

Evaluación de los productos obtenidos del tratamiento por pirólisis de la biomasa residual del cultivo de piña generada en los municipios de Girón y Lebrija, Santander

Margy Daniela Salazar Hernández y Deiby Alexander Duarte Peña

Trabajo de Grado para Optar al Título de Ingeniero Químico

Modalidad trabajo de investigación

Director

Adan Yovani León Bermúdez

PhD en Ingeniería Química

Codirector

Giovanni Morales Medina

PhD en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2022

Dedicatoria

Este trabajo de grado se lo dedico especialmente a mi madre, Delcy Peña Pérez por su increíble capacidad de gestión y sacrificio para brindarme todos los elementos necesarios para llegar hasta este punto de la carrera, por ser un ejemplo de alegría, fuerza, valentía y motivación para ser un excelente hombre, por ser mamá y papá a la vez y haber forjado en mis los valores necesarios para seguir siempre el camino correcto. Este logro es dedicado especialmente a ella, porque se lo merece.

A mi tía, Luz Marina Peña Pérez por ser mi segunda mamá y brindarme su atención, consejos y apoyo incondicional cuando lo requerí.

A mi abuela, Graciela Pérez por siempre estar para mí y ser mi mayor ejemplo de vida.

A Angie Gómez, por acompañarme e influir significativamente en mi vida, su amor, apoyo, ayuda, cariño y visión me permitieron avanzar con claridad durante el desarrollo de este proyecto.

A mi familia, por su apoyo incondicional, alegrías y motivación en cada uno de mis proyectos y sueños.

*A todos y cada uno de mis amigos, compañeros, conocidos y demás personas que han sido parte de mi vida y aportaron su granito de arena en mi formación personal y profesional.
A todos. Mil gracias.*

Deiby Alexander Duarte Peña

A Dios por guiarme y darme la sabiduría para poder afrontar todos los retos presentados durante este proceso.

A mi padre quien siempre creyó en mí y me sostuvo con su infinito amor en los momentos más difíciles, a mi madre por su entrega, dedicación y apoyo incondicional. Gracias por motivarme en cada uno de mis proyectos.

A todas y cada una de las personas que han sido parte de mi crecimiento personal y profesional a lo largo de estos años.

Margy Daniela Salazar Hernández

Agradecimientos

Al doctor **ADAN YOVANI LEÓN BERMÚDEZ**, director de nuestro proyecto, por su orientación, disposición y apoyo brindado durante el desarrollo del proyecto.

Al doctor **GIOVANNI MORALES MEDINA**, codirector de nuestro proyecto, por su contante colaboración y gestión en los recursos necesarios para el desarrollo del proyecto.

Al grupo de investigación **GIC** por la disposición de sus materiales y equipos, y a sus integrantes por el acompañamiento en la fase experimental.

Al doctor **DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS**, director del GIC, por su colaboración durante el desarrollo del proyecto.

A **ANDREY JIMENEZ**, químico y auxiliar del GIC, por su acompañamiento durante el desarrollo del proyecto.

Al doctor **HUMBERTO ESCALANTE HERNÁNDEZ**, por su colaboración y préstamo de equipo necesario para la caracterización de los productos gaseosos obtenidos.

A la **UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER** por la formación académica y personal en estos años de carrera universitaria.

A **JOAQUÍN OROZCO**, químico del laboratorio de la Escuela de Ingeniería Química por su colaboración, gestión y acompañamiento durante el proceso de caracterización de materias primas y productos obtenidos durante el proyecto.

A **WILSON CARREÑO** y **EDUARDO CARREÑO**, técnicos del laboratorio de procesos de la Escuela de Ingeniería Química por su colaboración y acompañamiento durante este proyecto.

Tabla de contenido

Introducción.....	11
1. Objetivos.....	13
1.1. Objetivo General.....	13
1.2. Objetivos Específicos.....	13
2. Marco conceptual.....	14
3. Estado del arte.....	15
4. Metodología.....	18
4.1. Caracterización de la biomasa residual de los cultivos de piña.....	18
4.2. Desarrollo de un diseño de experimentos para el tratamiento por pirólisis.....	19
4.2.1. Identificación de factores que afectan el tratamiento por pirólisis.....	19
4.2.2. Montaje experimental.....	19
4.2.3. Factores acoplados al montaje experimental.....	21
4.2.4. Diseño de experimentos.....	21
4.3. Análisis de los productos obtenidos por pirólisis.....	22
5. Resultados.....	22
5.1. Caracterización de la biomasa residual del cultivo de piña.....	23
5.1.1. Termogravimetría.....	23
5.1.2. Calorimetría diferencial de barrido.....	24
5.1.3. Infrarrojo.....	26

5.2. Diseño de experimentos del tratamiento por pirólisis de la biomasa residual.	27
5.3. Caracterización de productos de la pirólisis.....	31
5.3.1. Caracterización de los productos sólidos.....	32
5.3.2. Caracterización de los productos líquidos.	34
5.3.3. Caracterización de los productos gaseosos.	42
6. Conclusiones.	44
7. Recomendaciones.	46
Referencias bibliográficas.....	47

Lista de tablas

Tabla 1. Cálculo de pérdida de masa para la cáscara de piña seca.	24
Tabla 2. Resultados obtenidos del diseño experimental.	28
Tabla 3. Cálculo de porcentaje y pérdida de masa mediante análisis TGA.....	33
Tabla 4. Compuestos obtenidos por columna polar corrida 3.....	35
Tabla 5. Compuestos obtenidos por columna polar corrida 4.....	36
Tabla 6. Compuestos obtenidos por columna polar corrida 5.....	37
Tabla 7. Compuestos obtenidos por columna apolar corrida 3.....	39
Tabla 8. Compuestos obtenidos por columna apolar corrida 4.....	40
Tabla 9. Compuestos obtenidos por columna apolar corrida 5.....	41
Tabla 10. Resultados cromatografía de gases.	42

Lista de figuras

Figura 1. Fases metodológicas del proyecto.....	18
Figura 2. Montaje experimental del proceso de pirólisis a escala laboratorio.....	20
Figura 3. Gráfica TGA cáscara de piña seca.	23
Figura 4. Diagrama DSC cáscara de piña seca.	25
Figura 5. Capacidad calorífica de la cáscara de piña a diferentes temperaturas.....	26
Figura 6. Espectro infrarrojo cáscara de piña seca.	27
Figura 7. Diagrama de Pareto estandarizado para el rendimiento de líquidos.	29
Figura 8. Efecto de los factores sobre el rendimiento de los líquidos.	30
Figura 9. Efecto de las interacciones sobre el rendimiento de los líquidos.	30
Figura 10. Gráfica TGA duplicados 3,4 y 5.	32
Figura 11. Productos sólidos del tratamiento por pirólisis.	33
Figura 12. Cromatografía de gases por columna polar corrida 3.....	34
Figura 13. Cromatografía de gases por columna polar corrida 4.....	36
Figura 14. Cromatografía de gases por columna polar corrida 5.....	37
Figura 15. Cromatografía de gases por columna apolar corrida 3.....	38
Figura 16. Cromatografía de gases por columna apolar corrida 4.....	40
Figura 17. Cromatografía de gases por columna apolar corrida 5.....	41

Lista de apéndices

Apéndice A. Secado de la biomasa residual.	50
Apéndice B. Molienda de la biomasa residual.	51
Apéndice C. Diseño de experimentos.	52
Apéndice D. Caracterización de la biomasa residual.	53
Apéndice E. Resultados termogravimetría biomasa residual.	55
Apéndice F. Calorimetría Diferencial de Barrido.	56
Apéndice G. Caracterización de líquidos por cromatografía.	57

Resumen

Título: Evaluación de los productos obtenidos del tratamiento por pirólisis de la biomasa residual del cultivo de piña generada en los municipios de Girón y Lebrija, Santander.

