

Revisión sistemática del estado del arte sobre las aplicaciones de biocarbones y bioaceites
producidos por pirólisis de residuos lignocelulósicos

Angie Paola Díaz Mesa y Julieth Natalia Díaz Quintero

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico.
Trabajo de investigación

Directora

Laura Johana Castellanos Suárez

Ingeniera Química. MSc.

Codirectora

Viviana Sánchez Torres

Ingeniera química, PhD.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

Tabla de contenido

Introducción	9
1. Objetivos.....	11
1.1. Objetivo general.....	11
1.2. Objetivos específicos	11
2. Marco conceptual	12
3. Metodología.....	15
3.1. Búsqueda y selección de documentos, y artículos científicos.	15
3.2. Recolección de información relacionada con el proceso de pirólisis	17
3.3. Identificación de información relacionada con los usos de los biocarbones y bioaceites	17
3.4. Identificación de información relacionada con los usos de los biocarbones y bioaceites a partir de residuos del cacao.	17
4. Resultados.....	18
4.1 Resultados de la búsqueda y selección de artículos.....	18
4.2 Proceso de producción para la obtención de biocarbones, bioaceites	20
4.2.1. Proceso de pirólisis	20
4.2.2. Variables que interfieren en el proceso de pirólisis.....	23
4.3 Productos obtenidos de la pirólisis de residuos lignocelulósicos y sus principales usos...31	
4.3.1. Usos de biocarbón y bioaceite obtenidos a partir de la pirólisis de residuos lignocelulósicos y su madurez tecnológica.	32
4.4 Usos del Cacao encontrados en la literatura	36
5. Conclusiones.....	39

BIOCARBONES Y BIOACEITES A PARTIR DE RESIDUOS
LIGNOCELULÓSICOS

3

6. Recomendaciones40

Referencias bibliográficas.....40

Lista de tablas

<i>Tabla 1 Residuos agroindustriales producidos en Colombia.....</i>	<i>13</i>
<i>Tabla 2 Tipos de pirólisis.</i>	<i>22</i>
<i>Tabla 3 Variables en el proceso de pirólisis</i>	<i>30</i>
<i>Tabla 4 Usos de biocarbones y bioaceites.....</i>	<i>35</i>

Lista de figuras

<i>Figura 1 Etapas metodológicas del trabajo de investigación.</i>	<i>15</i>
<i>Figura 2 Esquema del proceso de selección de los artículos científicos.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 3 Red bibliométrica.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 4 Diagrama proceso de pirólisis</i>	<i>23</i>

Lista de apéndices

<i>Apéndice 1 Madurez tecnológica medida en niveles</i>	<i>45</i>
<i>Apéndice 2 Ecuaciones de búsqueda</i>	<i>46</i>

Resumen

Título: Revisión sistemática del estado del arte sobre las aplicaciones de biocarbones y bioaceites producidos por pirólisis de residuos lignocelulósicos.

Autores: Angie Paola Diaz Mesa y Julieth Natalia Diaz Quintero.

Palabras Clave: pirólisis, usos biocarbón, usos bioaceite, pirólisis residuos lignocelulósicos.

Descripción:

El desarrollo agroindustrial promueve el crecimiento económico y tecnológico, pero trae consigo la generación de residuos que deben tratarse o de lo contrario, se convierten en una problemática ambiental, económica y logística para las organizaciones. En Colombia se generan residuos principalmente del sector agrícola debido a su alta actividad económica, por lo cual el cultivo de café, caña de azúcar, caña panelera, maíz, arroz, banano y palma de aceite generan residuos de aproximadamente 72 millones de toneladas por año que en la mayoría de los casos son incinerados o depositados en rellenos sanitarios (Peñaranda Gonzalez et al., 2017).

El presente trabajo es una revisión sistemática del estado del arte sobre la producción y aplicación de biocarbones y bioaceites por medio de pirólisis de residuos lignocelulósicos, especialmente aquellos derivados de la cadena de cacao. Se realizó una búsqueda y selección de información, principalmente de artículos científicos por medio de la base de datos Scopus. En el proceso, se seleccionaron parámetros como el título, el resumen y el contenido, abordándose una cantidad total de 49 artículos.

Se concluyó que la pirólisis es actualmente la tecnología más estudiada y con mayor aplicación en el aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos. Las variables de mayor influencia son la temperatura, el tipo de pirólisis, la biomasa y el tipo de reactor.

Finalmente se realizó una descripción de la pirólisis en residuos lignocelulósicos provenientes de la cadena de cacao, y se encontró que con una pirólisis lenta con temperaturas entre 400°C y 650°C de este residuo lignocelulósico se obtienen rendimientos para biocarbón de 31,1%, para bioaceite de 37,4% y para biogas de 31,5% en peso; los cuales pueden ser usados para generación de energía, enmienda del suelo y producción de biocarbón (Milian-Luperón et al., 2020). Se concluye que se requieren estudios posteriores que permitan identificar cómo afecta la cinética a las reacciones pirolíticas, el escalamiento y la proyección industrial de la conversión de estos residuos en productos de valor agregado.

Abstract

Title: Systematic review of the state of the art on the applications of biochars and bio-oils produced by pyrolysis of lignocellulosic residues.

Authors: Angie Paola Diaz Mesa and Julieth Natalia Diaz Quintero.

Keywords: pyrolysis, biochar uses, bio-oil uses, lignocellulosic waste pyrolysis.

Description:

Agroindustrial development promotes economic and technological growth, but it brings with it the generation of waste that must be treated or otherwise become an environmental, economic and logistical problem for organizations. In Colombia, waste is generated mainly from the agricultural sector due to its high economic activity, for which the cultivation of coffee, sugar cane, panela cane, corn, rice, bananas and oil palm generate waste of approximately 72 million tons per year. Which in most cases are incinerated or deposited in landfills (Peñaranda Gonzalez et al., 2017).

The present work is a systematic review of the state of the art on the production and application of biochar and bio-oils by means of pyrolysis of lignocellulosic residues, especially those derived from the cocoa chain. A search and selection of information was carried out, mainly scientific articles through the Scopus database. In the process, parameters such as title, abstract and content were selected, addressing a total number of 49 articles.

It was concluded that pyrolysis is currently the most studied technology and with the greatest application in the use of lignocellulosic residues. The most influential variables are temperature, type of pyrolysis, biomass and type of reactor.

Finally, a description of the pyrolysis in lignocellulosic residues from the cocoa chain was made, and it was found that with a slow pyrolysis with temperatures between 400 °C and 650 °C of this lignocellulosic residue, yields for biochar of 31.1% were obtained, for bio-oil 37.4% and for biogas 31.5% by weight; which can be used for power generation, soil amendment and biochar production (Milian-Luperón et al., 2020). It is concluded that further studies are required to identify how the kinetics affects the pyrolytic reactions, the scaling and the industrial projection of the conversion of these residues into value-added products.

Introducción

La biomasa lignocelulósica engloba todo el material orgánico de origen vegetal, y está compuesta principalmente por hemicelulosa, celulosa y lignina. La biomasa lignocelulósica puede clasificarse de diferentes formas, por ejemplo, biomasas a base de maderables o no maderables que incluyen residuos agrícolas, bagazo de caña de azúcar, gramíneas y fibra de algodón (Afanasjeva et al., 2017).

Se pueden usar varios procesos para convertir o transformar la biomasa lignocelulósica en algún producto. Dentro de estos procesos se encuentran la combustión, gasificación, pirólisis y licuefacción. Para el presente estudio, se ha seleccionado la pirólisis debido a que es un método de conversión termoquímica conveniente, y permite la obtención de productos en tres estados, sólido, líquido y gaseoso. Además, presenta ventajas a nivel ambiental de tal manera que ha sido clasificada como una solución segura para el tratamiento de residuos. Esta se define en términos químicos como un proceso de conversión termoquímica que convierte la biomasa en combustibles útiles (ácidos piroleñosos, gases y biocarbones) mediante calentamiento a temperaturas moderadamente altas (350-650 °C) y en ausencia de oxígeno (Urien Pinedo Directores et al., n.d.-a)

Los principales productos obtenidos a partir de la pirólisis de biomasa lignocelulósica son el biocarbón, el bioaceite y el biogás con características fisicoquímicas particulares como el contenido de carbono, materia volátil y cenizas, el área superficial, en el caso de biocarbones, entre otras. Estas dependen de la biomasa lignocelulósica utilizada para su producción y las condiciones del proceso de pirólisis principalmente.

Actualmente la producción de biocarbón y bioaceite juega un papel importante en la denominada economía circular ya que la materia prima para su producción es reciclada. Por esta razón la biomasa lignocelulósica es ampliamente usada y es objeto de estudio en muchos

países como es el caso de Colombia (Castro et al., 2021; Flórez Montes & Rojas González, 2019; Gallo-Corredor & Sarria-Villa, 2019; Muñoz-Muñoz et al., 2014).

Además, en las bases de datos se encontraron publicaciones y artículos científicos, que fueron filtrados a partir de algunos criterios, con el fin de seleccionar únicamente los que dentro de su contenido contaran con la información requerida para la revisión bibliográfica. Posteriormente, se planteó el desarrollo de cada uno de los objetivos identificando inicialmente el proceso de pirólisis, así como las variables más influyentes del mismo a continuación, se investigó acerca de los principales usos de los biocarbones y la madurez tecnológica de su proceso de obtención.

Para finalizar, el último objetivo está estrechamente relacionado con los residuos agroindustriales del cacao; el cacao es una fruta tropical proveniente del árbol del cacao, un componente básico del chocolate y un producto agrícola representativo de la región santandereana (Sánchez et al., 2019). Para la elaboración del chocolate son utilizadas únicamente los granos del fruto, obteniendo como residuos la cascarilla y la cacota o cáscara de la mazorca, la cual corresponde a la cáscara exterior. Estos dos residuos pueden ser aprovechados mediante su transformación o uso directo. Además, esta temática hace parte de las líneas de investigación y estudios realizados en el grupo de investigación en Ciencia y Tecnología de Alimentos (CICTA) de la Universidad Industrial de Santander (UIS), y en el grupo de investigación y desarrollo del cacao y la chocolatería (CHOCADIG) perteneciente al centro de atención del sector agropecuario (SENA), enmarcadas en el aprovechamiento integral de productos, subproductos y residuos agroindustriales.

