobre la pérdida de peso final. Por lo tanto a mayor velocidad de calentamiento menor cantidad de residuo final a la temperatura final de 1000°C. A la temperatura final de 600°C se observa que no hay una influencia de las variables hacia la pirólisis de la cáscara de arroz. A una temperatura final de 1000°C se obtuvo un 44.7 % en peso de la muestra de residuo a 1°C/min y 25.50% en peso a 100°C/min. La velocidad de calentamiento, también tiene influencia sobre la temperatura de pico de cada

reacción, a mayor velocidad mayor es el desplazamiento a la derecha en la curva de DTG.

7.1.2 Caracterización de la cáscara de arroz, termogravimetría y comportamiento cinético de pirólisis

En la cáscara de arroz, por medio de un microscopio óptico, se observa que está compuesta por unas espinas pequeñas que a simple vista no se observan fuera de la epidermis y aunque la cascarilla sea molida hasta un diámetro menor de 250 μm las espinas no se destruyen; por tal motivo la cáscara de arroz no se usa en el ámbito agrónomo como alimento de ganado o de aves debido a que éstas dañan la digestión de los animales y el estómago.

Por medio del análisis elemental se prueba que la cáscara de arroz tiene un alto contenido en Oxígeno que es de 56.45 % en peso y de Carbono de 33.7%, lo que muestra su potencial como fuente de energía. Mediante el análisis de FRX se muestra la presencia de sílice como un elemento principal con un 25.0% en forma de cristobalita SiO_2 . Se encontró una presencia no significativa de azufre 0.84% y 0.13% de cloro. Por medio de DRX observamos que la cáscara de arroz es un material amorfo debido a que no presentan picos bien definidos que puedan compararse.

En estudio de la cáscara de arroz lavada y no lavada en el DSC se observaron dos etapas endotérmicas principales. La primera es debido a la evaporación del agua y la segunda se le asigna a los componentes de la

biomasa que implica el rompimiento de enlace C-H con el grupo C-C debido a que es fácil el rompimiento de este grupo.

En la descomposición de la cascarilla de arroz se encontraron tres etapas que se comportan independientemente y que representan a la hemicelulosa, celulosa y lignina. La temperatura inicial se encuentra en el rango de 151 a 199°C y la temperatura final entre los 438 a 547°C. La pérdida de peso menor (40 % en peso) encontrada es para la cáscara de arroz lavada en polvo a una temperatura final de 501°C.

La simulación de las curvas de descomposición por el modelo en paralelo arrojó un buen ajuste respecto a la experimental y se cuantificaron los componentes de hemicelulosa (15%), celulosa (27%) y lignina (13%).

Los parámetros cinéticos simulados son semejantes a los encontrados por Teng *et al.* (1997) y Teng y Wei (1998).

El método de Friedman para la determinación de parámetros cinéticos (Friedman, 1965) muestra que para una conversión de 0.48 % ya no hay volátiles y que de este valor a 0.6 % puede ser la energía de activación de la descomposición de componentes inorgánicos.

7.1.3 Reactor semi-continuo de pirólisis

Los porcentajes de producción de la pirólisis de la cáscara de arroz son 47% líquido, 12% gas y 42 % residuo sólido semejante a los encontrados por Williams y Nugranad (2000).

El aumento del flujo de gas acarreador de nitrógeno de 100 a 180 mL/min no afecta la producción del bio-aceite, afectó el tiempo de residencia del gas producido como resultado de la reacción de la pirólisis y minimiza las reacciones secundarias tales como recondensación, repolimerización y formación de residuo sólido.

7.1.4 Caracterización de productos

Por medio de cromatografía de gases se identificaron compuestos desde C_6 hasta C_{18} , en su mayor parte aromáticos como el benceno, tolueno, naftaleno, xileno, y compuestos de cadena lineal como C_{12} a C_{18} . El cromatograma del bio-aceite es similar al estándar del diesel.

El poder calorífico (16.79 MJ/kg) del líquido es mayor al de la materia prima (14.39 MJ/kg).

El residuo sólido tiene un alto contenido de carbón (88.60% en peso) y un porcentaje de Sílice de 12.53. El área superficial total del residuo sólido es de 115.10 m^2/g , de esta área superficial total se obtuvo 85.20 m^2/g de microporos indicando una isoterma Tipo I de la clasificación BDD/T (Brunauer *et al.*, 1940).

7.2. Recomendaciones

Ciertamente resulta difícil encontrar un método para separar la lignina partiendo de la cáscara de arroz, ya que la estructura de la lignina varía de una especie a otra, y ni siquiera existe un acuerdo sobre qué componentes deben ser considerados como parte de la estructura de la lignina. Por lo tanto, el enfoque que se recomienda sería usar un método de separación basado en los

datos conocidos, específicamente la estructura, propiedades y reacciones de la celulosa. Un posible método podría ser la degradación de celulosa a partir de microorganismos productores de celulasas, o bien celulasas aisladas.

Un mayor énfasis en estas investigaciones conducirían a la separación de los componentes de la cáscara de arroz , principalmente de este tipo de lignina, que como ya se ha mencionado, sus características dependen del tipo de biomasa de la cual proceda.

También se sugiere profundizar en las condiciones de operación mediante la pirólisis de la cáscara de arroz para la obtención de aceite .

Es recomendable incrementar la investigación a escala semi-piloto, las propiedades y aplicaciones de dicho bio-aceite para utilizarlo como diesel, lo cual nos llevaría a su vez a la necesidad de estudiar los múltiples usos y aplicaciones que tendría en la vida diaria.

La aplicación de los energéticos en la vida del hombre a partir de los residuos agrícolas provee múltiples beneficios, iniciando por el económico, su precio es equivalente al Pet Coke. No se comparan los costos de obtención y manejo de los energéticos provenientes del petróleo con la de éstos, tan solo la perforación y extracción implica grandes gastos que no se desembolsarían y el

transporte y almacenamiento ocurre con menos riesgos. Y es aplicable a todos los que usen combustibles.

El beneficio en la calidad de vida también mejoraría mucho, ya que se vería favorecida con la disminución en la emisión de contaminantes como el NO_x , SO_x , CO_2 entre otros. Además que proviene de un proceso que no genera contaminación ni residuos.

Por estos motivos se considera sumamente importante continuar con las investigaciones tanto en el mismo tópico, como con un abanico más amplio de temáticas relacionadas y descubrir todas las posibilidades de aplicación.

REFERENCIAS

- Antal**, M. J., G. Várhegyi, *Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge*, Ind. Eng. Chem. Res.:34, 703-717 (1995).
- Antal**, M. J. Jr., G. Várhegyi, E. Jakab, *Cellulose Pyrolysis Kinetics*; Ind. Eng. Chem. Res.: 37, 1267-1275 (1998).
- Aldrich**, Catalog Handbook of Fine Chemicals, Aldrich Chemical Company, inc.(1992-1993).
- ASTM**, 1976. Método: D240-76. *Heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter*.
- Atutxa**, A., R. Aguado, A.G. Gayubo, M. Olazar, J. Bilbao, *Kinetic Description of the Catalytic Pyrolysis of Biomass in a Conical Spouted Bed Reactor*; Energy & Fuels: 19, 765-774 (2005).
- Balci**, S., T. Doğu, H. Yücel, *Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Material*, Ind. Eng. Chem. Res.:32,2573-2579 (1993).
- Bakker**, R.R., B.M. Jenkins, R.B. Williams, *Fluidized Bed Combustion of Leached Rice Straw*; Energy & Fuels: 16, 356-365 (2002).
- Bauen**, A., M. Kaltschmitt, *Current use and potential of solid biomass in developing countries and their implications for CO₂ emissions*, Proceedings of 1st World Biomass Conference, London: James & James (2001).

- Berkowitz**, N., *Fuel*: 36, 355-373 (1957).
- Bernnan**, P. W., B. Miller, J.C. Whitwell, *An improved method of analyzing curves in differential scanning calorimetry*, I&EC Fundamentals: 8, 314-318 (1969).
- Boateng**, A. A., W.P. Walawender, L.T. Fan, *Biomass for Energy and Industry* (Eds. G. Grassi, G. Gosse and G.D. Santos), Elsevier Applied Science, London (1990).
- Bridgwater**, A. V., S. Czernik, J. Piskorz, *An overview of fast pyrolysis*. In Progress in Thermochemical Biomass ConVersion: 2; Bridgwater, A. V., Ed., Blackwell Science: London, 977-997 (2001).
- Bridgwater**, A. V., In G.L. Ferrero, K. Manistis, A. Buekens, Bridgwater (Eds.); *Pyrolysis and Gasification*; Elsevier Applied Science, London (1989).
- Bridgwater**, A. V., In: G. Grassi, G. Gosse, G.D. Santos (Eds.), *Biomass for Energy and Industry*, Elsevier Applied Science, London (1990).
- Bridgwater**, A. V., G.D. Evans, *An assessment of thermochemical conversion systems for the processing biomass and refuse*, Rep. ETSU B/TI/00207 (1993).
- Bridgwater**, A. V., *Renewable fuels and chemicals by processing of biomass*, Chem. Eng. J.: 91, 87-102 (2003).
- Brunauer**, S., L.S. Deming, W.E. Deming, E.J. Teller, *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases.*, J. Am. Chem. Soc.: 62, 1723-1732 (1940).