Autor: Deiby Alexander Duarte Peña, Margy Daniela Salazar Hernández.

Palabras Clave: Pirólisis, biomasa, cáscara de piña, energía alternativa, biocombustibles, rastrojo.

Descripción: En Colombia, específicamente en los municipios de Girón y Lebrija, Santander, se cultiva y abastece el 47% de la producción de piña nacional, el 59,4% de los cultivos corresponden a los residuos orgánicos resultantes de este proceso agro-industrial, motivo por el cual se ve la necesidad de reutilizar el rastrojo del cultivo de piña en la generación de productos con valor agregado con la intención de mitigar la contaminación ambiental e incentivar el uso de energías alternativas no convencionales. Este proyecto de investigación tiene como objetivo evaluar los productos obtenidos del tratamiento por pirólisis de la biomasa residual del cultivo de piña. Se realizó el acondicionamiento de la materia prima, definiendo un tamaño de partícula entre 1-2 mm para la biomasa seca y molida con la finalidad de evaluar su posible uso en la producción de biocombustibles con respecto a la conversión de esta a productos líquidos, utilizando nitrógeno como agente gasificante.

La investigación se llevó a cabo utilizando un montaje a escala laboratorio compuesto por un reactor tubular con agitación, un horno, un sistema de enfriamiento y un sistema de eliminación de olores, donde se obtuvo una alta influencia de la temperatura y el tiempo de residencia en la obtención de productos líquidos, 21,87% y 34,63% fueron respectivamente la menor y mayor conversión obtenida a temperaturas de 400 y 600 °C respectivamente y tiempos de residencia de 30 min.

Los resultados obtenidos y las caracterizaciones hechas a los productos en estado sólido, líquido y gaseoso mostraron el potencial de la cáscara de piña en la producción de biocombustibles o energías alternativas no convencionales, los compuestos presentes en la fase líquida asociados a familias de furanos, fenoles, ácidos, entre otros, tienen propiedades aplicativas en la generación de combustibles, sin embargo, requieren procesos de purificación para llegar a las moléculas de interés en dicha industria.

Abstract

Title: Evaluation of the products obtained from the treatment by pyrolysis of the residual biomass of the pineapple crop generated in the municipalities of Giron and Lebrija, Santander.

Author(s): Deiby Alexander Duarte Peña, Margy Daniela Salazar Hernández.

Key Words: Pyrolysis, biomass, pineapple peel, alternative energy, biofuels, stubble.

Description: In Colombia, specifically in the municipalities of Giron and Lebrija, Santander, 47% of the national pineapple production is cultivated and supplied, 59.4% of the crops correspond to the organic residues resulting from this agro-industrial process, reason why there is a need to reuse the stubble of pineapple cultivation in the generation of products with added value with the intention of mitigating environmental pollution and encouraging the use of unconventional alternative energies.

This research project aims to evaluate the products obtained from the treatment by pyrolysis of the residual biomass of the pineapple crop. The conditioning of the raw material was carried out by defining a particle size between 1-2 mm for dry and ground biomass in order to assess its possible use in the production of biofuels with respect to the conversion of this to liquid products, using Nitrogen as a gasifying agent.

The research was carried out using a laboratory-scale assembly composed of a tubular reactor with agitation, an oven, a cooling system and an odor elimination system, where a high influence of temperature and residence time in obtaining liquid products, 21.87% and 34.63%, respectively, were respectively the lowest and highest conversion obtained at temperatures of 400 and 600 °C respectively and residence times of 30 min.

The results obtained and the characterizations made to the products in solid, liquid and gaseous state showed the potential of pineapple peel in the production of biofuels or unconventional alternative energies, the compounds present in the liquid phase associated with families of furans, phenols, acids, among others, have applicative properties in the generation of fuels, however, it requires purification processes to reach the molecules of interest in this industry.

Introducción.

El tratamiento de los residuos del cultivo de piña es efectuado convencionalmente por quema o acumulación directa en el sitio de siembra. Esta disposición final de los residuos sólidos trae consecuencias para los campos, ya que genera desertificación de los suelos y contaminación ambiental por generación de vectores como la especie de moscas *Stomoxys calcitrans* (Vargas *et al.*, 2019). Por lo tanto, el proceso de reaprovechamiento del cultivo se convierte en un problema por la cantidad de residuos acumulados y al manejo inadecuado de los mismos. Según el Ministerio de Agricultura en el año 2018 se produjeron 950 mil toneladas de piña en Colombia. El 47% de esta producción fue reportada por el departamento de Santander, específicamente en los municipios de Lebrija y Girón (Min. Agricultura, 2018). Esta producción generó una importante cantidad de residuos sólidos; en promedio, un 59.4% de la producción de piña corresponde a dichos residuos, los cuales se denominan comúnmente como rastrojo, una mezcla de raíz, hojas y cáscara de piña (Min. Agricultura, 2019). La parte de interés de este trabajo correspondió a la cáscara como biomasa residual vegetal, debido a que la literatura reporta mejores potenciales energéticos para la cáscara de piña en contraposición con los demás componentes del rastrojo (Carmona-Pardo, 2019).

Existen alternativas de solución para el aprovechamiento de los residuos del cultivo de piña basadas en procesos físicos, químicos, degradación, fermentación, combustión, gasificación y pirólisis (Quintero, 2012). Siendo esta última una alternativa sostenible y viable económicamente debido a las propiedades energéticas que posee la biomasa en el marco de las energías no convencionales (UPME, 2015), generando combustibles sólidos, líquidos y gaseosos (Arévalo, 2015). Por lo anterior, este documento propone el análisis del tratamiento de los residuos de piña por medio del proceso de pirólisis.

Considerando el valor agregado que se puede dar a los residuos del cultivo de piña con el tratamiento por pirólisis, se planteó la siguiente pregunta de investigación: ¿Cuáles son los productos que se obtienen al realizar tratamiento por pirólisis de los residuos del cultivo de piña?

1. Objetivos.

1.1. Objetivo General.

Evaluar los productos obtenidos del tratamiento por pirólisis de la biomasa residual del cultivo de piña generada en los municipios de Girón y Lebrija, Santander.

1.2. Objetivos Específicos.

- Caracterizar la biomasa residual de los cultivos de piña de las regiones productoras de Girón y Lebrija, mediante técnicas como termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido y espectroscopia de infrarrojo, definiendo una composición química aproximada.
- Desarrollar un diseño de experimentos dirigido al tratamiento por pirólisis de los residuos del cultivo de piña, definiendo los rendimientos de productos líquidos.
- Analizar los productos de pirólisis obtenidos del diseño de experimentos mediante diversas técnicas de caracterización, identificando los grupos funcionales en estado sólido o líquido que contribuyan en la generación de energía renovable no convencional.