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Revisar sistemáticamente el estado del arte acerca de los residuos lignocelulósicos que han sido empleados para producir biocarbones y bioaceites, y sus respectivas condiciones de pirólisis.

1.2. Objetivos específicos

1. Identificar el proceso de producción realizado para la obtención de biocarbones y bioaceites y las variables que lo afectan.

2. Determinar los usos que se encuentran en la literatura para biocarbones y bioaceites generados a partir de residuos lignocelulósicos y su nivel de madurez tecnológica.

3. Proponer usos para el biocarbón y/o bioaceites obtenidos a partir de la cascarilla y cacota del cacao.

2. Marco conceptual

Los residuos lignocelulósicos son todos aquellos residuos provenientes de actividades forestales y agrícolas como residuos de madera, maíz, café, cacao, entre otros. Presentan un elevado contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina (Giovanni & Ortiz, 2011). La hemicelulosa es un heteropolisacárido de alta masa molecular, que se compone de azúcares de hexosa como la glucosa, manosa y galactosa, también de pentosas como arabinosa y xilosa, así como de ácidos urónicos y desoxihexosa, es ramificado y amorfo y presenta cadenas más cortas comparadas con la celulosa (Cristina da Silva et al., 2013). Los niveles en los que se encuentra pueden variar de una biomasa a otra. Así mismo, este compuesto hace parte de la pared celular y su función es servir de intermediaria entre la lignina y la celulosa, aunque no tienen enlaces entre sí, sino que su adhesión se da por medio de puentes de hidrógeno (Desiree et al., 2015).

Por otro lado, la celulosa es un polímero lineal de alto peso molecular que presenta en su estructura a la β -glucosa y, al igual que la hemicelulosa, forma parte de las paredes celulares. Aunque cada anillo de glucosa presenta tres grupos hidroxilo, la celulosa es insoluble en agua y gran parte de compuestos orgánicos (Desiree et al., 2015).

Finalmente, la lignina es un polímero aromático ramificado que contiene diversos grupos funcionales. Está compuesto por un anillo de benceno con un átomo de oxígeno y presenta carbonilos o enlaces dobles conjugados con el anillo de benceno. Es insoluble en ácido pero soluble en álcalis fuerte. Se obtiene por medio de una extracción sólido-líquido de los residuos lignocelulósicos (Desiree et al., 2015).

Colombia es conocido por ser un país agrícola, pero esto además de ser una ventaja, también representa un reto en cuanto al aprovechamiento de los residuos agroindustriales que se generan. En la Tabla 1 se pueden ver algunos ejemplos de los residuos producidos en el país.

Tabla 1 Residuos agroindustriales producidos en Colombia.

Cultivo	Cantidad de residuos
Cacao	En el año 2020 se produjeron aproximadamente 569.000 toneladas de cáscara de cacao a nivel nacional, y se proyectó un aumento de 3,5% para los próximos 4 años (Vanegas Verano et al., 2021).
Café	El país produce cerca de 784.000 toneladas de residuos durante la producción de café.
Tamo o cascarilla de arroz	En el país la industria arrocerera produce anualmente 400.000 toneladas de cascarilla de arroz (Cruz Ramirez et al., 2017).
Caña de azúcar	En la cosecha de caña de azúcar se generan residuos lignocelulósicos que corresponden al 25% de la caña limpia (Peñaranda Gonzalez et al., 2017), que calculados con la producción total de caña para el año 2020 (Asocaña, 2020), corresponden a 6'075.000 toneladas.

Una de las alternativas para tratar estos residuos lignocelulósicos es la pirólisis, proceso termoquímico que ocurre en ausencia de oxígeno. El proceso de pirólisis tiene tres etapas: la dosificación y alimentación de la materia prima, la transformación de la masa orgánica y, finalmente, la obtención y separación de los productos (Klug, 2012).

La pirólisis es una técnica que ha sido ampliamente estudiada. Se conocen diversos tipos, entre ellos pirólisis lenta, rápida, flash o gasificación, y cada una tiene sus propios parámetros como temperatura y rendimiento del bioproducto obtenido. Hoy en día se están estudiando otros tipos como pirólisis con microondas (Borges, Du, et al., 2014) o pirólisis con aprovechamiento de energía solar (Weldekidan et al., 2018).

De ella se pueden obtener los siguientes bioproductos:

Biocarbones: (BIOCHAR) es un material sólido rico en carbono, obtenido mediante un proceso de descomposición térmica de biomasa que por lo general se lleva a cabo entre un

rango de temperaturas que oscila entre los 400 °C y 600 °C (Gómez et al., 2016). Generalmente es usado como mejorador de suelos.

Bioaceite: es la fracción líquida del proceso de pirólisis. Es una mezcla compleja de hidrocarburos alifáticos oxigenados y compuestos aromáticos. Puede obtenerse del enfriamiento y condensación de los gases producidos durante la pirólisis. Este aceite puede ser refinado para la producción de electricidad y combustibles (Urien Pinedo Directores et al., n.d.-b).

Biogas: hace referencia al gas no condensable, debido a su alto contenido en hidrógeno y metano, producido durante la pirólisis. Puede ser usado como fuente de energía eléctrica (Urien Pinedo Directores et al., n.d.-b).

Por otro lado, para el presente proyecto, es importante conocer la madurez tecnológica en la cual se encuentran los estudios encontrados. La madurez tecnológica TRL por sus siglas en inglés (Technology Readiness Level) es el estado en el que se encuentran las actividades asociadas a la investigación, desarrollo e innovación en cierto proyecto o área del conocimiento (departamento administrativo de ciencia, tecnología e innovación-colciencias-, 2016).

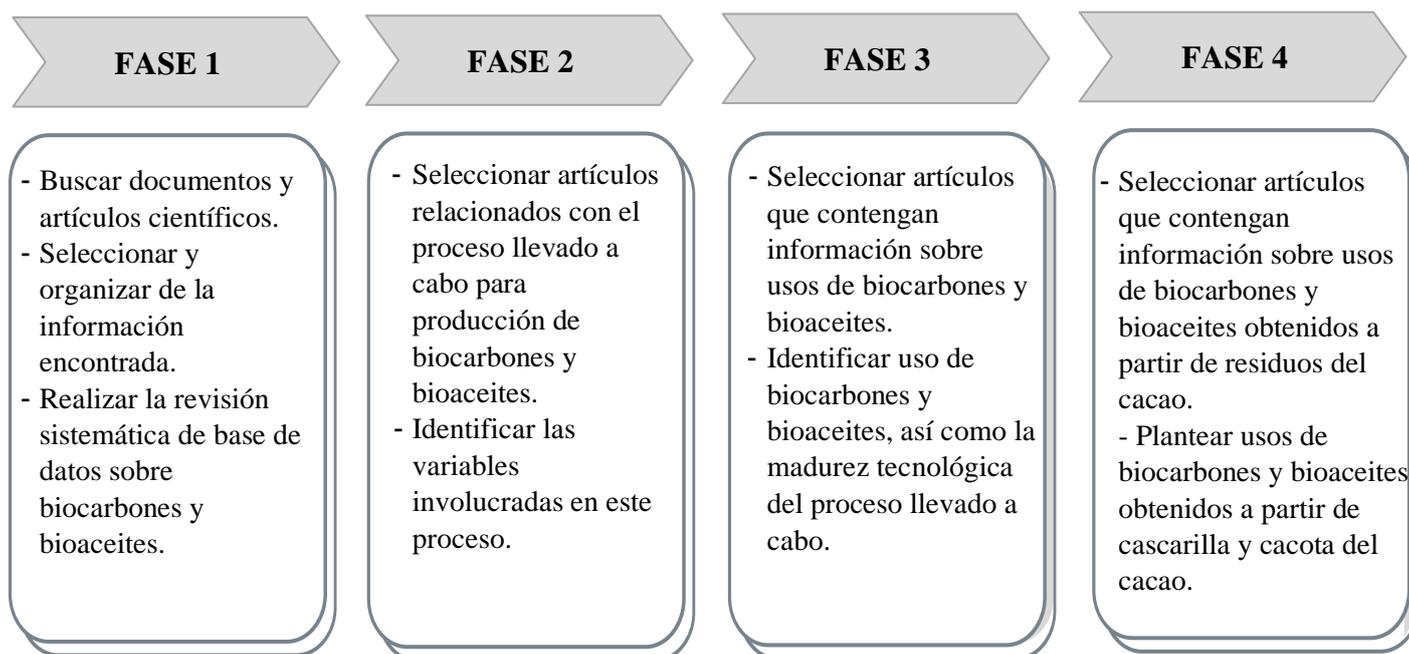
La madurez tecnológica se mide en grados o niveles que se dividen de acuerdo con el apéndice 1.

Dentro de la revisión bibliográfica se encontraron investigaciones sobre la pirólisis lenta de residuos lignocelulósicos del cacao, caracterizaciones y rendimientos de los bioproductos obtenidos, así como los beneficios de la conversión de esta biomasa en productos de valor agregado que van desde mantener un entorno limpio hasta la reducción de gases de efecto invernadero y la generación de ingresos extras a los agricultores (Milian-Luperón et al., 2020; Montoya Torres, 2019).

3. Metodología

El desarrollo de la presente investigación se realizó teniendo en cuenta cuatro etapas generales en las cuales se agrupan algunas actividades que se especifican posteriormente. En la Figura 1 se encuentran resumidas.

Figura 1 Etapas metodológicas del trabajo de investigación.