- Caballero**, J.A., R. Font, A. Marcilla, *Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin*, Product yields and kinetics *Thermochimica Acta*: 276, 57-77(1996).
- Calvo**, L. F., M. Otero, B.M. Jenkins, A. Morán, A.I. García, *Heating process characteristics and kinetics of rice straw in different atmospheres*, *Fuel Processing Technology*: 85, 279-291 (2004).
- Castellan**, G.W., *Fisicoquímica*, 2^{da} Edición, 452-454, Addison Wesley Logman, México (1987).
- Czernik**, S., A.V. Bridgwater; *Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil*, *Energy Fuels*: 18, 590-598 (2004).
- Chen**, G., J. Andries, H. Spliethoff, *Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production*, *Energy Conversion and Management*: 44, 2289–2296 (2003).
- Daniel**, A., *Aprovechamiento de desechos agropecuarios para la producción de energía* (1997), Reunión regional sobre biomasa para la producción de energía y alimentos [en línea], deposito de documentos de la FAO, <http://www.fao.org/DOCREP/006/AD098S/AD098S08.htm>, Acceso: 6 de Abril del 2006 (2006).
- Della-Roca**, P. A., E.G. Cerrella, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman, *Pyrolysis of Hardwoods Residues: on Kinetics and Chars Characterization*, *Biomass Bioenergy*: 16, 79-88 (1999).

Demirbaş, A., *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*, Energy Conversion and Management: 42, 1357-1378 (2001).

Demirbaş, A.; *Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues*; Progress in Energy and Combustion Science: 31,171-192 (2005).

Diebold, J., T.A. Milne, *Pyrolysis Oils from Biomass, Producing, Analysing and Upgrading*, American Chemical Society, Washington (1988).

Dirección Nacional de Promoción Subsecretaría de Energía Eléctrica
Secretaría de Energía, [en línea],
<http://energía.mecon.gov.ar/publicaciones/folleto%20biomasa.pdf>, Acceso:
27 de Junio de 2005 (2004).

Econometria y Finanzas, Diagnostico de la cadena de arroz (Resumen) (en línea), http://www.coveca.gob.mx/pdf/estudio_diagnostico_arroz.pdf, Acceso: 20 de Noviembre del 2005 (2002).

Elliott, DC, D. Beckman, A.V. Bridgwater, J.P. Diebold, S.B. Gevert, Y. Solantausta, *Developments in direct thermochemical liquefaction of biomasa: 1983-1990*, Energy and Fuels: 5, 399-410 (1991).

Encinar, J. M., F.J. Beltrán, A. Bernalte, A. Ramiro, J.F. González, *Pyrolysis of Two Agricultural Residues: Olive and Grape Bagasse. Influence of particle size and temperature*, Biomass Bioenergy: 11 (5), 397-409 (1996).

- FAO**, Prevención de pérdidas de alimentos poscosecha: manual de capacitación, <http://www.fao.org/docrep/X5037S/x5037S08.HTM>, Acceso: 1 de Enero del 2006 (1985).
- Fengel**, D., G. Wegner, Wood: *Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, Ch.: 6(5), 167-175 (1984).
- Flynn**, J., L. A. Wall, Polym. Lett.: 4, 232 (1966).
- Foubert**, I., P.A. Vanrolleghem, K. Dowettinck, *A differential scanning calorimetry method to determine the isothermal crystallization kinetics of cocoa butter*, Termochimica Acta: 400, 131-142 (2003).
- FOOD MARKET EXCHANGE. COM**, [en línea], http://www.foodmarketexchange.com/datacenter/product/grain/rice/detail/dc_pi_gr_riceduct/grain/rice0602_0.1.htm, Acceso: 5 de Agosto de 2005 (2000).
- Friedman**, H.L., J. Polym. Sci.: Part. C 6, 183 (1964).
- Friedman**, H.L., *Kinetics of Thermal Degradation of Char-forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic*, Journal of Polymer Science: Part C6, 183-195 (1965).
- Friedman**, H.L., J. Polym. Lett.: 4, 332 (1966).
- García**, A. N., M.M. Esperanza, R. Font, *Comparison between Products Yields in the Pyrolysis and Combustion of Different refuse*, J. Anal. Appl. Pirólisis: 68-69, 577-598. (2003).

- Gómez, C. J., G. Várhegyi, L. Puigjaner, *Slow Pyrolysis of Woody Residues and an Herbaceous Biomass Crop: A Kinetic Study*, Ind. Eng. Chem. Res.: 44 (17), 6650 -6660 (2005).**
- González, J. F., A. Ramiro, C.M. González-García, J. Gañán, J.M. Encinar, E. Sabio, J. Rubiales, *Pyrolysis of Almond Shells. Energy Applications of Fractions*, Ind. Eng. Chem. Res.: 44, 3003-3012 (2005).**
- González, J. F., J.M. Encinar, J.L. Canito, E. Sabio, M. Chacón, *Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis: 67, 165–190 (2003).**
- Guo, J., A.C. Lua, *Characterization of Chars Pyrolysed from Oil Palm Stones for the Preparation of Activated Carbons*, J. Anal. Appl. Pyrolysis: 46, 113-125 (1998).**
- Hall, D. O., *Biomass energy in industrialised countries-a view of the future*, Forest Ecology and Management: 91, 17-45 (1997).**
- Institute Belge Normalisation (IBN), Charbon de Bois et Briquettes de Charbon de Bois á Usage Domestique: Denomination, Spécifications, Essais. NBN M 11-001 (1984).**
- Islam, M. N., F.N. Ani, *Techno-economics of rice husk pyrolysis, conversion with catalytic treatment to produce liquid fuel*, Bioresource Technology: 73, 67-75 (2000)**
- Kalapathy, U., A. Proctor, J. Shultz, *Silicate Thermal Insulation Material from Rice Hull Ash*, Ind. Eng. Chem. Res.:42, 46-49 (2003).**

- Karapsmanoğlu, F., E. Tetik, *Fuel properties of pyrolytic oil of the straw and stalk of rape plant*, Renewable Energy: 16, 1090-1093 (1999).**
- Karapsmanoğlu, F., S. A. Isigigür-Ergüdenler, J.F. González, *Biochar from the Straw-Stalk of Rapeseed Plant*, Energy Fuels: 14, 336–339 (2000).**
- Kennedy, L. J., J.J. Vijaya, G. Sekaran, *Effect of Two-Stage Process on the Preparation and Characterization of Porous Carbon Composite from Rice Husk by Phosphoric Acid Activation*, Ind. Eng. Chem. Res.: 43, 1832-1838 (2004).**
- Keirse, H., W. Hartoyo, A. Buekens, J. Shoeters, J. Janssens, In: A.V. Bridgwater, J.L. Kuester (Eds), *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Elsevier Applied Science, London (1988).**
- Kissinger, H. E. J., Res. Nat. Bur. Stand.: 57, 217 (1956).**
- Kissinger, H. E., Anal. Chem.: 29, 1702 (1957).**
- Klose, W., W. Wiest, *Experimentes and mathematical modeling of Maite pirólisis in a rotary kiln*, Elsevier, Fuel: 78, 65-72 (1999).**
- Kudo, K.; Yoshida, E. J. Tap. Wood Res. Soc: 3 (4), 125-127 (1957).**
- Liou, T.-H., F.-W. Cheng, J.-J. Lo, *Pyrolysis Kinetics of Acid-Leached Rice Husk*, Ind. Eng. Chem. Res.: 36,568-573 (1997).**
- Leung, D.Y.C, C.L. Wang, *Kinetic Modeling of Scrap Tire Pyrolysis*, Energy and Fuel: 13, 421-427 (1999).**
- McCarthy, J., A. Islam, *Lignin chemistry, technology, and utilization: a brief history*. In Lignin: Historical, Biological and Materials Perspectives; Glasser, W.G.,R.A. Northey, T.P. Schultz, Eds.; ACS Symposium Series 742; American Chemical Society: Washington, DC, 2-100 (2000)**

- Mahvi**, A. H., A. Maleki, A. Eslami, *Potential of Rice Husk and Rice Husk Ash for Phenol Removal in Aqueous Systems*, American Journal of Applied Sciences: 1(4), 321-326 (2004).
- Marcilla**, A., S. García-García, M. Asensio, J.A. Conesa, *Influence of Thermal Treatment Regime on the Density and Reactivity of Activated Carbons from Almond Shells*, Carbon: 38, 429-440 (2000).
- Mathews**, C.K., K. Van Hold, K.G. Ahern, 3^{era} Edición, Editorial Addison Wesley, España, ISBN34.7229-053-2 (2003).
- Mészáros**, E., G. Várhegyi, E. Jakab, *Thermogravimetric and Reaction Kinetic Analysis of Biomasa Simples from an Energy Plantation*, Energy & Fuels: 18, 497-507 (2004).
- Miranda**, R., C.A. Sosa, F. Tristán, D. Bustos, *Studies of the Mexican Sugarcane Bagasse Pyrolysis Kinetics*, 16 Simposium Internacional de Pirólisis Analítica y Aplicada. Alicante: España (2004).
- Miranda**, R., J. Yang, C. Roy, C. Vasile, *Vacuum Pyrolysis of Commingled Plastics Containing PVC Part I: Kinetic Study*. Polymer Degradation Stability: 72, 469-491 (2001).
- Milosavljevic**, I., E. M. Suuberg, *Cellulose Thermal Decomposition Kinetics: Global Mass Loss Kinetics*, Ind. Eng. Chem. Res.: 34, 1081-1091 (1995).
- Modorsky**, S. L., V.E. Hart, S.J. Stravs, Res. Natl. Bur. Stand.: 54, 343-354(1956).
- Mohan**, D., C. U. Pitman Jr., P. H. Steele, *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*, Energy & Fuels: 20, 848-889 (2006).