2. Marco conceptual.

Biomasa: Se entiende por biomasa al conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural o artificial de la misma. La energía de la biomasa corresponde entonces a toda aquella energía que puede obtenerse de ella, bien sea a través de su quema directa o su procesamiento para conseguir otro tipo de combustible tal como el biogás o los biocombustibles líquidos. (CNE, 2007).

Calorimetría diferencial de barrido: Es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas (Suriñach *et al.*, 1992).

Espectroscopia de infrarrojo: Con la técnica de espectroscopia FT-IR es posible determinar los principales grupos funcionales de la muestra, a su vez con el acompañamiento de otras técnicas de caracterización es posible realizar análisis cuantitativos de los compuestos presentes en una muestra. El análisis cualitativo es la aplicación más común de la espectroscopía IR y se utiliza principalmente en el control de calidad de las materias primas, en el análisis de defectos y en la investigación científica. El análisis cuantitativo se utiliza ampliamente en procesos industriales para evaluar parámetros de producción (Mondragón-Cortez, 2017).

Pirólisis: Es una degradación térmica de una sustancia en ausencia de oxígeno, por lo que dichas sustancias se descomponen mediante calor, sin que se produzcan las reacciones de combustión. Es importante eliminar el contenido de oxígeno presente en la muestra y trabajar a temperaturas inferiores a las de la gasificación, oscilando entre 300°C y 800°C (Min. Transición Ecológica, 2018).

Rastrojo: Son plantas controladas y material vegetal que queda en el terreno del ciclo anterior, una vez realizada la cosecha del cultivo principal. Éstos incluyen tanto la parte aérea (principalmente tallos y hojas) como radicular de la planta cosechada y de las malezas presentes en el agroecosistema cuyo crecimiento ha sido suprimido, así como residuos vegetales remanentes en forma separada sobre el suelo (Ortega & Agüero-Alvarado, 2005).

Termogravimetría: Es una técnica que se basa en la modificación en el peso que experimenta una muestra durante su calentamiento/enfriamiento controlado dentro de un horno (Barroso, 2020).

3. Estado del arte.

Nogales-Delgado en 2015 estudió la reducción de las emisiones asociadas a la combustión y pirólisis de la biomasa, en particular, el orujo de aceituna, uva y rebollo cultivados en la región de Extremadura España, mediante diversos métodos, el autor aplicó diferentes pre y postratamientos como termogravimetría y espectrometría de masas con el fin de mejorar las características termoquímicas durante el proceso de aprovechamiento energético de la biomasa valorando en especial la reducción de la emisión de contaminantes. Las condiciones de combustión y pirólisis fueron: un flujo de aire o gas inerte (Argón) de 100 ml min^{-1} y un ritmo de calentamiento de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, desde la temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) hasta los $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Entre los resultados obtenidos por Nogales, se encontraron las tres etapas de pérdida de peso de la biomasa que ocurren durante el proceso de termogravimetría a diferentes rangos de temperatura, además las muestras que fueron sometidas a pretratamientos con ultrasonido y lavados muestran un porcentaje menor en la emisión de contaminantes durante el proceso de pirólisis y combustión. Como conclusión, Nogales-Delgado observó una gran efectividad en la reducción de las emisiones generadas en el aprovechamiento térmico de la biomasa llegando a ser completa la reducción de compuestos

emitidos a bajas concentraciones, tanto en combustión como en pirólisis. En este proyecto, el pretratamiento físico realizado por Nogales fue aplicado sobre la biomasa con el fin de obtener facilidades de manejo en las muestras y beneficiar el proceso de caracterización y pirólisis.

Sánchez *et al.*, en 2016 realizaron un estudio cinético comparativo de pirólisis de la cáscara de mandarina y piña de la región de Santander. Los autores aplicaron un pretratamiento al material residual y, una redistribución del tamaño de la biomasa; los análisis aplicados fueron: análisis próximo, análisis por espectroscopia infrarroja, cromatografía de gases y espectrometría de masas. Los autores utilizaron un reactor pirolítico de lecho fijo, con un flujo de N₂ de 0,150 L/min, un rango de temperatura de 460°C a 600°C y un tiempo de residencia de 41 segundos para cada una de las corridas. Entre los resultados obtenidos, se encuentran los diferentes contenidos de humedad, los materiales volátiles y el carbón fijo de la biomasa estudiada, la composición de celulosa, hemicelulosa y lignina de cada una de las muestras, la resistencia interna de la biomasa a la transferencia de calor, los parámetros cinéticos para la pirólisis de cáscara de mandarina y piña, además de las características energéticas de los productos obtenidos de la pirólisis de dichos biorresiduos. Como conclusión, los autores afirmaron que para una cinética de primer orden las energías de activación de la cáscara de mandarina y piña son significativamente diferentes, teniendo la piña una menor energía de activación y por ende posee un mayor potencial energético en la generación de combustibles durante su proceso de pirólisis. De acuerdo con el estudio realizado por los diferentes autores, en este proyecto, se usaron los residuos del cultivo de piña debido a su potencial energético y a la disponibilidad existente de estos en el departamento de Santander.

Carmona-Pardo en 2019 caracterizó térmicamente los biorresiduos *Anana Comosus*, *Musa AAB Simmonds*, *Solanum Tuberosum* para conocer su potencial energético y tiempo de vida útil.

La autora aplicó caracterización por termogravimetría, espectroscopía de masas y calorimetría de barrido diferencial a diferentes muestras de biorresiduos de cáscara de piña, banano y papa, recolectados en Cali, Colombia. Entre los resultados obtenidos por Carmona-Pardo, se encuentran el porcentaje de pérdida de peso en relación con la etapa de degradación de la biomasa residual, la composición química aproximada de los biorresiduos estudiados y la energía de activación necesaria para degradación térmica. Como conclusión, la autora afirmó que la cáscara de la piña presentó la energía de activación más baja y la mayor cantidad de compuestos volátiles producidos, sugiriendo que presenta el mayor potencial energético. Para la ejecución del presente documento, se tomaron algunas de las técnicas de caracterización utilizadas por Carmona-Pardo y se aplicaron a la biomasa residual del cultivo de piña para la identificación de su composición química, elemental y porcentaje de humedad aproximado.

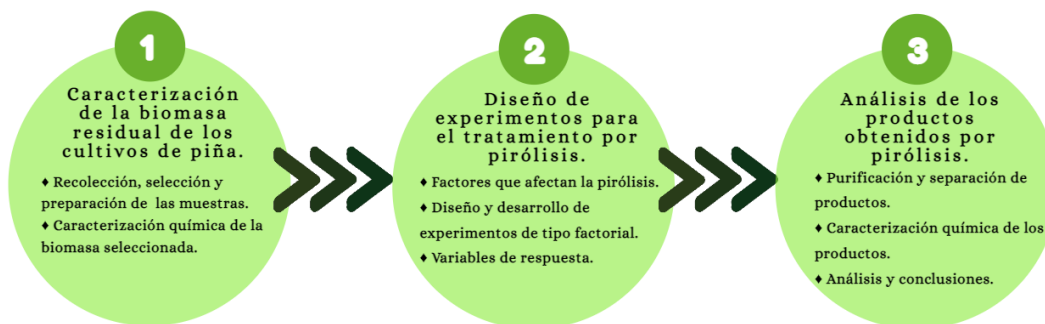
Rojas-González y Flórez-Montes en 2019 valorizaron los residuos de frutas para combustión y pirólisis, los autores emplearon análisis próximo, análisis último y poder calorífico para la caracterización de la biomasa residual de 49 tipos de frutas, los residuos de frutas fueron obtenidos de supermercados, tiendas y empresas agroindustriales en el departamento de Caldas – Colombia. Entre los resultados obtenidos por Rojas y Flórez, se encuentran el poder calorífico superior, el índice de combustibilidad, contenido de cenizas y composición elemental de los diferentes biorresiduos. Los autores concluyeron que el uso de los residuos de frutas como materias primas para la obtención de combustibles es viable ya que contribuye con la mitigación del impacto ambiental y genera una alternativa de producción energética económicamente rentable. Para el presente documento, se utilizaron las técnicas de análisis próximo y último, con el fin de establecer la composición elemental de la biomasa residual de los cultivos de piña y los productos resultantes del tratamiento por pirólisis.