3.1. Búsqueda y selección de documentos, y artículos científicos.

La búsqueda de documentos se realizó en las bases de datos Scopus, esta etapa de la investigación se llevó a cabo en idioma inglés para obtener más información debido a que es el idioma en el que se realizan más publicaciones del tipo artículo científico. En esta etapa se estableció un rango en el año de publicación que abarcó los artículos publicados entre los años 2010 y 2021, esta parte se realizó utilizando las herramientas de búsqueda y filtración que proporciona la página de la base de datos. La búsqueda en esta base de datos se realizó con

ayuda de las ecuaciones de búsqueda, las cuales se establecieron por medio de algunas palabras claves como: “uses biochar”, “uses bio-oil”, “pyrolysis”, “lignocellulosic waste”, “pyrolysis conditions”, “biochar applications”, “bio-oil applications”, “cocoa biochar”, “cocoa bio-oil” además de los operadores booleanos (“AND” y “OR”). Se realizó una tabla que contiene todas las ecuaciones de búsqueda utilizadas para esta investigación; se encuentra en el apéndice 2.

Se obtuvieron en total 116 resultados netos, estos fueron compilados y posteriormente fueron sometidos a algunos filtros de selección los cuales tienen como objetivo identificar cuáles de estos artículos aportan al cumplimiento de los objetivos de la revisión bibliográfica. Para llevar a cabo el proceso de filtración de los resultados fueron establecidos algunos criterios de selección que se especifican a continuación:

- **Filtrado por título:** En este primer filtro se seleccionaron los artículos relacionados con la temática, así como se descartaron los que no tuvieran relación alguna con los temas de interés de la revisión bibliográfica. Este filtro se llevó a cabo usando las herramientas de la base de datos Scopus y, además, de manera manual leyendo y traduciendo los títulos de cada artículo.

- **Filtrado por resumen:** En este filtro se realizó la lectura del resumen de cada uno de los artículos y finalmente se seleccionaron aquellos que estuvieran relacionados con el uso de biocarbones o bioaceites por medio de pirólisis de residuos lignocelulósicos y, además, en su contenido presentaran características de su proceso de producción. Se tuvo en cuenta un parámetro adicional que hacía referencia a la cantidad de citas o referencias con las que contaba cada artículo.

Como gestor bibliográfico se seleccionó Mendeley, en el que se guardó la información bibliográfica de los documentos.

En la parte final de la primera fase, se dispuso a la lectura completa de los artículos científicos seleccionados para extraer de estos la información necesaria para dar respuesta a los objetivos planteados.

3.2. Recolección de información relacionada con el proceso de pirólisis

Al iniciar esta fase la totalidad de los artículos seleccionados habían sido revisados y clasificados. A partir de esta información se planteó inicialmente dar una introducción de la temática por medio de definiciones y diagramas que permitieron entender el fundamento del proceso de pirólisis, así como la clasificación de este. Posteriormente se resumieron las variables involucradas en este proceso y fueron descritas individualmente.

3.3. Identificación de información relacionada con los usos de los biocarbones y bioaceites

Para esta fase se planteó mostrar la información encontrada en los artículos seleccionados acerca de los posibles y más frecuentes usos dados para biocarbones y bioaceites, además de la madurez tecnológica con la que fue llevado a cabo el proceso.

3.4. Identificación de información relacionada con los usos de los biocarbones y bioaceites a partir de residuos del cacao.

Esta fase se realizó con el propósito de identificar posibles usos de biocarbones y bioaceites obtenidos a partir de los residuos de cacao, más específicamente de la cascarilla y la cacota de cacao. Estos usos fueron propuestos a partir de información encontrada en los artículos previamente seleccionados y revisados.

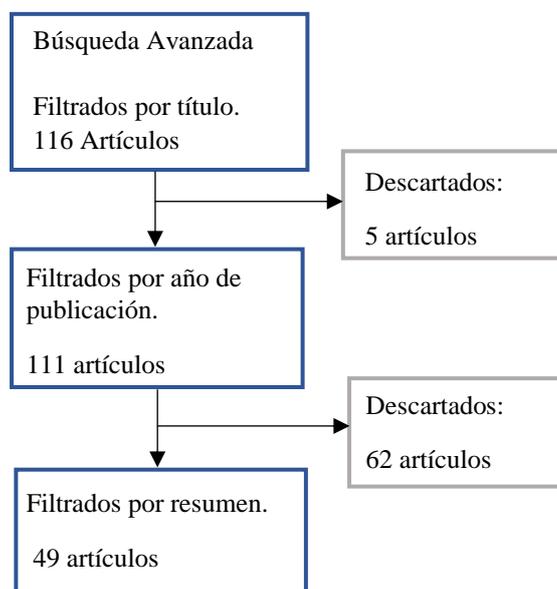
4. Resultados

4.1 Resultados de la búsqueda y selección de artículos

Inicialmente se plantearon las ecuaciones de búsqueda con las palabras claves y los operadores booleanos que se definieron anteriormente, estas ecuaciones, se colocaron en la base de datos Scopus.

A partir de la búsqueda de artículos realizada en la base de datos y con ayuda de las cuatro ecuaciones de búsqueda se obtuvieron un total de 116 documentos, de los cuales se analizaron algunos factores como el título, el resumen y el contenido. Estos filtros, los cuales se especifican en la Figura 2 se utilizaron para descartar aquellos artículos que no aportaban información relevante que pudiera permitir llegar al cumplimiento de los objetivos propuestos. Finalmente, después de aplicar los filtros se seleccionaron 49 artículos para su revisión y posterior clasificación.

Figura 2 Esquema del proceso de selección de los artículos científicos.



Los artículos seleccionados fueron leídos y por medio de una tabla elaborada en el programa Excel se logró extraer información relevante de cada documento como la materia prima utilizada en cada reporte, como se llevó a cabo el proceso de pirólisis y las variables involucradas, así como los usos propuestos para los productos obtenidos de cada proceso.

Adicionalmente se realizó una red bibliométrica con ayuda de la herramienta de software VOSviewer, esta red se construyó con el fin de establecer las tendencias de investigación más relevantes relacionadas con la temática de pirólisis de residuos lignocelulósicos, así como los años en que más se han reportado investigaciones de este tipo. La red bibliométrica se construyó a partir de palabras claves encontradas en los artículos seleccionados, aclarando que se escogieron las palabras que tuvieran un mínimo de 7 concurrencias dentro de estos artículos científicos obteniendo un total de 42 palabras clave, como se puede observar en la Figura 3. Por otra parte, la escala de años, ubicada en la parte inferior derecha de la figura, hace referencia a los años de estudio donde estas palabras claves presentaron mayor repeticiones, de lo cual se puede inferir que del año 2015 al 2020 se realizó un mayor número de investigaciones que incluía estas palabras. A partir de este análisis de datos se concluye que en lo últimos 5 años el tema estudiado ha tenido un auge representativo de estudio en investigaciones y publicaciones. El tamaño de la circunferencia que se encuentra en la red representa la cantidad de citaciones de la palabra en las investigaciones, destacando temas como la pirólisis, biomasa, biocarbones, bioaceites y biogas.

Figura 3 Red bibliométrica.

gas de síntesis. Este tipo de pirólisis es la más usada cuando se desea obtener como producto principal al biocarbón (Laird et al., 2009).

2. **Pirólisis rápida:** el material se calienta rápidamente a temperaturas mayores o iguales a 650 °C y se obtienen rendimientos en masa aproximados de 50% a 70% de bioaceite, 10% a 30% de biocarbón y 15% a 20% de gas de síntesis (Laird et al., 2009). Este proceso es el utilizado para la producción de bioaceites debido a que se condensa la fracción líquida antes de que se lleven a cabo las reacciones de craqueo de los compuestos de alto peso molecular que pasan a formar parte de los gases no condensables (Urien Pinedo Directores et al., n.d.-b).

3. **Pirólisis flash o gasificación:** en este caso los tiempos de residencia son muy cortos pero las temperaturas son cercanas o superiores a 1000 °C. Esto ocasiona un mayor rendimiento de productos gaseosos (Urien Pinedo Directores et al., n.d.-b).

4. **Otros tipos:** recientemente se ha investigado sobre un tipo de pirólisis asistida por microondas usando absorbentes, como el carburo de silicio (SiC), con el fin de mejorar la velocidad de calentamiento. En este concepto, la biomasa se calienta debido a la irradiación de microondas y a su vez, a la conducción debido a la temperatura alcanzada por los absorbentes (490 °C a 590 °C), obteniendo rendimientos de hasta el 65% de bioaceite (Borges, Du, et al., 2014). Dentro de sus principales ventajas se encuentra un calentamiento rápido, es más limpia y fácil de controlar, se puede usar fácilmente en aplicaciones pequeñas en el sitio de recolección de la biomasa disminuyendo el costo de transporte, se genera calor dentro del material lo que permite que el reactor presente menores temperaturas de trabajo (Garcia-Nunez et al., 2017). Pero también presenta desventajas como la disposición limitada de información sobre las propiedades relevantes de microondas de los materiales lignocelulósicos, el calentamiento desigual que puede desencadenar en menor calidad en el producto, la alta demanda de electricidad y los riesgos

eléctricos que precisan de una contención con jaula de Faraday, la presencia de metales que pueden generar arcos eléctricos que dañen el equipo y el alto costo del mismo (García-Núñez et al., 2017).

En la tabla 2 se presenta un resumen de los tipos de pirólisis encontrados en la literatura.