- Nazzal**, J. M., P.T. Williams, *Influence of temperature and steam on the products from the flash pyrolysis of Jordan oil shale*, International Journal of Energy Research :26, 14 , 1207 – 1219(2002).
- Nimz**, H. H., J. Tappi , 56, 124 (1973).
- Oasmaa**, A., S. Czernik, *Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils-State of the Art for the End Users*, Energy Fuels: 13, 914-921 (1999).
- Ozawa**, T., Bull. Chem. Soc. Jpn.: 38, 188 (1965)
- Özçimen**, D., F. Karaosmanoğlu, *Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake*, Renewable Energy:29, 779–787 (2004).
- Pakhomov**, A. M., I. Akad-Nauk, S.S.S.B. Otdel, N. Khim , 1457-1449 (1957).
- Panigrahi**, S., S.T. Chaudhari, N.N. Bakhshi, A.K. Dalai, *Production of Synthesis Gas/High-Btu Gaseous Fuel from Pyrolysis of Biomass-Derived Oil*, Energy & Fuels:16, 1392-1397 (2002).
- Pütün**, E. A., E. Apaydin, E. Pütün, *Rice straw as a bio-oil source via pyrolysis and steam pyrolysis*, Elsevier, Energy: 29, 2171-2180 (2004).
- Rao**, T. R., A. Sharma, Energy : 23, 973-978 (1998).
- Raveendran**, K., A. Ganesh, K.C. Khilar, *Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components*, Elsevier, Fuel: 75(8), 987-998 (1996).
- Raveendran**, K., A. Ganesh, *Adsorption characteristics and pore-development of biomass- pyrolysis char*, Fuel: 77(7), 769-781 (1997).
- Reina**, J., E. Velo, L. Puigjaner, *Kinetic Study of the Pyrolysis of Waste Wood*, Ind. Eng. Chem. Res.: 37, 4290-4295 (1998).

- Rowell**, R. M., *The Chemistry of Solid Wood*, American Chemical Society: Washington, DC, (1984).
- Runkel**, R. O. H., K.D. Wilke, *Holzals Rohund Werkstoff*: 9, 260-270 (1951).
- SAGARPA** | Secretaria de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, [en línea], http://www.siap.sagarpa.gob.mx/ar_comagri.html, [fecha de consulta 5 de Agosto de 2005] (2005).
- Sánchez**, C. G., E.S. Lora, *Biomass fluidized bed gasification research in the State University of Campinas*, *Energy for Sustainable Development*: I (4), 31-34 (1994).
- Shafizadeh**, F., *Pyrolytic reactions and products of biomass*, In *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion* (1985).
- Sharma**, A., T.R. Rao, *Kinetics of pyrolysis of rice husk*, *Bioresource Technology*: 67, 53-59 (1999).
- Sinha**, S., A. Jhalani, M.R. Ravi, A.J. Ray, *Solar Energy Society of India (SESI)*, 413-420 (2005).
- Skrifvars**, B.-J., P. Yrjas, J. Kinni, P. Siefen, M. Hupa, *The Fouling Behavior of Rice Husk Ash in Fluidized-Bed Combustion 1. Fuel Characteristics*, *Energy & Fuels*: page est: 8.2 (2005).
- Solo**, M. L., *Mattalorest, Aikakawsh*: 37, 127 (1965).
- Soltes**, E. J., T.J. Elder, *Pyrolysis. In Organic Chemicals from Biomass*, Goldstein I.S.; Ed; CRC Press: Boca Raton , FL, 63-95 (1981).

- Strezov**, V., B. Moghtaderi, J.A. Lucas, *Thermal study of decomposition of selecte biomass samples*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry: 72,1041-1048 (2003).
- Tang**, W. K., W.K. Neill, J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.: 6, 65-81(1964).
- Tardieu**, J., A. Torre, Aprovechamiento energético de los subproductos del cultivo del arroz, http://www_agroinformacion_com.htm, Acceso: 3 de Marzo del 2006 (2003).
- Teng**, H., H.-C. Lin, J.-A., *Thermogravimetric Analysis on Global Mass Loss Kinetics of Rice Hull Pyrolysis*, Ind. Eng. Chem. Res.: 36, 3974-3977 (1997).
- Teng**, H., Y.-C. Wei, *Thermogravimetric Studies on the Kinetics of Rice Hull Pyrolysis and the Influence of Water Trea PTtment*, Ind. Eng. Chem. Res., 37,3806-3811(1998).
- Thomas**, J.M., W.J. Thomas, Principles and practice of Heterogeneous Catalysis, Third Reprint ,VCH, N.Y., U.S.A., ISBN 3-527-29239-X (2005).
- Tsai**, W.T., Y.H. Chou, *Overview of environmental impacts, prospects and policies for renewable energy in Taiwan*, Renewable and Sustainable Energy Reviews: 9, 119-147 (2005).
- Vamvuka**, D., N. Pasadakis, E. Kastanaki, *Kinetic Modeling of Coal/Agricultural By-Product Blends*, Energy & Fuels: 17, 549-558 (2003).
- Van**, S., P. J. J. Anim. Sci.: 23, 828 (1964).

- Várhegyi**, G., M. J. Jr. Antal, T. Szekely, P. Szab, *Kinetic of the Thermal Decomposition of Cellulose, Hemicellulose, and Sugar Cane Bagasse*, Energy & Fuels: 3, 329-335 (1989).
- Völker**, S., Th. Rieckmann, *Thermokinetic investigation of cellulose pyrolysis — impact of initial and final mass on kinetic results*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis: 62,165–177(2002).
- Wade**, I.g., Química Orgánica, 2^{da} edición, Editorial Prentice Hall Iberoamericana, S.A., ISBN968-880-245-X (1993) .
- Watson**, E.S., M.J. O’Neill, J. Justin, N. Brenner, Anal Chem: 36, 1233 (1964).
- Williams**. P.T., S. Besler, *The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyzer and static batch reactor*, Fuel: 72, 151-159 (1993).
- Williams**, R. H., E.D. Larson, *Advanced Gasification-Based Biomass Power Generation*, In Renewable Energy, Johanson, T. B., H. Kelly, A.K.N. Reddy, R.H. Williams (Eds.), Renewable Energy, Washington, DC, Island Press, 729-787 (1993).
- Williams**, P. T., N. Nugranad, *Comparison of products form the pyrolysis and a catalytic pyrolysis of rice husks*, Energy: 25, 493-513 (2000).
- WoodEnergy.ie**, Biomass Fuel, http://www.woodenergy.ie/biomass_fuel/biomass3.asp, Acceso: 19 de Septiembre del 2006 (2006).
- Yang**, J., S. Kaliaguine, C. Roy., *Improved Quantitative Determination of Elastomers in Tire Rubber by Kinetic Simulation of DTG Curves*, Rubber Chemistry and Technology: 66 (2), 213-229 (1993).

- Yang**, J., P.A. Tanguy, C. Roy; *Heat transfer and kinetics Study of the vacuum pyrolysis of a large used tire particle*, Chemical Engineering Science: 50 (12), 1909-1922, (1995).
- Yang**, H., R. Yang, H. Chen, C. Zheng, D.H. Lee, D.T. Liang, *Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin*, Energy & Fuels: 20, 388-393 (2006).
- Yun**, C. H., Y.H. Park, C.R. Park, *Effects of pre-carbonization on porosity development of activated carbons from rice straw*, Carbon: 39, 559-567 (2001).
- Yin**, X. L., C.Z. Wu, S.P. Zheng, Y. Chen, *Design and operation of a CFB gasification and power generation system for rice husk*, Biomass and Bioenergy: 23, 181-187 (2002).
- Zheng**, J.-L., X.-F. Zhu, Q.-X. Guo, Q.-S. Zhu, *Thermal conversion of rice husks and sawdust to liquid fuel*, Waste Management (2005).
- Zugenmaier**, P., Prog. Polym. Sci.: 26, 1341-1417 (2001).

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Ing. Jennifer Iveth Compean Gallegos

Tesis de Maestría

OBTENCIÓN DE BIO-ACEITE MEDIANTE LA PIRÓLISIS DE LA CÁSCARA DE
ARROZ

Tesis para obtención del título de

Maestro en Ciencias con Orientación en **Procesos Sustentables**

Campo de Estudio

Pirólisis de Residuos Sólidos y Fuentes alternas de energía

Biografía

Nacida en México , D. F., el 7 de Marzo de 1981. Mexicana, Graduado de
Ingeniería Química en Marzo de 2003.