4. Metodología.

A continuación, se describe la metodología utilizada para el tratamiento por pirólisis de la biomasa residual del cultivo de piña. La metodología está compuesta por tres fases. Inicialmente, se realizó el proceso de recolección y caracterización de la cáscara de piña; luego, se planteó el diseño de experimentos de tipo factorial y finalmente, se evaluaron y caracterizaron los productos obtenidos mediante el tratamiento por pirólisis.

Figura 1.

Fases metodológicas del proyecto.



4.1. Caracterización de la biomasa residual de los cultivos de piña.

En esta fase metodológica, se realizó la recolección de la biomasa residual del cultivo de piña, se acondicionó mediante varias etapas de pretratamiento y finalmente, se ejecutó su respectiva caracterización y almacenamiento previo al tratamiento por pirólisis.

Inicialmente, la recolección y almacenamiento de la biomasa residual del cultivo de piña se realizó en bolsas plásticas y se refrigeró a una temperatura óptima para evitar su descomposición. Después de recolectar los residuos del cultivo de piña, se inició un proceso de separación y clasificación; tras culminar la separación de los residuos, fue necesario realizar un proceso de secado mediante convección natural y en un horno con el fin de eliminar el agua

presente en la cáscara de piña. El proceso anterior se realiza con el propósito de disminuir la energía de activación necesaria en el tratamiento por pirólisis, este proceso fue llevado a cabo a una temperatura de 105°C.

Posteriormente, el proceso de molienda se realizó para aumentar el área de contacto en la reacción que ocurre en el tratamiento por pirólisis. Finalmente, la caracterización fue realizada en dos etapas, la primera etapa consistió en el análisis próximo y cálculo de la humedad relativa de la cáscara de piña húmeda por medio de termogravimetría, en la segunda etapa, se caracterizó la cáscara de piña seca por medio de termogravimetría, calorimetría diferencial de barrido e infrarrojo, con el fin de conocer la composición química cualitativa de la cáscara y determinar su capacidad calorífica.

4.2. Desarrollo de un diseño de experimentos para el tratamiento por pirólisis.

4.2.1. Identificación de factores que afectan el tratamiento por pirólisis.

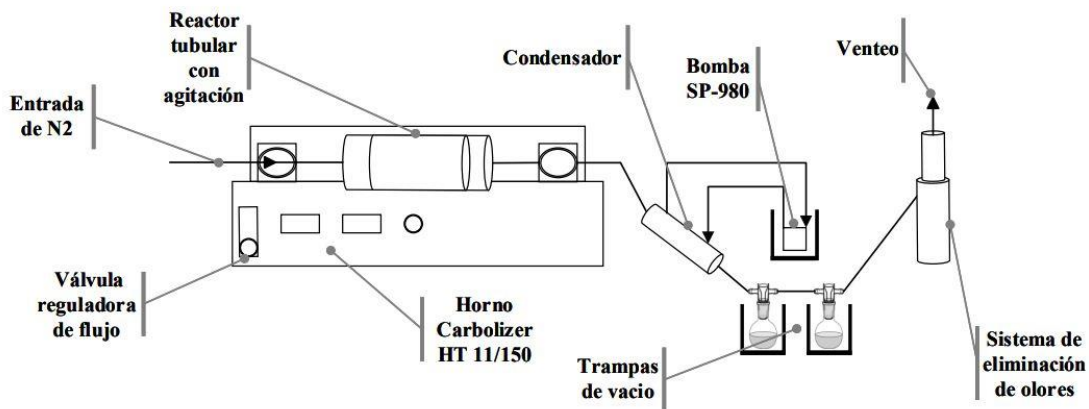
La pirólisis es un proceso térmico mediante el cual se genera la degradación de cualquier tipo de material a través de un intercambio de calor en ausencia de oxígeno, de acuerdo a lo consultado en la literatura, los factores más relacionados en la pirólisis de la biomasa son: temperatura, presión, tamaño de partícula, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia, agente gasificador, catalizador y caudal de gas (Parthasarathy *et al.*, 2016).

4.2.2. Montaje experimental.

El montaje experimental a escala laboratorio se conformó por tres secciones de vital importancia compuestas por el horno, el sistema de enfriamiento y la trampa para olores. En la Figura 2, se presenta el montaje y distribución del equipo ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguará, adjunto al Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC).

Figura 2.

Montaje experimental del proceso de pirólisis a escala laboratorio.



El horno utilizado fue un Carbolite HTR 11/150, el cual alcanza temperaturas de hasta 1200 °C, cuenta con un sistema de rotación bidireccional para el reactor tubular que se encuentra en su interior y donde es puesta la biomasa para el proceso de pirólisis, adicionalmente, cuenta con entrada continua de gas y medidor de caudal volumétrico del mismo.

El sistema de enfriamiento estaba conformado por un condensador en contracorriente y dos trampas de vidrio interconectadas entre sí, el fluido utilizado para el enfriamiento es una mezcla de agua, hielo y sal, el cual es impulsado de manera continua al condensador por medio de una bomba sumergible resun sp-980, mientras que las trampas están sumergidas en un baño constante con la misma mezcla.

Finalmente, la trampa para olores consistía en sumergir el gas resultante del proceso de pirólisis en una solución compuesta por agua e hidróxido de potasio con concentración 2 M, para neutralizar los olores producidos y posteriormente liberarlos a la atmósfera.

4.2.3. Factores acoplados al montaje experimental.

De acuerdo con el montaje experimental de pirólisis a escala laboratorio fue necesario acoplar los factores que afectan este proceso a los límites del mismo; se realizaron pruebas preliminares con el fin de esclarecer las variables que para el sistema tendrían mayor influencia, el resultado de estas pruebas preliminares arrojó que la temperatura, el tiempo de residencia y el flujo del agente gasificador serían las variables objeto de este estudio, también se estandarizó el tamaño de partícula de la biomasa entre 1 y 2 mm, la presión del gas a 8 psi, la cantidad de biomasa agregada al reactor en 30 g debido al tamaño del mismo y el gas utilizado fue N₂ por disponibilidad en el laboratorio.