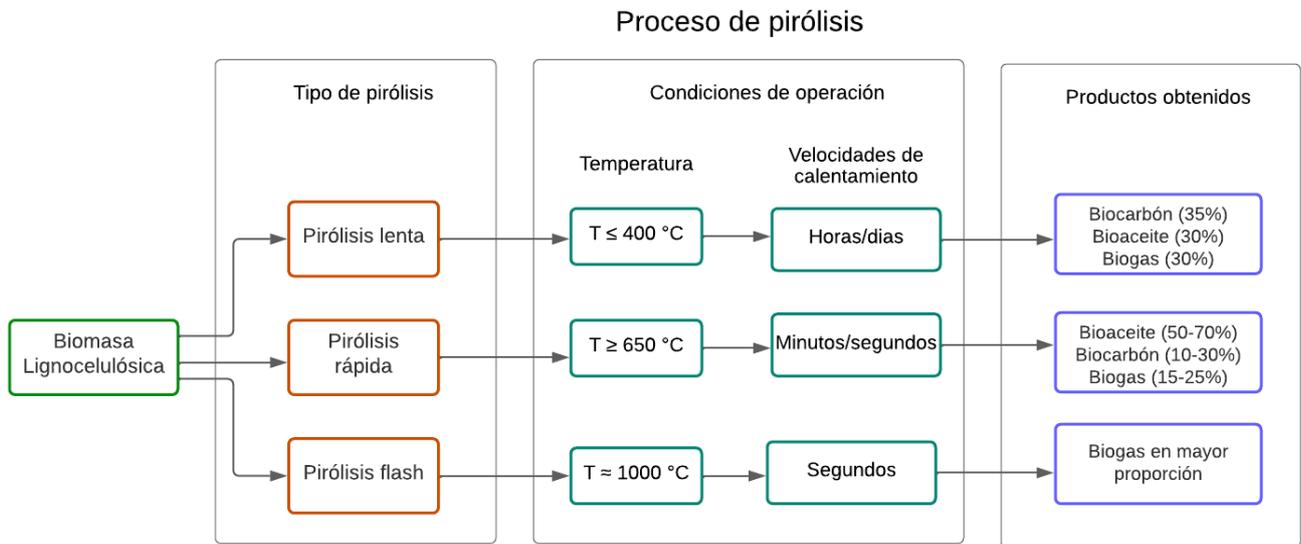
Tabla 2 Tipos de pirólisis.

Tipo de Pirólisis	Temperatura [°C]	Velocidad de calentamiento	Bioproducto
Pirólisis lenta	$T \leq 400$	Lenta (horas o días)	Mayoritariamente biocarbón (35%), bioaceite (30%) y biogas (30%) como subproductos.
Pirólisis rápida	$T \geq 650$	Rápida (minutos)	Mayoritariamente bioaceite (50 a 70%), biocarbón (10 a 30%) y biogas (15 a 25%) como subproductos.
Pirólisis flash	$T \approx 1000$	Tiempos de residencia cortos (segundos)	Mayoritariamente biogas.

También se han realizado investigaciones para el uso de energía solar en pirólisis mediante colectores solares que pueden alcanzar temperaturas de funcionamiento de hasta 1050 °C en un reactor de acero inoxidable recubierto de hollín de carbono o colectores cilíndricos parabólicos que alcanzan temperaturas de hasta 300 °C favoreciendo de esta manera la cantidad de energía externa que requiere el proceso (Weldekidan et al., 2018).

En términos generales, el proceso de pirólisis puede representarse como se observa en la Figura 4.

Figura 4 Diagrama proceso de pirólisis



4.2.2. Variables que interfieren en el proceso de pirólisis

El proceso de pirólisis puede verse afectado por distintas variables, desde el tipo de biomasa usado en el proceso hasta la temperatura, el tamaño de partícula e incluso el uso que se le quiera otorgar al producto obtenido.

Es importante mencionar que se han estudiado gran cantidad de residuos lignocelulósicos que pueden ser aprovechados por medio de esta tecnología. Principalmente biomasa leñosas (distintos tipos de madera), biomasa herbácea (Gholizadeh et al., 2019), cáscara de arroz (Park et al., 2014), algas (Borges, Xie, et al., 2014) y otras como bambú (Hernandez-Mena et al., 2014), cáscara de coco (Gholizadeh et al., 2019), cáscara de aceitunas (el Hanandeh, 2013), arenas para pollos (Weldekidan et al., 2018), rastrojos de maíz (Borges, Du, et al., 2014), cascarilla de café y cacao (Milian-Luperón et al., 2020). Además, se ha intentado establecer una relación de la cantidad de celulosa, hemicelulosa, lignina y demás componentes presentes en las materias primas con el rendimiento de los bioproductos

obtenidos, pero debido a que la variedad de biomásas estudiada es amplia, aún hay relaciones que requieren de estudios más detallados para establecer una correlación clara.

Atmósfera

Para que el proceso de pirólisis se lleva a cabo de manera efectiva, se debe garantizar una atmósfera libre de oxígeno sino se podría llegar a incinerar la biomasa de forma indeseada. Para ello la construcción del reactor es importante, al igual que el uso de gases inertes. En algunos casos se utiliza nitrógeno (N_2) gaseoso y se fija la temperatura del reactor entre 1,1 y 1,2 bares, de forma que la presión del sistema sea levemente superior a la atmosférica y de esta forma se garantice la ausencia de oxígeno (Klug, 2012).

En otro estudio se utilizó dióxido de carbono (CO_2) como gas inerte debido a que los autores encontraron que, al usar este gas, se aumentaban las reacciones de craqueo de los compuestos volátiles, logrando así un mayor rendimiento de bioaceite. Allí pirolizaron 300gr de pino patula y usaron un flujo de 38,32 ml/min (Castro Jiménez, 2018).

También pueden usarse otros gases como helio (He) y argón (Ar) (Urien Pinedo et al., 2013).

Pretratamiento

Una etapa importante en todo proceso es sin duda el pretratamiento que se debe hacer a la materia prima para adecuarla a los requerimientos del mismo. Para el caso de la pirólisis, si lo que se busca es favorecer la producción de biocarbón, se recomienda usar un tamaño regular, en el orden de 1 a 5 centímetros (Baray Gerrero, 2016), para la biomasa. Pero si lo que se desea es favorecer la producción de bioaceite, se recomienda reducir la humedad en la biomasa, hasta aproximadamente el 10%, de esta forma se garantiza un bioaceite con menor fase acuosa,

y reducir el tamaño de partícula hasta el orden de milímetros (2-3mm) o incluso polvo, de esta forma se facilita la difusión térmica dentro de las partículas (Escalante Rebolledo et al., 2016) (Garcia-Nunez et al., 2017).

Efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el biocarbón

La temperatura junto a la duración del calentamiento o el intervalo de calentamiento y su intensidad afectan la velocidad y secuencia de las reacciones pirolíticas y, por ende, la composición de los productos resultantes (Escalante Rebolledo et al., 2016).

Cuando la pirólisis se realiza a temperaturas inferiores a 400 °C, es una tecnología ideal para producir biocarbón; esta implica descomposición térmica en una atmósfera inerte a una velocidad de calentamiento lenta, es decir, entre 5 °C/min y 10 °C/min (Lee et al., 2013) lo que conlleva a tiempos de residencia elevados, es decir, horas o incluso días.

Lee y colaboradores trabajaron con una hierba nativa del noreste de Asia denominada “*Geodae-Uksae 1*” donde encontraron que el rendimiento del biocarbón comienza a disminuir a temperaturas superiores a 400 °C, liberando el hidrógeno y oxígeno presentes en el biocarbón por lo que este se vuelve más carbonoso. A 500 °C se descompone la celulosa y hemicelulosa provocando que el biocarbón presente grandes orificios cilíndricos de 5 a 40 µm de diámetro originados en la médula y el sistema vascular de la planta madre. El tamaño de dichos poros es importante cuando el biocarbón se aplica al suelo. Microporos y mesoporos de hasta 50 nm de diámetro adsorben nutrientes y gases, mientras que poros de 10 µm proporcionan hábitats para microorganismos simbióticos (Lee et al., 2013).

Weldekidan y colaboradores al pirolizar arena para pollos, la cual contiene mayoritariamente estiércol, comida derramada y restos de paja y madera, encontraron que a 560 °C la estructura de los biocarbones consistía en una compleja red de pequeños poros y largos canales. En estos se pueden observar morfologías distintas de estructura porosa creciente

con superficies irregulares. Cuando se aumentó la temperatura de 560 °C a 760 °C, se pudieron identificar poros más grandes en el sustrato, pero un aumento adicional de la temperatura no dio como resultado un cambio morfológico evidente (Weldekidan et al., 2018).

Así mismo, Hernández y colaboradores encontraron que el rendimiento del biocarbón disminuye a medida que aumenta la temperatura debido al aumento de la tasa de degradación térmica, alcanzando un rendimiento máximo de biocarbón del 80% en masa a 300 °C usando bambú leñoso (especie *Dendrocalamus giganteus Munro*). En este estudio se observa que la degradación térmica del bambú se presenta por etapas, es decir, de 50 °C a 150 °C se pierde humedad y algunos compuestos extractivos, luego, de 200 °C a 360 °C se presenta la degradación térmica de la celulosa y la hemicelulosa y, por último, de 360 °C a 600 °C se da la degradación de la lignina que es el componente más estable (Hernandez-Mena et al., 2014).

Temperaturas de pirólisis por debajo de los 400 °C son recomendadas para la producción de biocarbón ya que maximizan la producción del mismo debido a la poca degradación de la lignina y a su vez disminuyen la producción de biogás, es recomendable analizar la calidad del biocarbón y su uso posterior, debido a que a temperaturas superiores a 400 °C el biocarbón se volvió hidrofóbico; característica que es deseada en su uso como combustible ya que la humedad disminuye el poder calorífico. Sin embargo, esta sería una característica indeseada si su uso fuese guiado a la enmienda del suelo (de Paula Protásio et al., 2021).

Tipo de biomasa

La biomasa que se puede usar para la producción de biocarbones o bioaceites es diversa, y así mismo la estructura y composición de la misma varía, afectando la variedad y complejidad de los bioproductos obtenidos.

Gholizadeh y colaboradores intentaron realizar una comparación entre el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina de diferentes tipos de biomasa con el rendimiento del biocarbón obtenido. Se ha observado que comúnmente la lignina promovía la producción de biocarbón, sin embargo, se encontró que no existe una relación clara que sustente esta afirmación. Pero se encontró que el contenido de cenizas presente en biomasa leñosas actúa como catalizador durante el proceso promoviendo la producción de biocarbón. Esta afirmación se corroboró cuando estudiaron biomasa herbácea, que, aunque presentaban bajos contenidos de lignina produjeron mayoritariamente biocarbón; esto debido a su alto contenido de cenizas. Igualmente, se recomienda tener en cuenta en futuros estudios las diferencias de características y estructuras biológicas entre la biomasa leñosa y la herbácea para tener una relación más clara entre la biomasa utilizada y los productos obtenidos (Gholizadeh et al., 2019).