Estudios

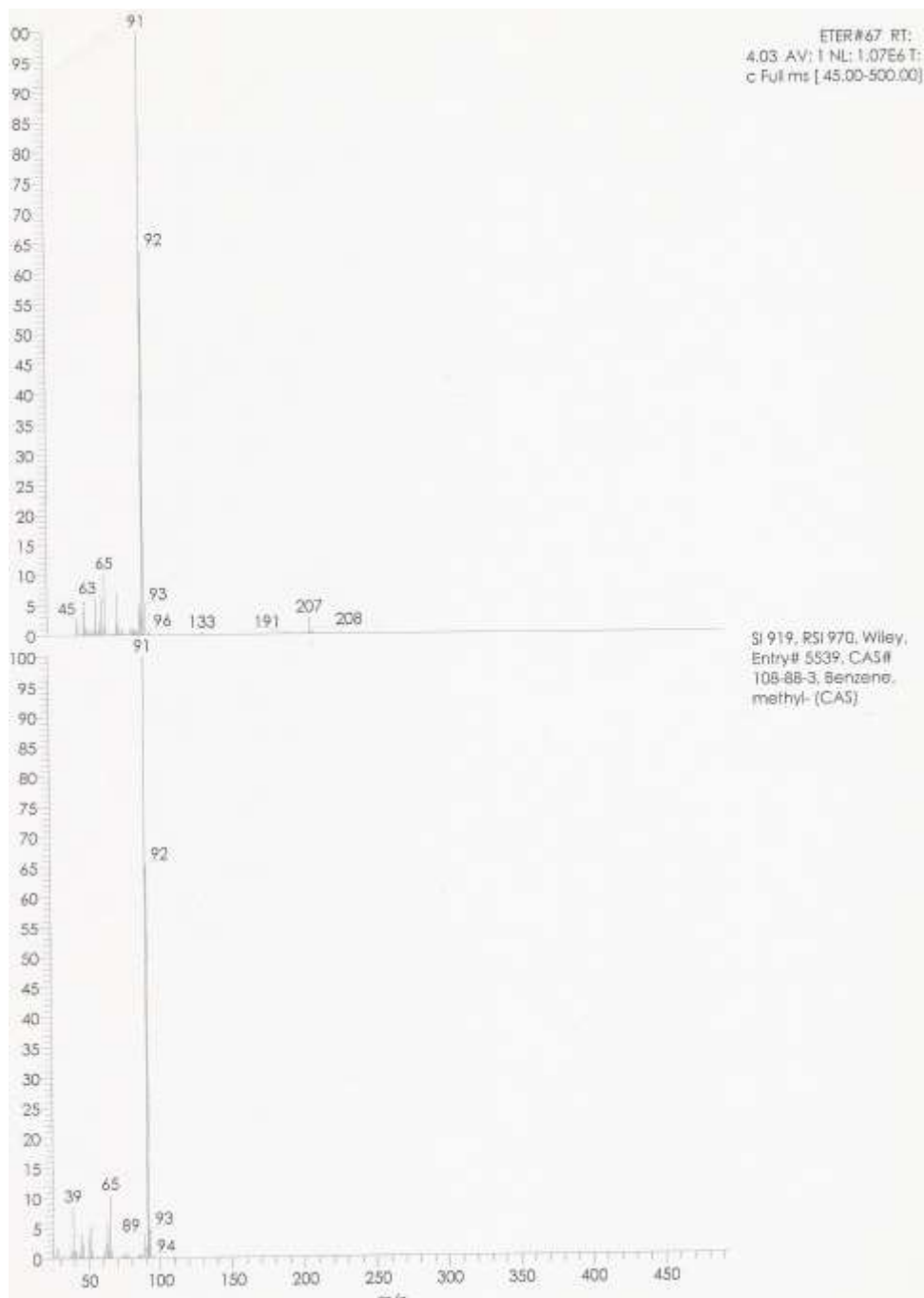
Licenciatura en Ingeniería Química en el Instituto Tecnológico de Ciudad
Madero.

APÉNDICES

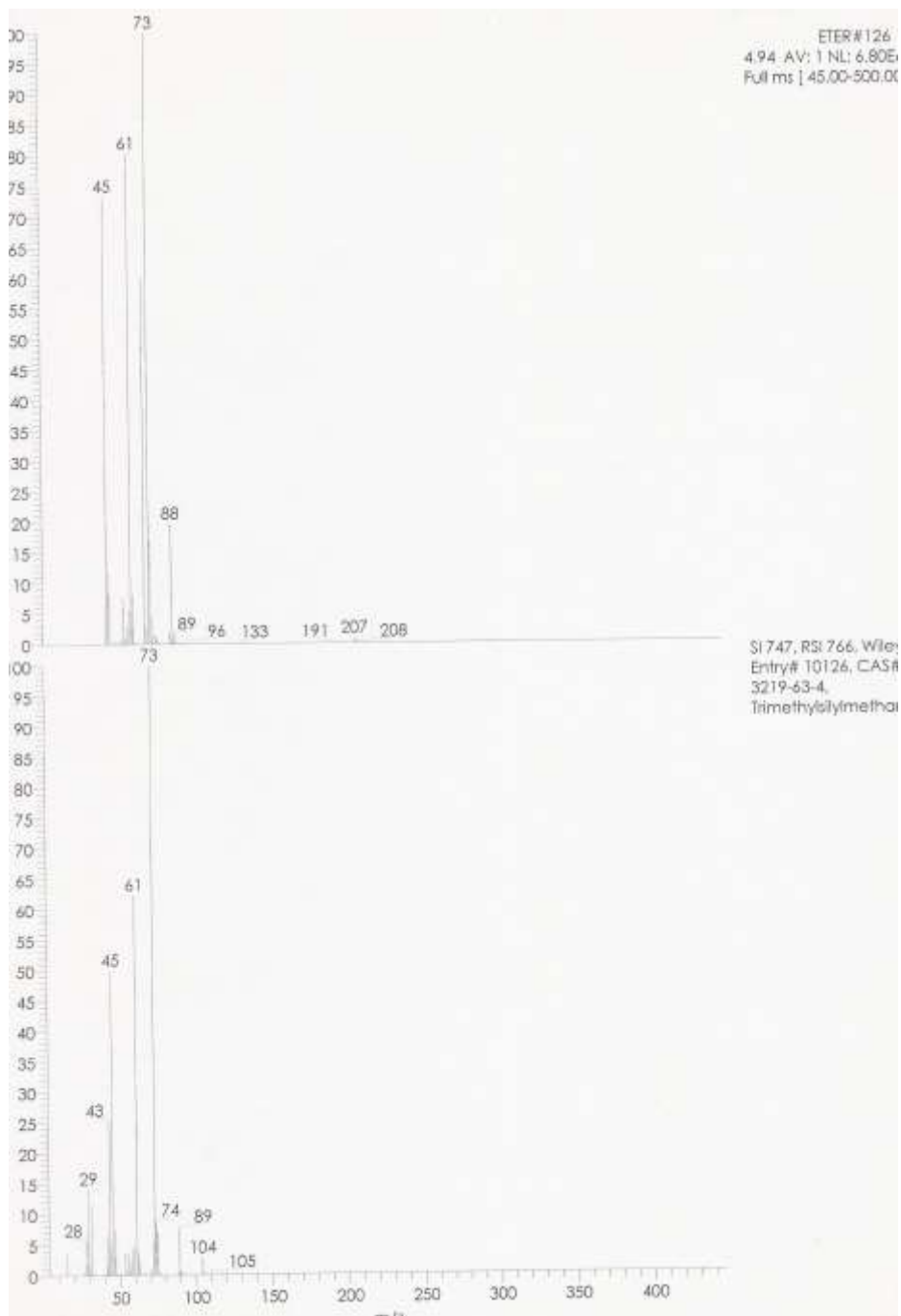
APÉNDICE A

CROMATOGRAMAS PARA LA DETERMINACIÓN DE COMPONENTES DE LA CÁSCARA E ARROZ, POR MEDIO DEL EQUIPO CROMATÓGRAFO GASES/MASA.

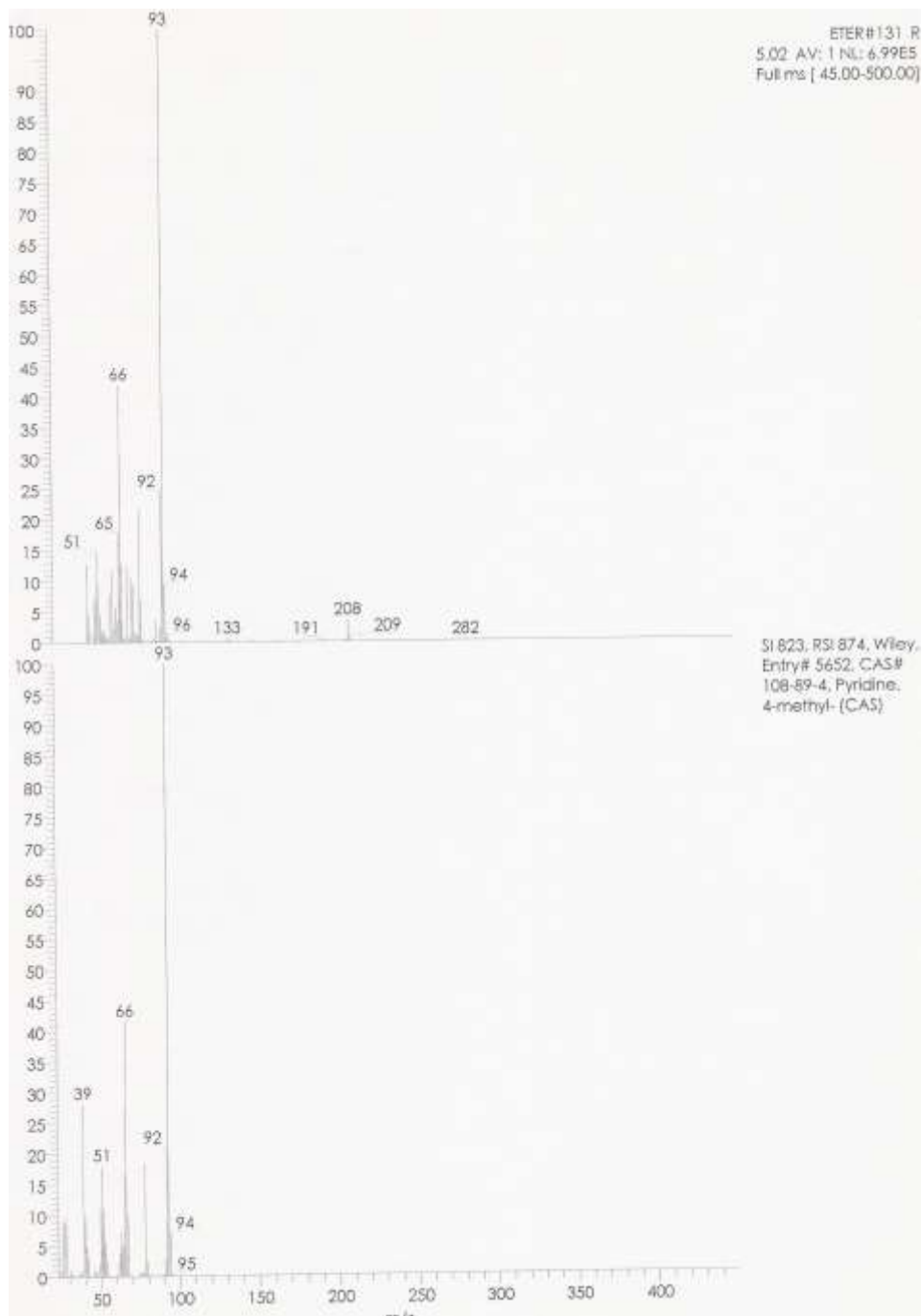
GC/MS: banda detectada a tiempo de 4.03. Compuesto identificado es el metil-, benceno.