4.2.4. Diseño de experimentos.

Una vez definidas las variables a estudiar, se optó por un desarrollo experimental de tipo factorial 2³ con réplica, se definieron los rangos de temperatura, tiempo y flujo de gas basados en parámetros encontrados en literatura para pirolisis rápida enfocada en la producción de líquidos pirolizados (Parthasarathy *et al.*, 2016). La primera variable en definirse fue la temperatura, se observó en las pruebas preliminares que la temperatura a la que iniciaba la obtención de líquidos pirolizados fue de 400 °C. Por otra parte, debido a que el sistema de enfriamiento está compuesto por material de vidrio se fijó la temperatura máxima en 600 °C con el fin de evitar daños en el mismo. El tiempo de residencia máximo se fijó en 30 minutos ya que, en las pruebas preliminares, la producción de líquidos pirolizados se detenía o incluso disminuía al completar un tiempo de residencia de 60 minutos. Finalmente, el flujo de nitrógeno se estandarizó en función de la capacidad de arrastre del gas observada durante las pruebas preliminares, con el fin de evitar el arrastre de la biomasa en el interior del reactor al sistema de enfriamiento el flujo máximo

permitido fue de 4 L/min de N₂, mientras que el flujo mínimo del mismo se fijó por el límite inferior del equipo, es decir, a 2 L/min de N₂.

En función de las variables de entrada definidas y al tipo de pirólisis realizada el proceso favorecerá la producción de líquidos pirolizados, por tal motivo, la variable de respuesta medirá la proporción de formación de líquidos a las condiciones dadas en función de la biomasa inicial alimentada al reactor, es decir, el rendimiento de los líquidos.

4.3. Análisis de los productos obtenidos por pirólisis.

Tras el proceso de pirólisis de la cáscara de piña se obtuvieron productos en tres diferentes estados de la materia, sólido, líquido y gaseoso.

La caracterización de los productos sólidos estuvo enfocada en conocer el porcentaje de carbono fijo y para esto, se realizó la prueba de termogravimetría. Para los productos en estado líquido la técnica de caracterización utilizada fue cromatografía de gases, en la cual se empleó hexano como solvente, adicionalmente se usó una columna polar y apolar a condiciones instrumentales con el fin de conocer su composición química aproximada. Finalmente, los productos en estado gaseoso fueron almacenados en trampas para gases y su composición química se estimó por medio de cromatografía de gases a condiciones instrumentales.

5. Resultados.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del tratamiento por pirólisis de la cáscara de piña junto con sus respectivos análisis, estos están planteados de acuerdo con la metodología desarrollada.

5.1. Caracterización de la biomasa residual del cultivo de piña.

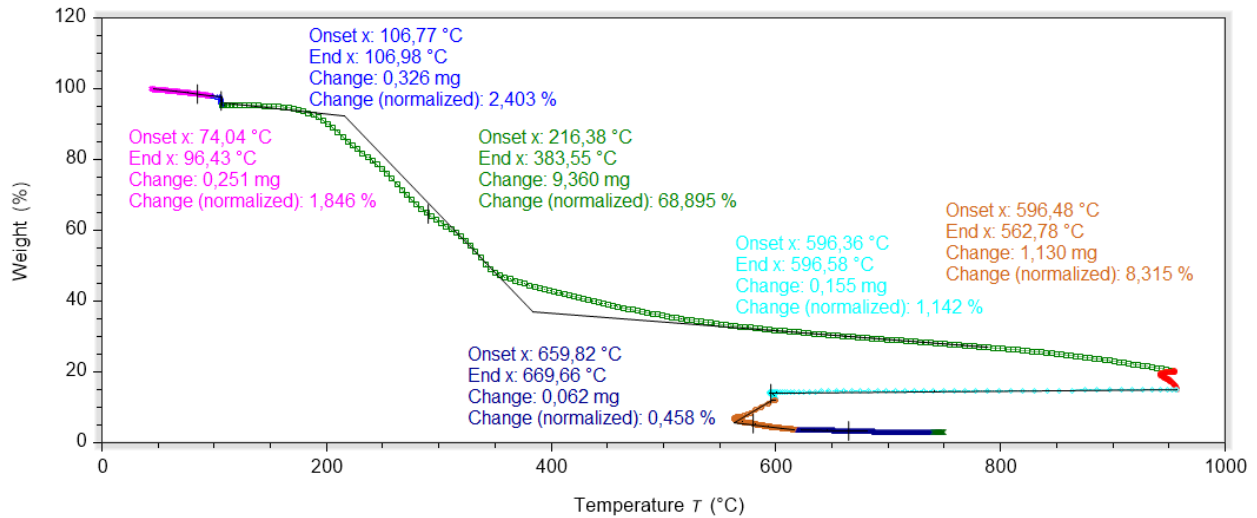
5.1.1. Termogravimetría.

La caracterización por termogravimetría fue llevada a cabo en el equipo TGA 5500 a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y 15°C/min desde temperatura ambiente hasta 1100°C en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 2 ml/min (Carmona-Pardo, 2019). Los resultados de la caracterización por termogravimetría se muestran en la Figura 3 y la Tabla 1.

En la Figura 3, se detallan diferentes zonas entre las cuales podemos encontrar: volátiles altos (zona fucsia y azul oscuro), volátiles medios (zona verde) y carbón fijo (zona aguamarina, naranja y morada).

Figura 3.

Gráfica TGA cáscara de piña seca.



Nota: Adaptado de TA Instruments Trios V5.1.1.46572.

En la Tabla 1, se muestran los respectivos porcentajes para cada zona analizada por medio de termogravimetría, se espera que, durante el proceso de pirólisis, los volátiles altos y una parte

de los volátiles medios correspondan a la fase gaseosa obtenida mientras que la parte restante de volátiles medios corresponda a los líquidos pirolizados condensados al finalizar el tratamiento. El porcentaje de carbón fijo es pequeño, pero se espera que tras culminar el proceso de pirólisis aumente significativamente en los sólidos resultantes del tratamiento.

Tabla 1.

Cálculo de pérdida de masa para la cáscara de piña seca.

Cáscara de piña seca			
<i>Masa inicial [mg]</i>	<i>Volátiles altos [%]</i>	<i>Volátiles medios [%]</i>	<i>Carbón fijo [%]</i>
13,585	4,249	68,895	9,915
<i>Masa pérdida [mg]</i>	0,577	9,359	1,347

Comparando el análisis TGA en los rangos de temperatura estudiados por Carmo-Pardo (Apéndice E) con los resultados obtenidos, se estableció una similitud de la pérdida porcentual de peso de la cáscara de piña. En la etapa de deshidratación se obtuvo 4,616%, en la descomposición 47,758% y la degradación 68,387%, los porcentajes calculados son semejantes a los obtenidos por la autora. Es importante tener en cuenta que este residuo tiene una composición en base seca de celulosa de 11,20%, hemicelulosa 7%, lignina 11,52%, proteína 3,13%, entre otros compuestos (Decheco-Egúsqiza, 2016), ya que el resultado de la caracterización está asociado directamente a las especies presentes en la cáscara.