También se observó que el mayor contenido de celulosa y hemicelulosa en biomasa leñosas estaba relacionado con la formación de más productos gaseosos, esto con unas pocas excepciones. Sin embargo, para las biomasa herbácea no es posible afirmar lo mismo. De igual forma, la relación del contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina con la producción de bioaceites no está muy clara para ningún tipo de biomasa. Se cree que hay otros factores influyentes como la transferencia de calor, las limitaciones de transferencia de masa, las estructuras biológicas de la biomasa, entre otros. Las propiedades del bioaceite estaban fuertemente relacionados con las condiciones de pirólisis, el tipo de reactor, las reacciones secundarias y muchos otros parámetros que deben ser estudiados más detenidamente (Gholizadeh et al., 2019).

En cuanto al contenido de algunos elementos, se ha logrado establecer que el contenido de hidrógeno presente en las biomasa leñosas se conserva mayoritariamente en el bioaceite. Caso contrario para el nitrógeno, puesto que este se conserva en el biocarbón o en el biogas. Sin embargo, la transferencia de oxígeno en la pirólisis es una ruta compleja lo que dificulta

encontrar una correlación en la cantidad de este elemento presente en la materia prima y en los productos. Estos autores también lograron establecer que la pirólisis de residuos lignocelulósicos provenientes de la agricultura producían una menor cantidad de bioaceites comparados con las biomásas leñosas (Gholizadeh et al., 2019).

También se encontró que el bioaceite obtenido mediante pirólisis presenta una fase acuosa y un aceite decantado. Esto depende del tipo de biomasa y las cantidades relativas que esta contenga de compuestos polares como agua y azúcares, compuestos apolares como la lignina, y disolventes como compuestos orgánicos de bajo peso molecular (Garcia-Nunez et al., 2017).

Efecto de la temperatura y el tiempo de residencia sobre el bioaceite

Para obtener un mayor rendimiento de bioaceite, se recomienda usar temperaturas superiores a los 500 °C, con tiempos de residencia de 0.5 a 5 segundos (Baray Gerrero, 2016), de forma que se obtengan rendimientos cercanos al 70%. Sin embargo, esto debe ser conjugado con el tipo de reactor y el tipo de biomasa (Urien Pinedo et al., 2013).

Es necesario tener en cuenta que no es recomendable elevar la temperatura más allá de los 900 °C, debido a que se promueve la producción de biogas, puesto se favorecen las reacciones de craqueo de las moléculas orgánicas formando compuestos de menor peso molecular que hacen parte de los gases no condensables (Urien Pinedo et al., 2013). De todas formas, los rangos de temperatura también deben ser estudios junto con el tipo de biomasa, puesto pueden variar de una especie a otra.

Además, Hanandeh quien pirolizó cáscaras de aceitunas provenientes de industrias de aceites de oliva, encontró que, por lo general, al combinar temperaturas superiores a los 650°C con características en la materia prima, como un contenido de humedad de alrededor del 10% y un tamaño de partícula de 2 a 3 mm, se mejora la pirólisis y se obtiene mayor rendimiento

del bioaceite. Y que además el bioaceite obtenido tiende a separarse en dos fases si se almacena durante períodos prolongados; una fase acuosa ligera y una sustancia pesada similar al alquitrán (el Hanandeh, 2013).

El proceso debe ser acompañado por un rápido enfriamiento y condensación de los gases, que permita conservar el bioaceite y detenga las reacciones para obtener la mayor cantidad posible de bioaceite (Baray Gerrero, 2016).

Los bioaceites obtenidos por pirólisis presentan acidez, un alto contenido de oxígeno, alto contenido de agua y viscosidad elevada, por lo que para su uso como combustibles deberían realizarse procesos posteriores como desnitrogenación y desoxigenación que mejoren sus características (Borges, Du, et al., 2014) u operaciones como filtración, destilación a presión atmosférica, extracción líquido-líquido y evaporación (Urien Pinedo et al., 2013).

Tipo de reactor

Otra de las variables que puede afectar el bioproducto es el tipo de reactor a usar. Para obtener un alto contenido de bioaceites se usan reactores de pirólisis rápida, los cuales operan normalmente con partículas pequeñas para lograr velocidades de calentamiento del orden de 1000 °C/s dentro de las partículas (Garcia-Nunez et al., 2017). Se encontró que los reactores de tornillo sin fin y de tambor rotatorio presentaron menor rendimiento que el reactor de lecho fluidizado, además, este no requiere arenas de calentamiento (como arenas de cuarzo, alúmina u otros materiales inertes que son utilizados para proporcionar un rápido calentamiento de la materia prima; los cuales son previamente calentados a una temperatura superior a la del proceso, lo que ocasiona que al entrar en contacto con la materia prima, ocurran reacciones de gasificación en la superficie del material a pirolizar (Wilkomirsky Fuica, 2010)), requiere un uso menor de gas portador y no requiere consumo del biocarbón producido para suplir sus necesidades energéticas. Pero en los reactores de tornillo sin fin y de tambor rotatorio el biogas

producido está menos diluido en el gas portador, lo cual favorece su combustión en calderas y motores de gas (Garcia-Nunez et al., 2017).

El reactor de lecho fluidizado presenta ventajas como el control preciso de la temperatura dentro del reactor, grandes rendimientos y amplia información en la literatura. Dentro de sus desventajas se encuentra el uso de gases portadores inertes lo que provoca una dilución en los gases pirolíticos dificultando la recuperación de bioaceites, hidrodinámica compleja, la necesidad de un control cuidadoso de la combustión y de la transferencia de calor a gran escala al lecho, entre otros (Garcia-Nunez et al., 2017).

Un reactor de retorta es aquel que piroliza pilas de madera o troncos de gran tamaño. Estos condensan los vapores haciendo un buen aprovechamiento del contenido energético de los biogases, logran altos rendimientos de biocarbón de alta calidad. Aunque son de alto costo y presentan problemas de deserción, altos suministros de materia prima y energía y no son portátiles (Garcia-Nunez et al., 2017).

La siguiente tabla es un resumen rápido de la información anteriormente expuesta.

Tabla 3 Variables en el proceso de pirólisis

Variable	Propiedad	Bioproducto	Ejemplo
Temperatura	Tamaño de poro	Biocarbón	A $T \geq 500$ °C se descompone la celulosa y hemicelulosa provocando grandes orificios cilíndricos en el biocarbón. Pero un aumento significativo de esta (700 °C) no mostró grandes cambios morfológicos en el biocarbón.
	Rendimiento		Se recomiendan $T < 400$ °C para maximizar la producción de biocarbón. El rendimiento del mismo disminuye a medida que aumenta la temperatura.

	Degradación de la biomasa	Biocarbón / Bioaceite / Biogas	Se conoce que primero se pierde humedad y extractos, se degrada la celulosa, luego la hemicelulosa y por último la lignina. Sus rangos de temperatura de degradación dependen del tipo de biomasa.
Tipo de biomasa	Contenido de cenizas		El contenido de cenizas en la biomasa actúa como catalizador promoviendo la producción de biocarbón.
	Contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina	Bioaceite	Su contenido depende del tipo de biomasa y no se encuentra una relación clara entre su contenido con la producción de bioaceite.
	Contenido de nitrógeno	Biocarbón / Biogas	Se conserva en el biocarbón y/o biogas.
	Contenido de hidrógeno	Bioaceite	Se conserva en el bioaceite.
Temperatura, tiempo de residencia, tipo de biomasa y sus cantidades de compuestos polares, apolares y disolventes	Bioaceite obtenido	Bioaceite	El bioaceite obtenido de los procesos de pirólisis lenta, intermedia y de microondas presenta una fase acuosa y un aceite decantado. Presenta acidez y alto contenido de oxígeno.
Temperatura, tiempo de residencia y tipo de reactor	Rendimiento		La pirólisis rápida promueve la producción de bioaceite. Se usan reactores de pirólisis rápida que operan normalmente con partículas pequeñas para lograr velocidades de calentamiento del orden de 1000 °C/s dentro de las partículas.

4.3 Productos obtenidos de la pirólisis de residuos lignocelulósicos y sus principales usos.

Investigadores alrededor del mundo han propuesto diversos usos para los biocarbones, bioaceites y biogases obtenidos de la pirólisis de residuos lignocelulósicos. Dentro de los cuales

se encuentran alternativas como biocombustibles, enmienda del suelo, fertilizantes (Milian-Luperón et al., 2020), entre otros. Los bioaceites son considerados también para el uso como combustible perfilándose para la sustitución parcial de combustibles fósiles.

Cabe resaltar que todas estas investigaciones tienen como fin el aprovechamiento de residuos y la transformación de estos en bioproductos con valor agregado.

Esta revisión se enfocará en los productos de mayor interés resultantes del proceso de pirólisis los cuales corresponden al biocarbón y bioaceite, razón por la cual en el siguiente ítem se hablará de los usos principales encontrados en la literatura.

4.3.1. Usos de biocarbón y bioaceite obtenidos a partir de la pirólisis de residuos lignocelulósicos y su madurez tecnológica.

El biocarbón se ha identificado como una herramienta potencial debido a la variedad de posibles usos en los que se puede aplicar. El biocarbón tiene un enorme potencial para lograr beneficios ambientales y agronómicos (Kataki et al., 2018).

Se ha descubierto que el biocarbón es un mejorador potencial del suelo para mejorar la calidad del suelo en deterioro y se ha informado que se aplica en varios agroecosistemas. Se ha descubierto que la aplicación de biocarbón al suelo tiene ventajas multifacéticas, es decir, mejora el perfil físico y de nutrientes del suelo, como el C, N y P del suelo como fertilizante. Puede generar la desintoxicación del suelo al adsorber varios contaminantes y proporcionar un entorno hospitalario para las comunidades de micro y mesofauna del suelo, etc. (Singh et al., 2015).