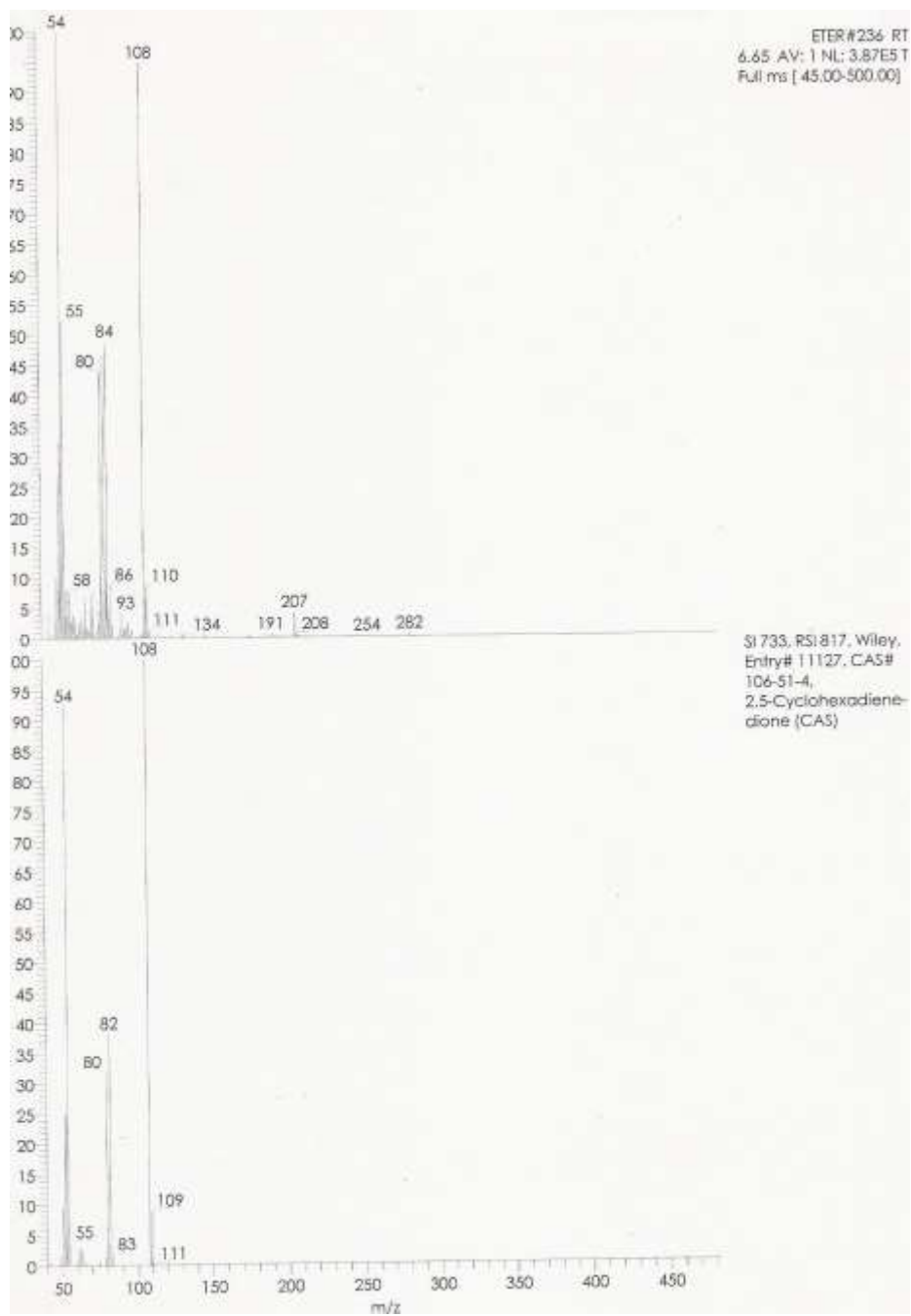
GC/MS: banda detectada a tiempo de 4.94. Compuesto identificado es el Trimetilsilmetanol.



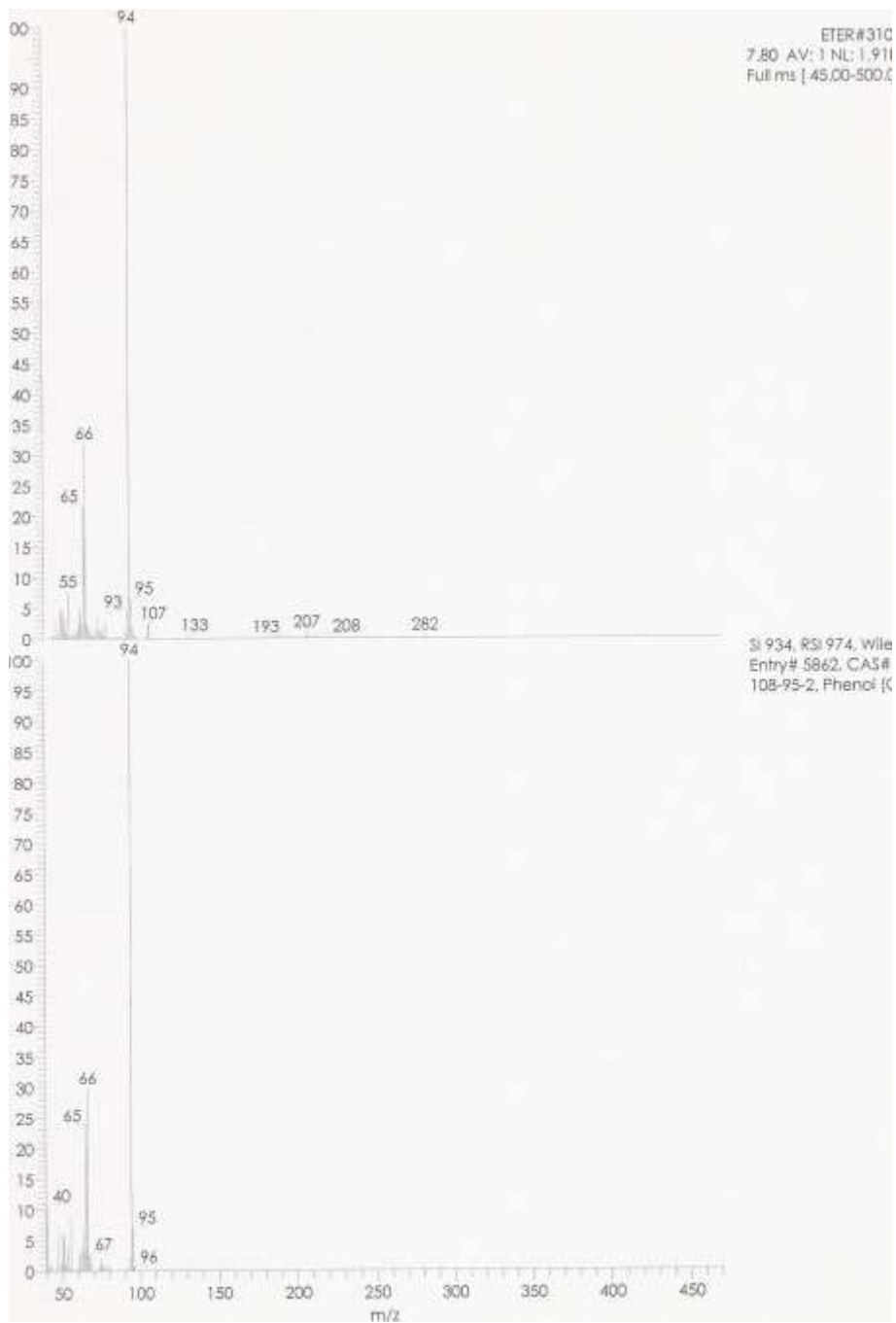
GC/MS: banda detectada a tiempo de 5.02. Compuesto identificado es el 4-metil-, piridina.