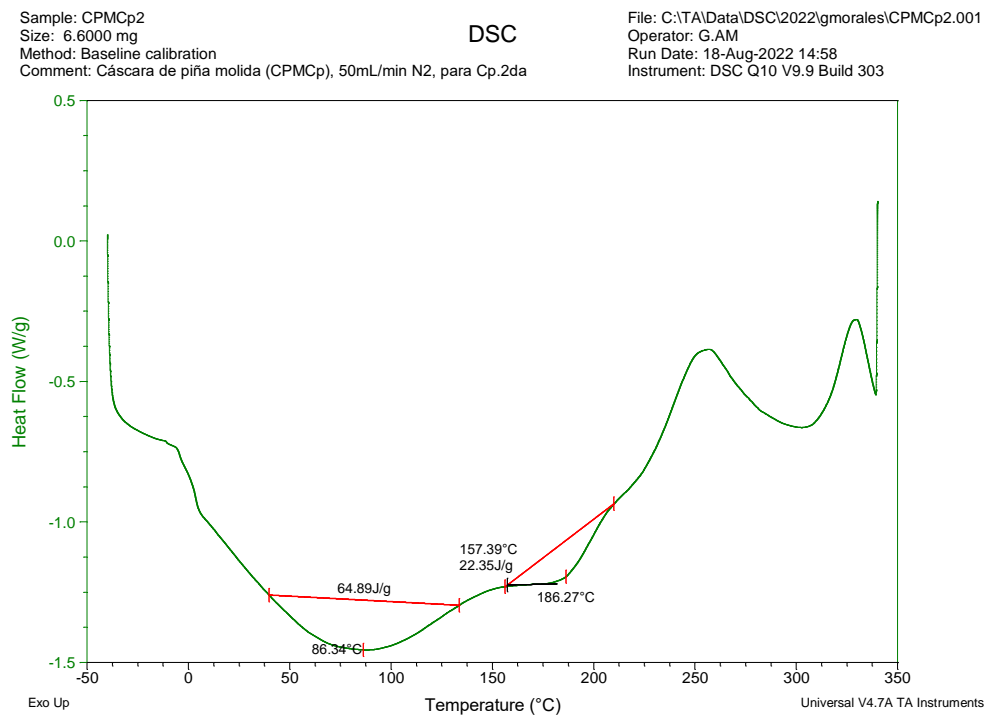
5.1.2. Calorimetría diferencial de barrido.

Los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido para la cáscara de piña seca se muestran en la Figura 4.

En este diagrama se observaron ligeros picos de energía endotérmicos alrededor de los 85 y 185 °C, adicionalmente, se evidencia presencia de picos exotérmicos de energía alrededor de los 250 y 335 °C, lo que implica reacciones de degradación asociadas a las moléculas que hacen parte de la composición química de la cáscara de piña como la celulosa, hemicelulosa y lignina que presentan picos endotérmicos de energía de 100 a 350 °C y picos exotérmicos de energía de 250 a 450°C (Kumar-Veeramachineni *et al.*, 2016).

Figura 4.

Diagrama DSC cáscara de piña seca.

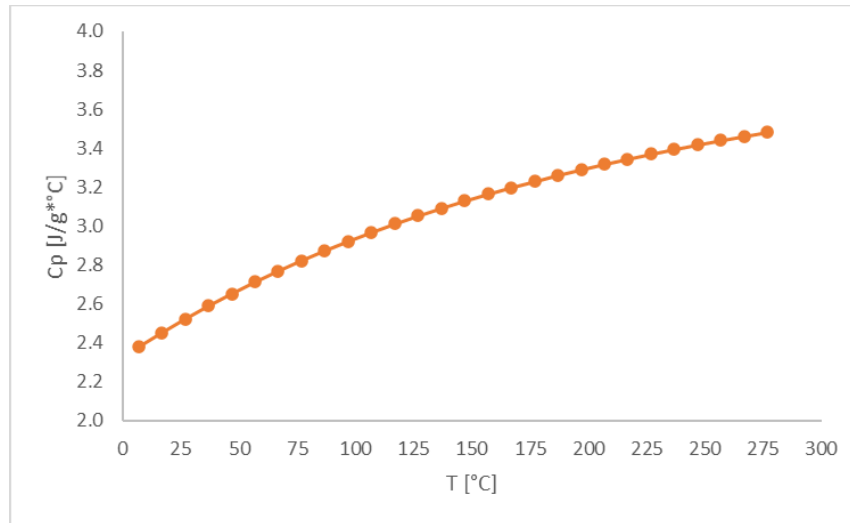


En la Figura 5, se asocia la capacidad calorífica de la cáscara de piña seca a diferentes temperaturas dentro del rango analizado mediante DSC, esta capacidad calorífica fue calculada

con base en la norma ASTM-E1269. Según los cálculos, la capacidad calorífica de la cáscara de piña en el rango entre los 5 y 300 °C reporta valores desde 2,4 hasta 3,5 J/g*°C.

Figura 5.

Capacidad calorífica de la cáscara de piña a diferentes temperaturas.



Se recomienda realizar un análisis molecular porcentual de la cáscara de piña proveniente de la zona de cultivo de los municipios de Girón y Lebrija con el fin de comparar los resultados obtenidos con la composición de la cáscara utilizada en el desarrollo del proyecto.

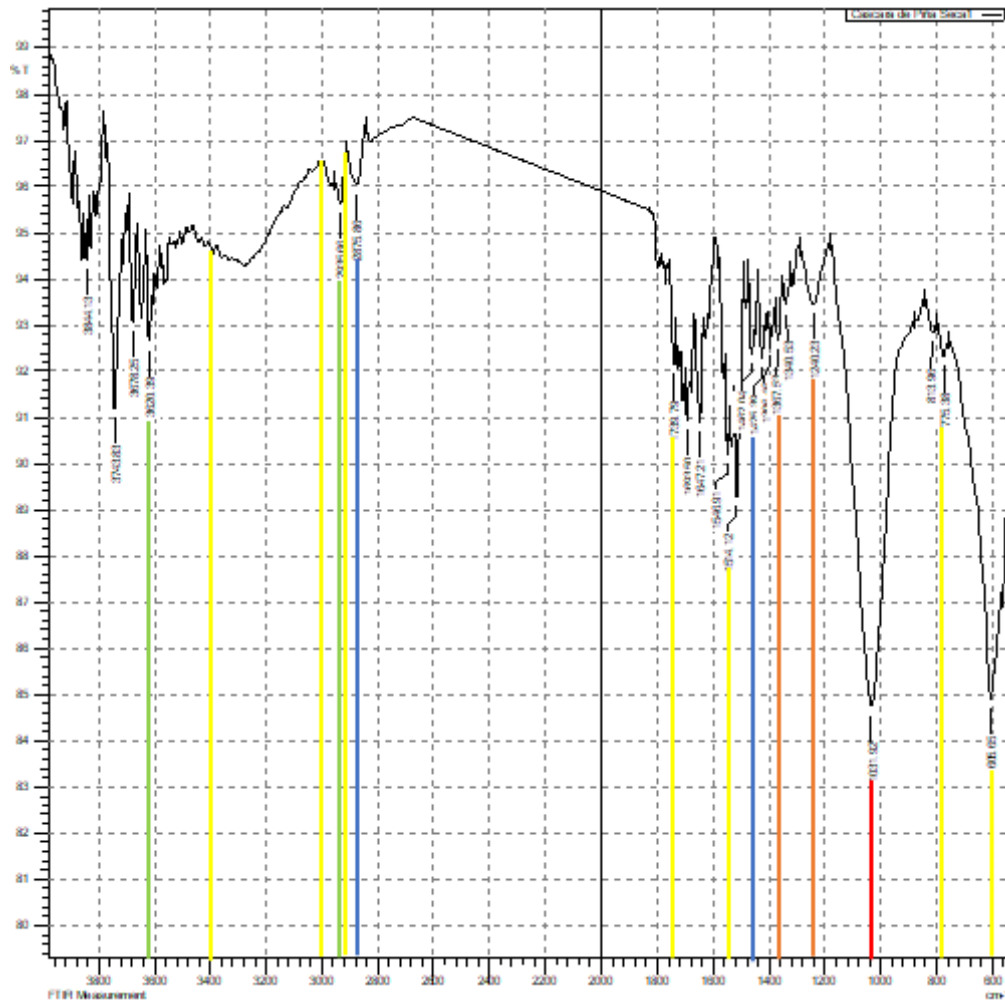
5.1.3. Infrarrojo.