Por otra parte, Sandes y colaboradores estudiaron la producción de biocarbón generado a partir de residuos del proceso de producción de etanol de 2G. Allí se demostró que el biocarbón generado puede ser prometedor como nutriente para el suelo, dado su bajo contenido

de cenizas, materiales volátiles y humedad, así como su alto contenido de carbono fijo. Por lo tanto, los desechos lignocelulósicos generados a partir del proceso de etanol 2G pueden ser una interesante materia prima de bajo costo para la producción de biocarbón (Sandes et al., 2021).

Además de la mejora del suelo, el biocarbón también demuestra propiedades para reducir los posibles cambios ambientales resultantes de la amplificación de los niveles de CO₂ atmosférico. Las tecnologías de conversión termoquímica, en particular la pirólisis y la gasificación, ofrecen oportunidades para mitigar las emisiones de GEI (Gases de Efecto Invernadero). En otras palabras, la integración de la pirólisis y la gasificación con la aplicación de biocarbón al suelo conduce a una extracción neta de CO₂ de la atmósfera. El biocarbón se puede utilizar para depurar el CO₂ a través del secuestro de carbono y excluir los NO_x y SO_x de los gases de combustión a través de la purificación del aire. Las aplicaciones de biocarbón al suelo también parecen reducir las emisiones de N₂O y CH₄, que son GEI 300 y 23 veces más potentes que el CO₂, respectivamente (Nanda et al., 2016).

El biocarbón también puede ser utilizado como adsorbente para la reducción de contaminantes en el suelo y agua. Los adsorbentes son los materiales que tienen la capacidad de neutralizar la eficacia del contaminante al reducir su toxicidad o biodisponibilidad al reducir la movilidad. El biocarbón, que tiene una mayor área de superficie y una composición estructural con diferentes grupos funcionales en su superficie y puede considerarse un adsorbente potencial para eliminar una variedad de contaminantes orgánicos e inorgánicos, como poliaromáticos y hidrocarburos polialifáticos, químicos tóxicos, metales y elementos del suelo, sedimentos y ambientes acuáticos (Singh et al., 2015).

Investigaciones recientes demostraron que los materiales a base de biocarbón podrían servir como catalizadores para transformar biomateriales en productos de alto valor, incluida la esterificación/transesterificación de aceites usados para la producción de biodiésel y el

craqueo de alquitrán para mejorar la producción de gas de síntesis. Por lo tanto, existe un gran potencial para que el biocarbón sirva como un soporte sólido sostenible y económico de catalizadores para biorrefinerías como una aplicación emergente y de valor agregado (Yang et al., 2019).

Además de la captura de carbono y el tratamiento de agua, el biocarbón ha surgido como un recurso funcional para la fabricación de varios materiales especiales novedosos. Entre estos, se encuentran supercondensadores, nanotubos de carbono y grafenos. Los materiales de carbono son producidos principalmente a temperaturas superiores a 1200 °C y tienden a tener propiedades electroquímicas prometedoras (Nanda et al., 2016).

El biocarbón se ha adicionado en la digestión anaeróbica de lodos y cáscaras de naranja, en este estudio se evaluaron los efectos sobre el rendimiento del proceso y los cambios en las poblaciones microbianas a partir de la adición de este bioproducto. El biocarbón tuvo una influencia positiva en las digestiones por lotes, lo que provocó una disminución en la fase de latencia (Martínez et al., 2018).

Por otro lado, el bioaceite se puede utilizar como reemplazo del combustible fósil para generar calor, energía y productos químicos. Una visión general relacionada con el área de combustión de bioaceite en calderas, motores diesel y turbinas de gas (Kataki et al., 2018).

Un estudio en donde se produce bioaceite a partir de residuos de semillas de *Moringa oleífera* determinaron que, con base en la composición de los compuestos orgánicos presentes en los residuos de moringa, este residuo puede ser considerado como una fuente productiva de bioproductos, reduciendo significativamente los efectos nocivos de los químicos provenientes de los combustibles fósiles, al mismo tiempo que minimiza la disposición de residuos al medio ambiente (Maciel et al., 2021).

Respecto a la madurez tecnológica se aclara que estos productos obtenidos de la pirólisis de biomasa lignocelulósica son producidos a escala laboratorio o en muchos de los casos se realizan como pruebas experimentales.

En la Tabla 4 se sintetiza la información encontrada en la revisión bibliográfica concerniente al usos de biocarbones y bioaceites y la madurez tecnológica de cada proceso, esta última se clasifico de acuerdo con lo establecido en el Apéndice 1.

Tabla 4 Usos de biocarbones y bioaceites

Producto	Material lignocelulósico	Uso o aplicación	Madurez tecnológica	
			Escala	Clasificación (Ver Apéndice 1)
Biocarbón	Biomasa obtenida a partir del proceso etanol de segunda generación (2G) (bagazo de caña de azúcar)	Agente mejorador de suelos	Prueba a escala laboratorio	TRL 3
	Residuos de alimentos y el estiércol	Secuestro del carbono	Prueba a escala laboratorio	TRL 3
	Lodos de depuradora, desechos de jardín astillas de madera, residuos forestales, desechos de aves de corral.	Adsorbente para la reducción de contaminantes en el suelo y agua	Prueba a escala laboratorio	TRL 3
	Residuos de madera	Soporte sólido sostenible y económico de catalizadores para biorrefinerías	Prueba a escala laboratorio	TRL 4
	Biomasa lignocelulósica (No se especifica el tipo)	Fabricación de varios materiales especiales novedosos	Prueba a escala laboratorio	TRL 3

Bioaceite	Bagazo de caña de azúcar	Reemplazo del combustible fósil para generar calor, energía y productos químicos	Prueba a escala laboratorio	TRL 3
-----------	--------------------------	--	-----------------------------	-------

4.4 Usos del Cacao encontrados en la literatura

Como se analizó anteriormente la pirólisis ocurre en tres etapas del proceso. En la primera etapa, la cual se presenta hasta aproximadamente 200 °C, la cáscara de la mazorca de cacao presentó un pico bajo en el análisis termogravimétrico o curva DTG, lo cual posiblemente se relaciona con las bajas relaciones C/O (0,67% en base seca) que presenta la biomasa. Esto sugiere que la cáscara de la mazorca de cacao tiene pocos grupos funcionales polares lo que se deriva en poca afinidad con las moléculas de agua debido a la menor proporción de oxígeno disponible para enlaces con el hidrógeno intermolecular (de Paula Protásio et al., 2021).

En la segunda etapa, entre 200 °C hasta aproximadamente 400 °C, la cáscara de cacao presenta una disminución de aproximadamente 42% en peso debido a la degradación de la celulosa y la hemicelulosa, las cuales se descomponen en los rangos de temperatura de 220 °C a 315 °C y de 315 °C a 400 °C respectivamente. Esta degradación provoca la liberación de productos gaseosos y la aparición de un pico agudo en la curva DTG (de Paula Protásio et al., 2021).

En la última etapa, la cual ocurre a temperaturas superiores a 400 °C, se presenta una disminución lenta de masa debido a que la lignina es la macromolécula más resistente al calor y requiere de altas temperaturas para descomponerse debido a su estructura de anillo de benceno que es difícil de romper. Por lo tanto, en esta etapa la pérdida de masa resulta de la

descomposición de materiales carbonosos retenidos en los residuos de carbón (de Paula Protásio et al., 2021).

Por otra parte, se han realizado análisis de componentes para la cascarilla de cacao revela que este contiene 16,06% en peso de hemicelulosa, 38,64% en peso de celulosa y 21,09% en peso de lignina (Milian-Luperón et al., 2020).

Milian-Luperón e investigadores realizaron en sus experimentos de pirólisis lenta a escala laboratorio en un reactor eléctrico con temperaturas entre 400 °C a 650 °C en atmósfera inerte, el cálculo del rendimiento de los productos de pirólisis para la cáscara de la mazorca de cacao en Cuba. Para el bioaceite fue de 37,4% relacionado con el 12,32% en peso de extractos como ceras, grasas, resinas, taninos, gomas, azúcares libres, almidón y pigmentos presentes en la biomasa. Los cuales son mayores comparados con la biomasa de café. Y el rendimiento para el biocarbon fue de 31,1% debido a un mayor contenido de lignina presente en la cascarilla del cacao comparado con la cascarilla de café. Finalmente, el rendimiento del biogas se encuentra en 31,5% en peso. (Milian-Luperón et al., 2020).

Teniendo en cuenta que para Cuba los residuos de cascarilla de cacao para 2021 se proyectaron en 360 toneladas y los rendimientos de los bioproductos del proceso de pirólisis lenta, así como el valor energético medio de cada producto, Millian-Luperón y colaboradores calcularon el potencial energético teórico con un valor de 1384 MWh equivalente a 121 toneladas de biomasa. Siendo el bioaceite quien aporta más a dicho potencial con 650MWh, seguido del biocarbón con 560MWh y el biogas con 189MWh (Milian-Luperón et al., 2020). Lo cual demuestra que estos bioproductos pueden ser utilizados para la obtención de energía convirtiendo residuos en productos con valor agregado.

Milian-Luperón y colaboradores calcularon las relaciones atómicas C/H y C/O para obtener características propias del biocarbón. El valor de 0,43 obtenido en la relación C/H

indica en el biocarbón una predominante naturaleza aromática y un bajo grado de condensación. Mientras que el valor de 0,45 en la relación C/O indica una mayor cantidad de grupos funcionales carbonilo y carboxilo comparado con la cascarilla de café. Una relación C/O entre 0,2 y 0,6 es indicativo de una vida media entre 100 a 1000 años para el biocarbón (Milian-Luperón et al., 2020). A menor relación C/O, mayor es la vida media del biocarbón, lo cual es significativo para su uso como secuestro de carbono en la tierra, ayudando a reducir el efecto invernadero. Y al presentar relaciones más bajas de C/H el biocarbón poseerá mejores características en su adsorción de compuestos orgánicos o inorgánicos (Présiga-López et al., 2020).

Además, el análisis espectroscópico FTIR o Infrarrojo transformado de Fourier realizado por Milian-Luperón y colaboradores reveló bandas de grupos carbonilos, fenólicos, aromáticos y alcohólicos, presentes en el biocarbón proveniente del cacao, que pueden actuar como sitios de unión para la adsorción de metales formando complejos estables útiles en la enmienda de suelos contaminados con metales (Milian-Luperón et al., 2020).