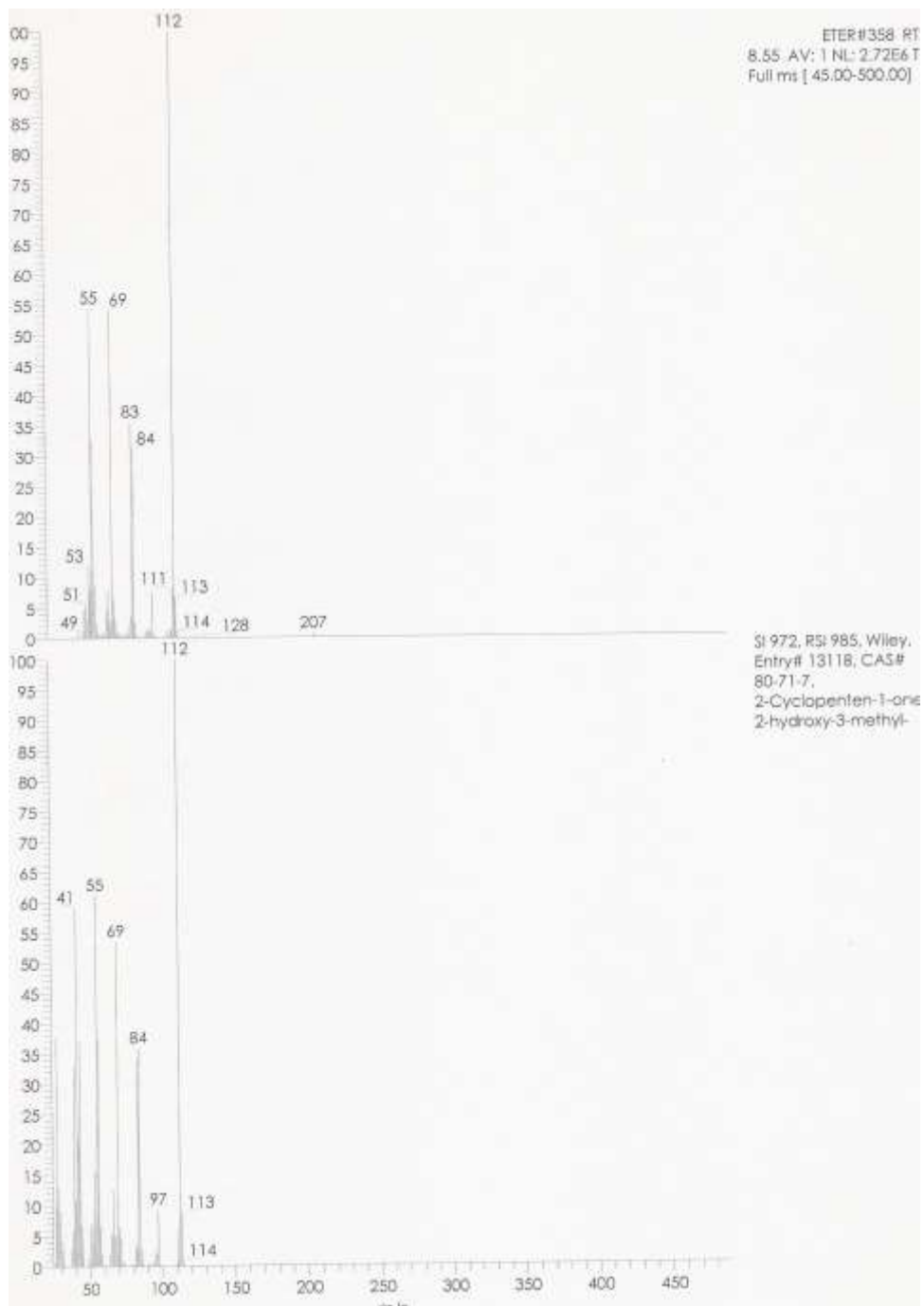
GC/MS: banda detectada a tiempo de 6.65. Compuesto identificado es el 1,4-diono, 2,5-ciclohexadieno.



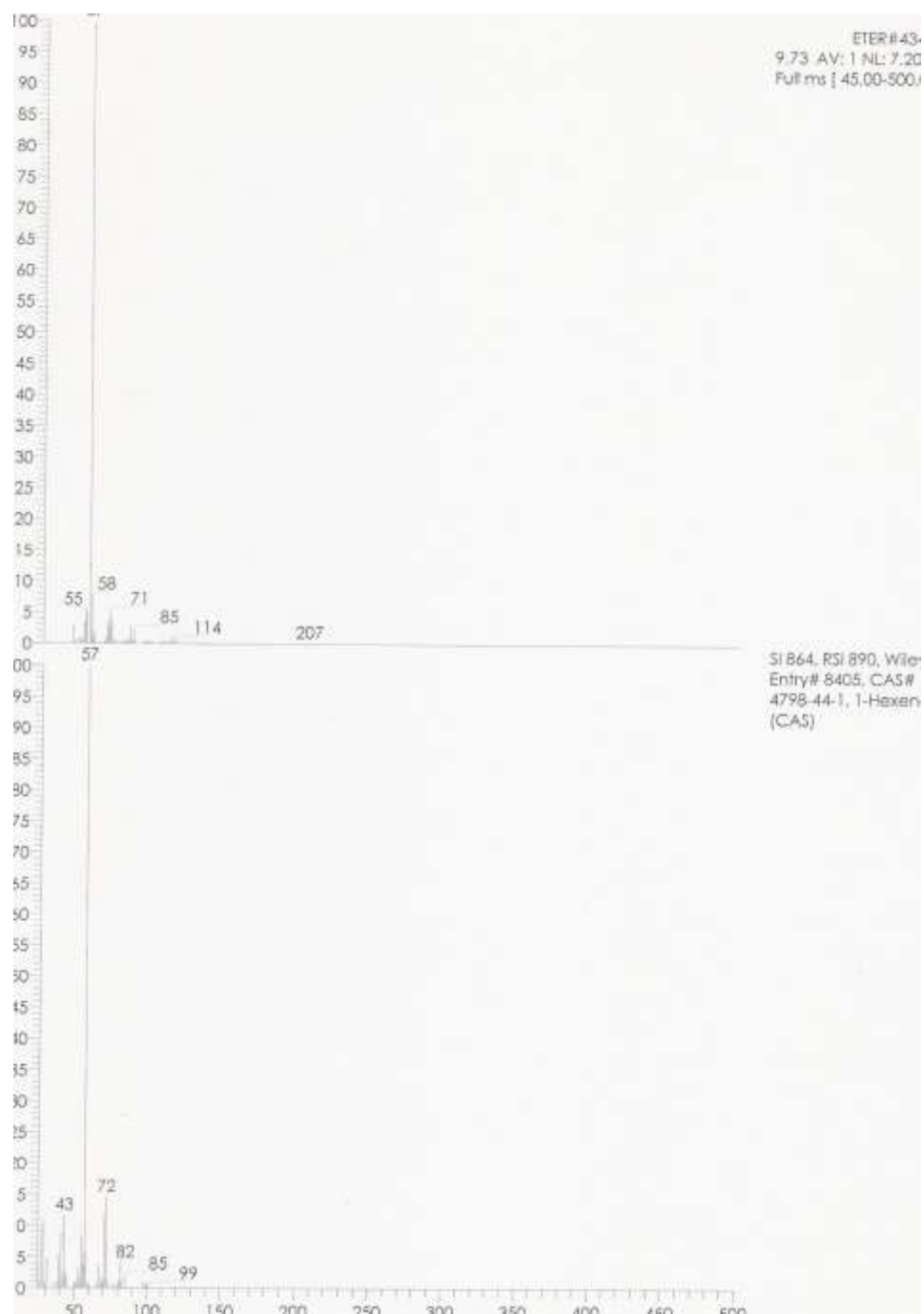
GC/MS: banda detectada a tiempo de 7.80. Compuesto identificado es el Fenol.



GC/MS: banda detectada a tiempo de 8.55. Compuesto identificado es el 2-hidroxi-3-metil, 2-ciclopenteno-1-unA.