Los resultados de la caracterización por espectroscopía infrarroja se muestran en la Figura 6. En esta figura, es posible analizar los picos de transmitancia de las vibraciones correspondientes a los enlaces C-H₂ (1425.39 y 2875.88 cm⁻¹ en color azul), C-H (1367.53 y 1240.23 cm⁻¹ en color naranja), C-O (1031.92 cm⁻¹ en color rojo) y O-H (entre 3620.39 hasta 2935.66 cm⁻¹ en color verde). Estas frecuencias hacen parte de las frecuencias vibracionales presentes en la celulosa y hemicelulosa (Pérez, 2010), componentes mayoritarios de la cáscara de piña (alrededor del 32%) (Sánchez *et al.*, 2016). En el caso de la lignina, las bandas vibracionales identificadas corresponden

a compuestos orgánicos como alcoholes, ácidos carboxílicos, aromáticos, alcanos y éteres en el intervalo de longitud de onda desde 620 hasta 3400 cm^{-1} (Señaladas en amarillo) (Sánchez-Amaya & Durango-Lara, 2019).

Figura 6.

Espectro infrarrojo cáscara de piña seca.



5.2. Diseño de experimentos del tratamiento por pirólisis de la biomasa residual.

Una vez ejecutado el diseño de experimentos, se obtuvieron los resultados de las ocho corridas junto con sus respectivos duplicados con base en las condiciones establecidas de temperatura, tiempo y flujo de N_2 mencionadas en el apartado 4.2.4. Diseño de experimentos.

En la Tabla 2 se muestra la variación del rendimiento de los líquidos a las diferentes condiciones de operación establecidas para cada corrida en el tratamiento por pirólisis de la cáscara de piña.

Tabla 2.

Resultados obtenidos del diseño experimental.

N° Prueba	Temperatura [°C]	Tiempo pirólisis [min]	Flujo de gas [L/min]	Rendimientos líquidos [%]
1	600	30	4	30,73
2	600	15	4	32,00
3	400	30	4	26,93
4	400	15	4	21,87
5	600	30	2	34,63
6	600	15	2	33,53
7	400	30	2	25,67
8	400	15	2	22,13
9	600	30	4	30,03
10	600	15	4	32,03
11	400	30	4	29,73
12	400	15	4	24,30
13	600	30	2	37,07
14	600	15	2	33,23
15	400	30	2	27,27
16	400	15	2	24,67

Dentro de los resultados obtenidos para las primeras corridas, se observa que el mayor rendimiento de los líquidos es de 34,63%, el cual se presenta a una temperatura de 600°C, un tiempo de residencia de 30 minutos y un flujo de N₂ de 2 L/min. Así mismo, se puede evidenciar que, bajo las condiciones de 400°C, un tiempo de residencia de 15 minutos y un flujo de N₂ de 4 L/min, se presenta el menor rendimiento con un valor de 21,87%. Finalmente, el rendimiento intermedio de líquidos se encuentra a 400°C, tiempo de residencia de 30 minutos y flujo de N₂ de

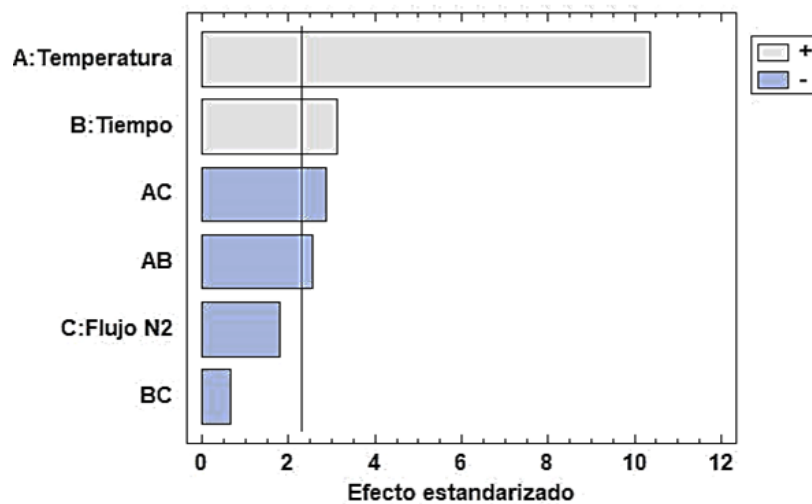
4 L/min. Por lo tanto, en el duplicado del tratamiento por pirólisis, los productos obtenidos en estas condiciones fueron escogidos para su respectiva caracterización.

El análisis de varianza de los resultados obtenidos en la Tabla , permitió determinar que con un valor $P < 0,05$ los factores A: temperatura y B: tiempo, así como las interacciones AC: temperatura-flujo de N_2 y AB: temperatura-tiempo, tienen un efecto significativo sobre el rendimiento de los líquidos del tratamiento por pirólisis de la biomasa residual del cultivo de piña.

El diagrama de Pareto que compara los efectos de los parámetros y la interacción entre ellos se presenta en la Figura 7, en dónde A corresponde a la temperatura, B al tiempo de residencia y C al flujo de N_2 de las condiciones de operación del tratamiento por pirólisis.

Figura 7.

Diagrama de Pareto estandarizado para el rendimiento de líquidos.



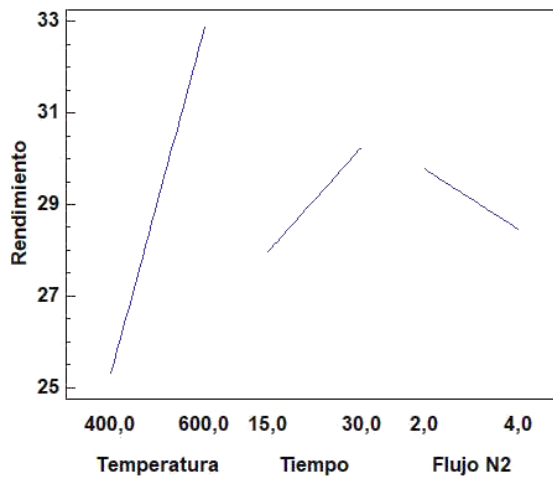
Nota: Adaptado de Statgraphics V.19.4.01 (Versión libre).

Para el rendimiento de los líquidos obtenidos del tratamiento por pirólisis se determinó que el efecto estadísticamente más significativo es la temperatura (factor A). En la Figura 8, se puede evidenciar que este factor tiene un efecto positivo sobre el porcentaje de rendimiento. Con respecto

al tiempo (factor B), se tiene significancia no tan representativa como la temperatura, sin embargo, también tiene un efecto positivo sobre el rendimiento. Finalmente, el flujo de nitrógeno (factor C) no presenta una significancia sobre el rendimiento de los líquidos. En la Figura 9, se observa que la interacción entre los factores AB y AC posee una significancia negativa en la variable de respuesta, mientras que la interacción BC no presenta una significancia dentro del análisis. Por medio de la literatura se confirma que el factor con mayor significancia en el proceso de pirólisis es la temperatura, lo cual coincide con los resultados obtenidos en el análisis estadístico (García-Rojas *et al.*, 2008)

Figura 8.