Según los análisis de composición elemental de minerales realizados por Milian-Luperón e investigadores al biocarbón de cascarilla de cacao, revela que este presenta un 72% de carbono, trazas de sodio, 2,24% de magnesio, 0,14% de aluminio, 0,30% de silicio, 1,95% de fósforo, 0,25% de azufre, 8,08% de potasio, 1,66% de calcio, 0,21% de hierro, entre otros. Razón por la cual es un candidato para ser aplicado como biocarga o mejorador del suelo (Milian-Luperón et al., 2020).

De igual forma, Paula Protásio y colaboradores realizaron investigaciones a escala laboratorio de pirólisis de diversas biomásas, dentro de ellas la cáscara de la mazorca del cacao. En este estudio el biocarbón de la cáscara de la mazorca de cacao tuvo un rendimiento promedio superior al 41% en peso a una temperatura final de 400 °C (de Paula Protásio et al., 2021). En

este estudio también muestran que la cantidad elevada de lignina, los altos niveles de extractos solubles en acetona, asociados con proporciones bajas de carbohidratos estructurales, tienden a maximizar la producción de biocarbón. Por lo cual lo toman como una característica importante que debe considerarse en las materias primas que serán usadas para la producción de biocarbón (de Paula Protásio et al., 2021).

Según los resultados obtenidos por Milian-Luperón e investigadores, la cascarilla del cacao debe usarse para tres actividades principales: producción de energía, enmienda del suelo y materia prima para la producción de biocarbón (Milian-Luperón et al., 2020).

5. Conclusiones

La pirólisis es una tecnología ampliamente estudiada, con diversos tipos que deben ser identificados de acuerdo al uso que se le desee otorgar a los bioproductos resultantes.

En la literatura no se encuentra una relación clara y directa de algunas variables como las composiciones de celulosa, hemicelulosa y lignina con los rendimientos de los bioproductos. Sin embargo, es posible identificar que la temperatura y el tipo de pirólisis puede afectar el bioproducto obtenido, es decir, se recomienda una pirólisis lenta con una temperatura final de 400°C para la producción mayoritaria de biocarbón o una pirólisis rápida con temperaturas superiores a 600°C para la producción de bioaceites.

Se encontró que el producto más estudiado resultante del proceso de pirólisis es el biocarbón y que los usos principales que se le da a este producto están enfocados en la biorremediación ambiental como mejorador de la calidad del suelo y de sus nutrientes, adsorbente de contaminantes y material para el secuestro de carbono. Basándonos en los estudios recientes respecto a la madurez tecnológica de estos procesos se encontró que aún se llevan a cabo en escala laboratorio y que la mayoría de estos son pruebas experimentales.

Se requieren más estudios sobre el uso de la pirólisis de los residuos de cacao, debido a que no es una materia prima ampliamente estudiada en este campo como si lo es la madera o las especies herbáceas. Además, se requieren estudios donde se logre evaluar la cinética, la termodinámica y los mecanismos de reacción para los residuos lignocelulósicos del cacao y de esta forma se conozca ampliamente la calidad de los bioproductos obtenidos y se logre determinar con mayor eficiencia su uso.

Teniendo en cuenta los resultados observados en la literatura se concluye que los residuos lignocelulósicos del cacao pueden usarse para la producción de biocarbón como mejoradores del suelo o para la producción de energía, esta última teniendo en cuenta que de la pirólisis lenta de este residuo no solo se obtiene biocarbón sino también bioaceite.

6. Recomendaciones

Se recomienda realizar posteriores estudios investigativos acerca de la cinética y mecanismos de reacción pirolítica de los residuos lignocelulósicos del cacao con el fin de obtener mayor información sobre la calidad y rendimiento de los bioproductos, así como la realización de un trabajo de campo que permita comprobar el mejor uso de los mismos.

Referencias bibliográficas

Afanasjeva, N., Castillo, L. C., & Sinisterra, J. C. (2017). Lignocellulosic biomass. Part I: Biomass transformation. *Journal of Science with Technological Applications*, 3, 27–43.

<https://doi.org/10.34294/j.ista.17.3.22>

Asocaña. (2020). *Sector Agroindustrial de la caña*.

<https://www.asocana.org/publico/info.aspx?Cid=215#:~:text=En%202020%20se%20produjeron%2024,bastecer%20una%20ciudad%20de%201>

Baray Gerrero, M. del R. (2016). *Pirólisis a baja temperatura de la pomasa de manzana para la producción de biocombustibles*.

<https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/363/1/Tesis%20Mar%C3%ADa%20del%20Rosario%20Baray%20Guerrero.pdf>

- Borges, F. C., Du, Z., Xie, Q., Trierweiler, J. O., Cheng, Y., Wan, Y., Liu, Y., Zhu, R., Lin, X., Chen, P., & Ruan, R. (2014). Fast microwave assisted pyrolysis of biomass using microwave absorbent. *Bioresource Technology*, 156, 267–274. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.038>
- Borges, F. C., Xie, Q., Min, M., Muniz, L. A. Ô. R., Farenzena, M., Trierweiler, J. O., Chen, P., & Ruan, R. (2014). Fast microwave-assisted pyrolysis of microalgae using microwave absorbent and HZSM-5 catalyst. *Bioresource Technology*, 166, 518–526. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.05.100>
- Castro, B., Rodríguez, J., Hernández, W., Camargo, G., & Agudelo, N. (2021). EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PIRÓLISIS CON RESIDUOS DE MAÍZ Y COCO EN ATMÓSFERA DE CO₂ EVALUATION OF THE PYROLYSIS PROCESS WITH CORN AND COCONUT WASTES IN CO₂ ATMOSPHERE. In *Av. cien. ing* (Vol. 12, Issue 2).
- Castro Jiménez, D. C. (2018). *Evaluación del proceso de pirólisis aplicado al material lignocelulósico residual proveniente del pino patula en atmósfera de dióxido de carbono*. <https://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/11025/TRABAJO%20DE%20GRADO%20FINAL%20DIANA%20CATHERINE%20CASTRO%20JIM%C3%89NEZ%20.pdf?sequence=1>
- Cristina da Silva, J., Chaves de Oliveira, R., da Silva Neto, A., Cunha Pimentel, V., de Amorim dos Santos, A., & Electrónico, C. (2013). *Extracción, adición y caracterización de hemicelulosas de mazorcas de maíz pata desarrollo de las propiedades de los papeles*.
- Cruz Ramirez, C. A., Gomez Ramirez, L. F., & Uribe Vélez, D. (2017). Manejo Biológico del tamo de arroz bajo diferentes relaciones C:N empelando co-inóculos microbianos y promotores de crecimiento vegetal. *Revista Colombiana de Biotecnología*, XIX, 47–62. <http://www.scielo.org.co/pdf/biote/v19n2/0123-3475-biote-19-02-00047.pdf>
- de Paula Protásio, T., da Costa, J. S., Scatolino, M. v., Lima, M. D. R., de Assis, M. R., da Silva, M. G., Bufalino, L., Dias Junior, A. F., & Trugilho, P. F. (2021). Revealing the influence of chemical compounds on the pyrolysis of lignocellulosic wastes from the Amazonian production chains. *International Journal of Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03416-w>
- Departamento administrativo de ciencia, tecnología e innovación-Colciencias. (2016). *Departamento Administrativo de Ciencia y Tecnología - COLCIENCIAS*. http://innovationsfonden.dk/sites/default/files/societal_readiness_levels_-_srl.pdf
- Desiree, S., Bowen, H., & Santana, P. M. (2015). *Estudio del efecto de las condiciones de los tratameintos químicos en el proceso de obtención de andamios porosos para aplicaciones biomédicas*.
- el Hanandeh, A. (2013). Carbon abatement via treating the solid waste from the Australian olive industry in mobile pyrolysis units: LCA with uncertainty analysis. *Waste Management and Research*, 31(4), 341–352. <https://doi.org/10.1177/0734242X12465317>
- Escalante Rebolledo, A., Pérez López, G., Hidalgo Moreno, C., López Collado, J., Campo Alves, J., Valtierra Pacheco, E., Etchevers Barra, J. D., Rebolledo, E., Pérez López, G., Hidalgo Moreno, C., López Collado, J., Campo Alves, J., & Valtierra Pacheco D Etchevers Barra, E. J. (2016). Biocarbón (biochar) I: Naturaleza, historia, fabricación y uso en el suelo. *Terra Latinoamericana*, 34, 367–382. <http://www.scielo.org.mx/pdf/tl/v34n3/2395-8030-tl-34-03-00367.pdf>