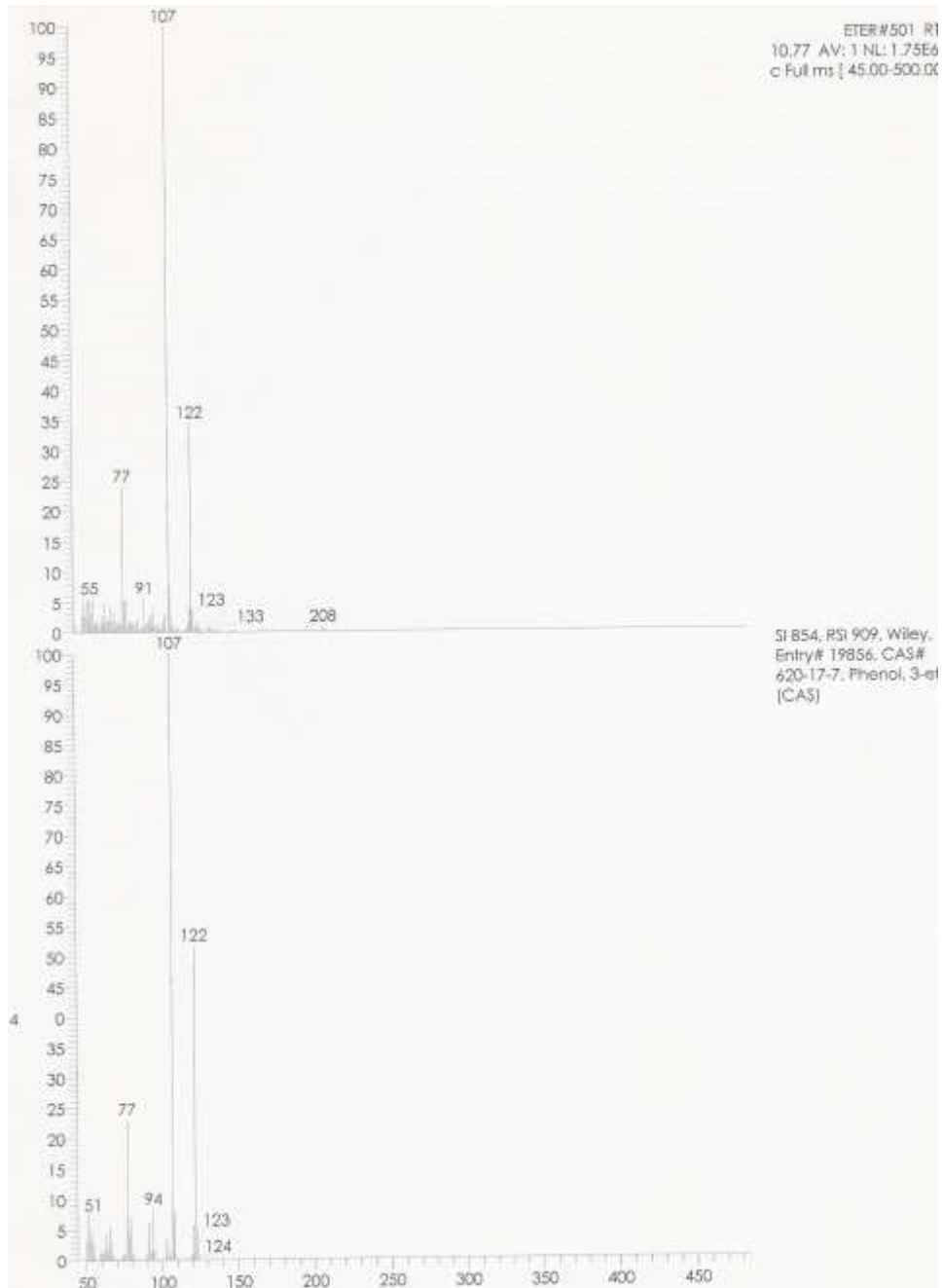


GC/MS: banda detectada a tiempo de 9.73. Compuesto identificado es el 1-hexen-3-ol.

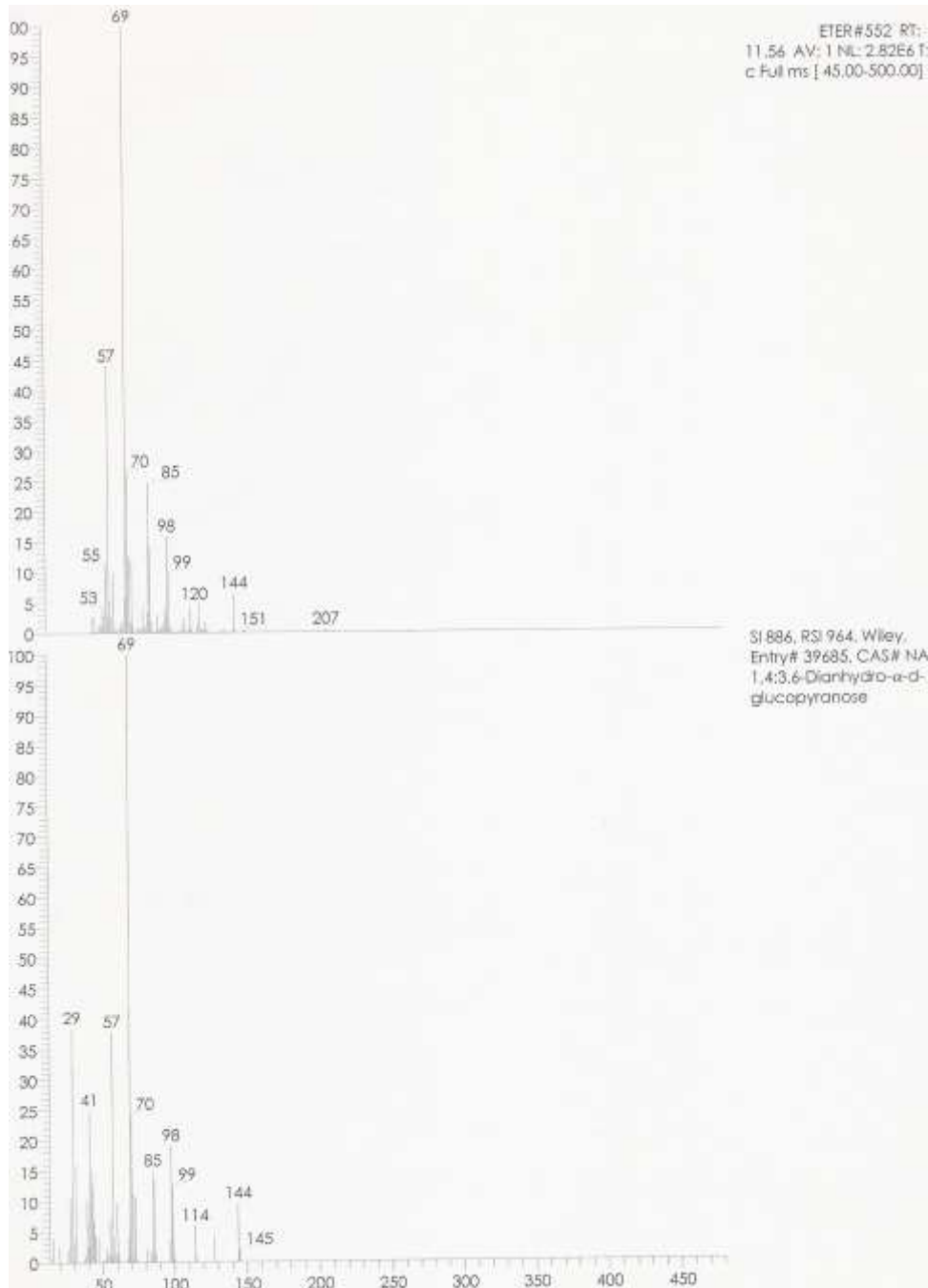


A7

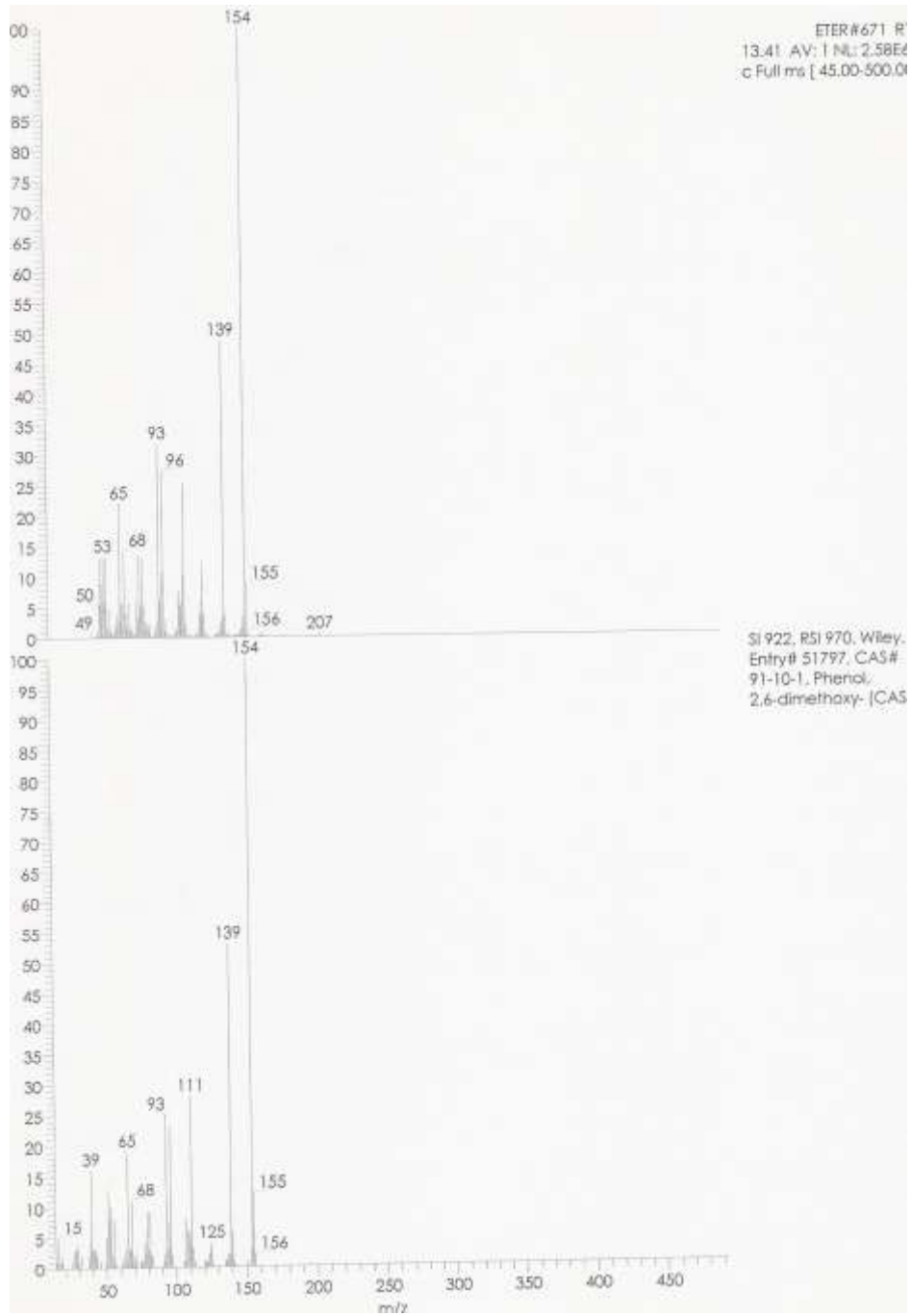
GC/MS: banda detectada a tiempo de 10.77. Compuesto identificado es el 3-etil, fenol.



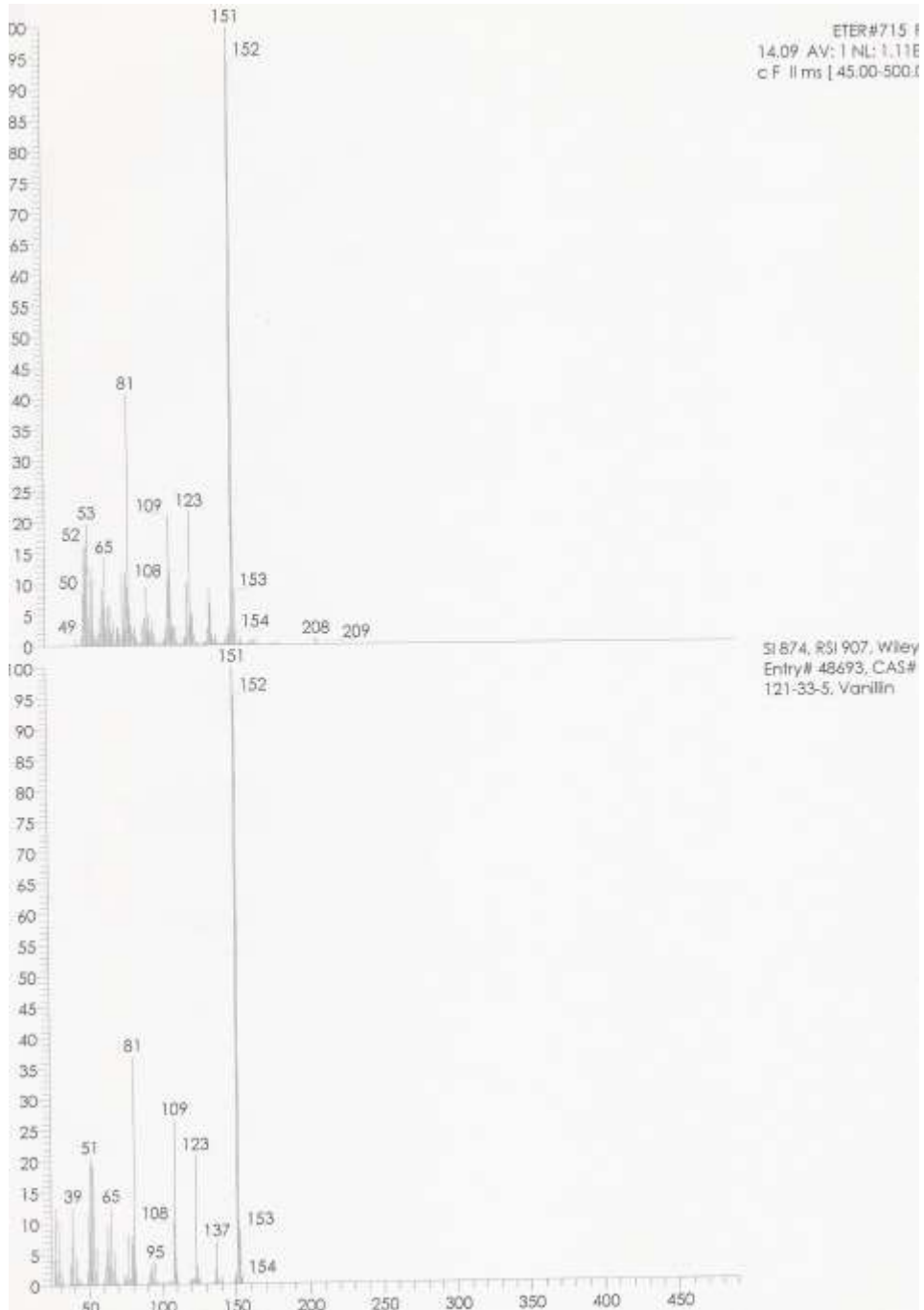
GC/MS: banda detectada a tiempo de 11.56. Compuesto identificado es el 6-dianhidro- α -D-glucopiranos.



GC/MS: banda detectada a tiempo de 13.41. Compuesto identificado es el 2,6-dimetoxi-, fenol.

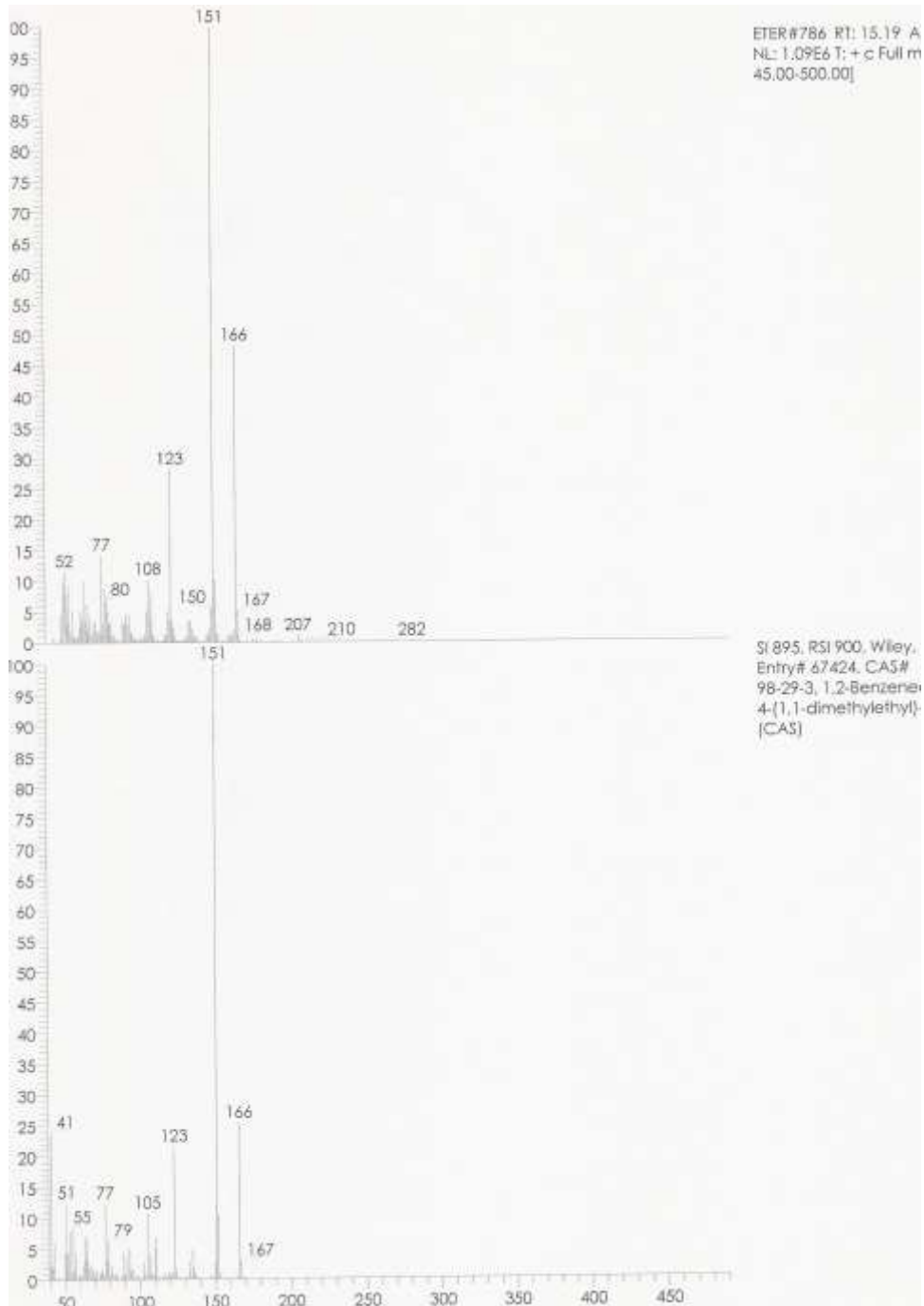


GC/MS: banda detectada a tiempo de 14.09. Compuesto identificado es vanillina.



A11

GC/MS: banda detectada a tiempo de 15.19. Compuesto identificado es el 4-(1,1-dimetiletil)-, 1,2-benzenodiol.



GC/MS: banda detectada a tiempo de 15.74. Compuesto identificado es el 1-metil-N-vanilil, (+)-s-2-penetantmine.