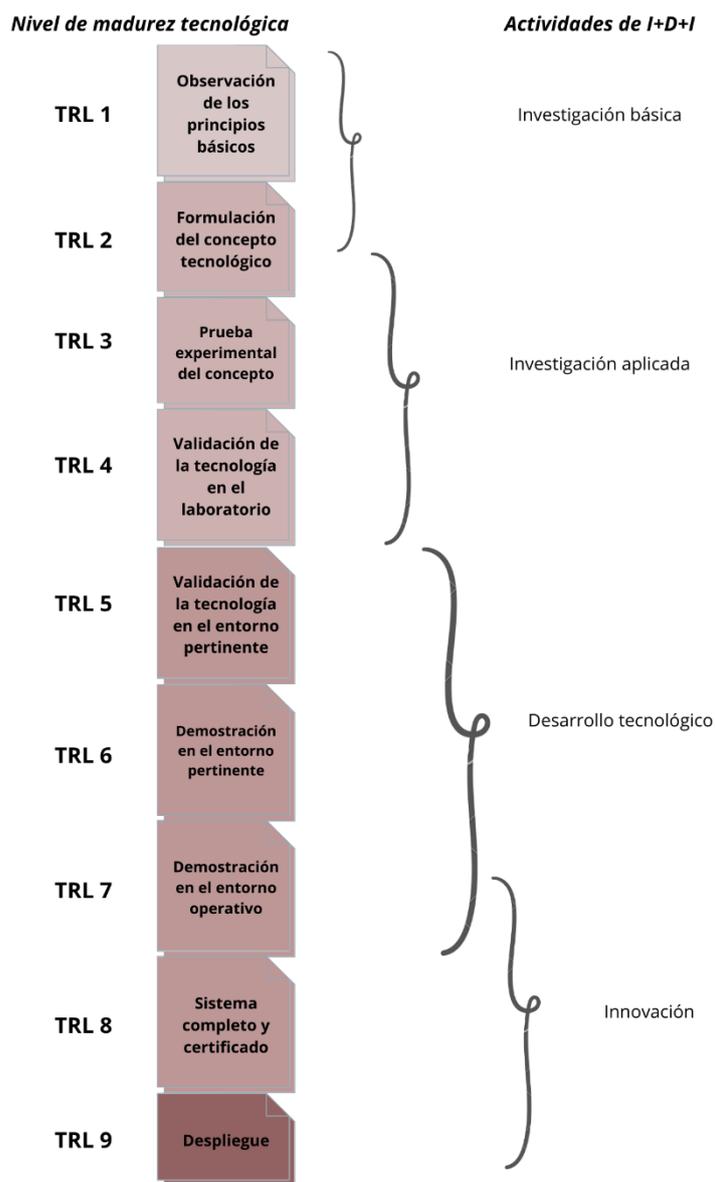
- Flórez Montes, C., & Rojas González, A. F. (2019). Aprovechamiento potencial de residuos de la agroindustria caldense según su composición estructural. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 14(2), 143–151. <https://doi.org/10.18359/rfcb.3411>
- Gallo-Corredor, J. A., & Sarria-Villa, R. A. (2019). Aprovechamiento integral de residuos lignocelulósicos. *Journal de Ciencia e Ingeniería*, 11(1), 41° – 49. <https://doi.org/10.46571/jci.2019.1.4>
- García-Núñez, J. A., Peláez-Samaniego, M. R., García-Pérez, M. E., Fonts, I., Abrego, J., Westerhof, R. J. M., & García-Pérez, M. (2017). Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review. In *Energy and Fuels* (Vol. 31, Issue 6, pp. 5751–5775). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00641>
- Gholizadeh, M., Hu, X., & Liu, Q. (2019). A mini review of the specialties of the bio-oils produced from pyrolysis of 20 different biomasses. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 114). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109313>
- Giovanni, W., & Ortiz, C. (2011). *Materiales lignocelulósicos como fuente de biocombustibles y productos químicos*.
- Hernández-Mena, L. E., Pecora, A. A. B., & Beraldo, A. L. (2014). Slow pyrolysis of bamboo biomass: Analysis of biochar properties. *Chemical Engineering Transactions*, 37, 115–120. <https://doi.org/10.3303/CET1437020>
- Kataki, R., Bordoloi, N. J., Saikia, R., Sut, D., Narzari, R., Gogoi, L., & Bhuyan, N. (2018). Waste Valorization to Fuel and Chemicals Through Pyrolysis: Technology, Feedstock, Products, and Economic Analysis. In *Energy, Environment, and Sustainability* (pp. 477–514). Springer Nature. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7431-8_21
- Klug, M. (2012). Pirólisis, un proceso para derretir la biomasa. *Revista de Química PUCP*, 26, 37–40.
- Laird, D. A., Brown, R. C., Amonette, J. E., & Lehmann, J. (2009). Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. In *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* (Vol. 3, Issue 5, pp. 547–562). <https://doi.org/10.1002/bbb.169>
- Lee, Y., Eum, P. R. B., Ryu, C., Park, Y. K., Jung, J. H., & Hyun, S. (2013). Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of Geodae-Uksae 1. *Bioresource Technology*, 130, 345–350. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.012>
- Leiden University. (2021). *VOSviewer Visualizing scientific landscapes* (1.6.17). <https://www.vosviewer.com/download>
- Maciel, S. T. A., Reis, J. H. C., da Silva, G. F., & dos Santos Freitas, L. (2021). Bio-oil production from Moringa oleifera Lam. residue through fixed-bed pyrolysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 38(1), 123–131. <https://doi.org/10.1007/s43153-020-00081-3>
- Martínez, J. X., Rosas, J. G., Sotresa, A., Morana, A., Caraa, J., & Sánchez, M. E. (2018). Codigestion of sludge and citrus peel wastes: Evaluating the effect of biochar addition on microbial communities. *Biochemical Engineering Journal*, 137, 314–325.
- Milian-Luperón, L., Hernández-Rodríguez, M., Falcón-Hernández, J., & Otero-Calvis, A. (2020). Obtaining bioproducts by slow pyrolysis of coffee and cocoa husks as suitable candidates for being used as soil amendment and source of energy. *Revista Colombiana de Química*, 49(2), 23–29. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v49n2.83231>

- Montoya Torres, D. (2019, April 10). *UPB - Residuos de cacao como fuente para obtener nanocelulosa*. <https://www.upb.edu.co/es/noticias/residuos-cacao-como-fuente-para-obtener-nanocelulosa-upb>
- Muñoz-Muñoz, D., Pantoja-Matta, A. J., & Fernando Cuatin-Guarin, M. (2014). v12n2.pdf. In *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial* (Vol. 12, Issue 2), 10-19.
- Nanda, S., Dalai, A. K., Berruti, F., & Kozinski, J. A. (2016). Biochar as an Exceptional Bioresource for Energy, Agronomy, Carbon Sequestration, Activated Carbon and Specialty Materials. In *Waste and Biomass Valorization* (Vol. 7, Issue 2, pp. 201–235). Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9459-z>
- Park, J., Lee, Y., Ryu, C., & Park, Y. K. (2014). Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields. *Bioresource Technology*, 155, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.084>
- Peñaranda Gonzalez, L. V., Montenegro Gómez, S. P., & Giraldo Abad, P. A. (2017). Aprovechamiento de residuos agroindustriales en Colombia. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 8, 141–150.
- Présiga-López, D., Rubio-Clemente, A., & Pérez, J. F. (2020). Uso del biocarbón como material alternativo para el tratamiento de aguas residuales contaminadas. *Revista UIS Ingenierías*, 20(1), 121–134. <https://doi.org/10.18273/revuin.v20n1-2021011>
- Sánchez, V., Zambrano, J. L., Iglesias, C., Rodríguez, E., Villalobos, V., Diaz, F. J., Carrillo, N., Gutiérrez, A., Camacho, A., & Rodríguez, O. (2019). *La cadena de valor del cacao en América latina y el Caribe*, Dirección de Investigaciones – Gestión del Conocimiento Científico del INIAP, 1, 4-95
- Sandes, L. V. O., Vieira, W. T., Albuquerque, A. A., Bezerra, P. X. O., Ribeiro, L. M. O., Carvalho, S. H. V., Soletti, J. I., & Bispo, M. D. (2021). Pyrolysis of Lignocellulosic Waste from Second-Generation Ethanol Industry. *Sugar Tech*, 23(3), 615–626. <https://doi.org/10.1007/s12355-020-00941-9>
- Singh, R., Babu, J. N., Kumar, R., Srivastava, P., Singh, P., & Raghubanshi, A. S. (2015). Multifaceted application of crop residue biochar as a tool for sustainable agriculture: An ecological perspective. *Ecological Engineering*, 77, 324–347. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.01.011>
- Urien Pinedo Directores, A., López Francisco J Alguacil Tutora, F. A., & Dolores Picón Zamora, D. (n.d.). "OBTENCIÓN DE BIOCARBONES Y BIOCMBUSTIBLES MEDIANTE PIRÓLISIS DE BIOMASA RESIDUAL."
- Urien Pinedo, A., López, F., Alguacil, F., & Picón Zamora, D. (2013). "Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual."
- Vanegas Verano, C. A., Rangel Mesa, G. F., Castellanos Suárez, L. J., & Sanches Torres, V. (2021). *Estudio preliminar sobre la producción y valorización de la cáscara de cacao como materia prima en la generación de bioproductos*.
- Weldekidan, H., Strezov, V., Kan, T., & Town, G. (2018). Waste to Energy Conversion of Chicken Litter through a Solar-Driven Pyrolysis Process. *Energy and Fuels*, 32(4), 4341–4349. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02977>

- Wilkomirsky Fuica, I. (2010). *Equipos y un proceso para generar biocombustible a partir de pirólisis rápida de biomasa*. (Patent No. WO2010/124406A1).
<https://patentimages.storage.googleapis.com/5b/dd/15/2caa0809604adc/WO2010124406A1.pdf>
- Yang, X., Yu, I. K. M., Cho, D. W., Chen, S. S., Tsang, D. C. W., Shang, J., Yip, A. C. K., Wang, L., & Ok, Y. S. (2019). Tin-Functionalized Wood Biochar as a Sustainable Solid Catalyst for Glucose Isomerization in Biorefinery. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(5), 4851–4860.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05311>

Apéndices

Apéndice 1 Madurez tecnológica medida en niveles



Nota: adaptado de (departamento administrativo de ciencia, tecnología e innovación-colciencias-2a convocatoria ecosistema científico para la financiación de programas de i+d+i que contribuyan al mejoramiento de la calidad de las instituciones de educación superior colombianas-2017 anexo 13 niveles de madurez tecnológica, 2016)

Apéndice 2 Ecuaciones de búsqueda

Buscador	Fecha de búsqueda	Ecuación de Búsqueda	Número de artículos encontrados
Scopus	1/07/2021	“Uses biochar” AND “Uses bio-oil” OR “biochar applications” AND “bio-oil applications”	68
Scopus	1/07/2021	“Pyrolysis” AND “lignocellulosic waste” AND “pyrolysis conditions”	14
Scopus	1/07/2021	“Pyrolysis” AND “uses biochar” OR “uses bio-oil” AND “lignocellulosic waste”	27
Scopus	16/11/2021	“Pyrolysis” AND “biochar” OR “bio-oil” AND “lignocellulosic waste” AND “cocoa pod shell” OR “cocoa husk” OR “cocoa shell” OR “cocoa pod husk”	2