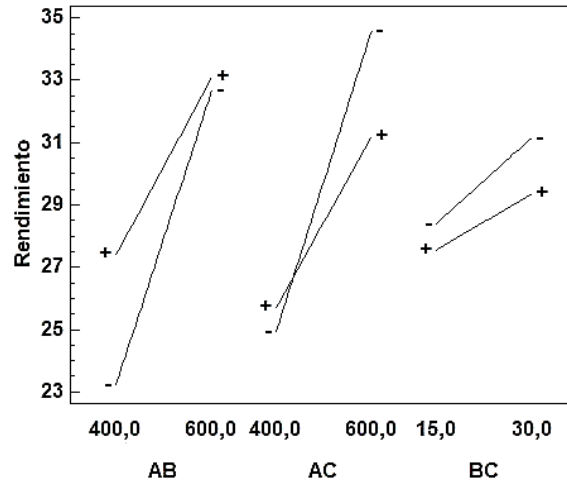
Efecto de los factores sobre el rendimiento de los líquidos.



Nota: Adaptado de Statgraphics V.19.4.01 (Versión libre).

Figura 9.

Efecto de las interacciones sobre el rendimiento de los líquidos.



Nota: Adaptado de Statgraphics V.19.4.01 (Versión libre).

A partir del análisis de datos de la Tabla 2 se obtuvo la ecuación para el modelo estadístico:

$$\begin{aligned}
 R_{Líquidos} = & -23,205 + 0,097 * Temperatura + 0,872 * Tiempo + 5,300 * Flujo N_2 - 0,001 \\
 & * Temperatura * Tiempo - 0,011 * Temperatura * Flujo N_2 - 0,032 * Tiempo \\
 & * Flujo N_2
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 1}$$

Donde:

$R_{Líquidos}$ es el porcentaje de líquidos obtenidos, T es la temperatura en °C, t es el tiempo en minutos y Q_{N_2} es el caudal de nitrógeno en L/min. La ecuación 1 representa un modelo con un ajuste de $R^2 = 94,5527\%$, este valor demuestra que la variabilidad del $R_{Líquidos}$ se ajusta y explica de manera adecuada con los factores estudiados en el diseño de experimentos.

5.3. Caracterización de productos de la pirólisis.

Luego de realizar el tratamiento por pirólisis de la biomasa residual del cultivo de piña, se escogieron los duplicados de las muestras tres, cuatro y cinco para su respectiva caracterización teniendo en cuenta el $R_{Líquidos}$ intermedio, menor y mayor respectivamente. Así mismo, de acuerdo

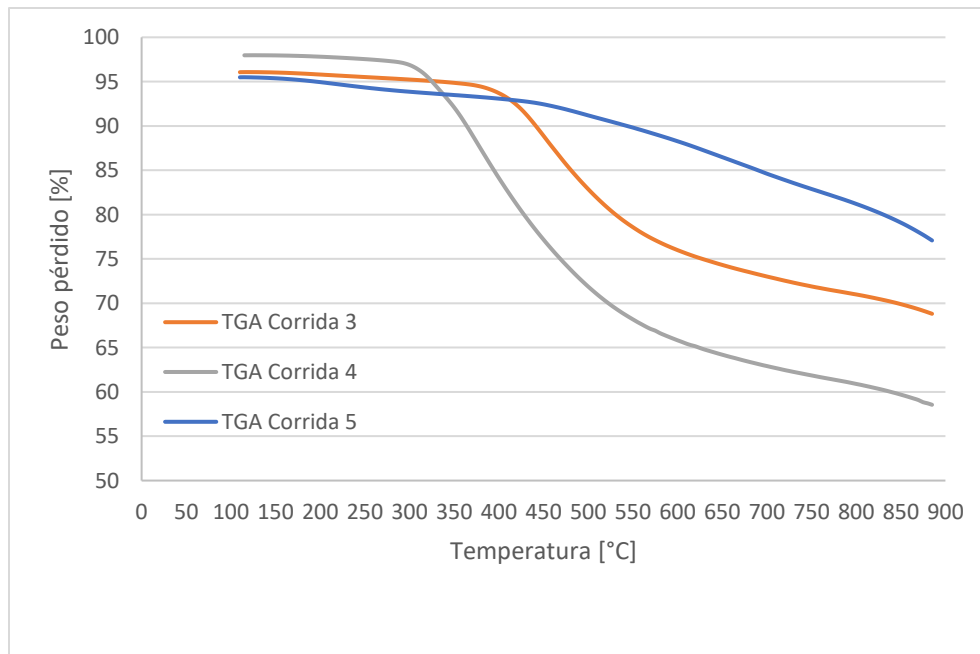
con la naturaleza de los productos obtenidos se aplicaron diferentes técnicas de caracterización para determinar su composición química, los resultados obtenidos se describirán a continuación.

5.3.1. Caracterización de los productos sólidos.

Los productos sólidos obtenidos del tratamiento por pirólisis se caracterizaron por medio de termogravimetría con un flujo de N₂ de 50 mL/min y una tasa de calentamiento de 50 °C/min, en la Figura 10 se muestran los resultados de dicha caracterización para las tres muestras estudiadas (rendimiento mayor, menor e intermedio). En esta figura se identifican: volátiles altos, medios, carbón fijo y residuos, comparando esta gráfica con la caracterización de la biomasa por TGA, se puede evidenciar que la zona de carbón fijo aumenta, lo cual corresponde a los sólidos generados luego del tratamiento por pirólisis.

Figura 10.

Gráfica TGA duplicados corridas 3, 4 y 5.



En la Tabla 3, se muestra el cálculo de la masa y los porcentajes correspondientes a las diferentes zonas de la gráfica, se destaca que el valor de carbón fijo en el duplicado de la corrida cuatro (4) disminuye en comparación con el duplicado de la corrida tres (3) debido a las condiciones de operación establecidas, puesto que la biomasa estuvo sometida a la misma temperatura, pero a un menor tiempo de residencia, el cual fue de 15 minutos. Así mismo, el valor de carbón fijo en el duplicado de la corrida cinco (5) aumenta en comparación con el duplicado de la corrida tres (3) y cuatro (4), ya que en este punto se encuentra el mejor rendimiento de los líquidos, por lo tanto, la biomasa estuvo sometida a una mayor temperatura, la cual fue de 600°C y un tiempo de residencia de 30 minutos.

Tabla 3.

Cálculo de porcentaje y pérdida de masa mediante análisis TGA.

<i>Corrida</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
<i>Masa inicial, mg</i>	7,969	7,364	8,848
<i>Volátiles altos, mg (%)</i>	0,275 (3,451%)	0,164 (2,222%)	0,415 (4,691%)
<i>Volátiles medios, mg (%)</i>	2,172 (27,260%)	2,904 (39,438%)	1,631 (18,434%)
<i>Carbón fijo, mg (%)</i>	5,020 (62,999%)	3,927 (53,331%)	6,213 (70,218%)
<i>Residuos, mg (%)</i>	0,0003 (0,010%)	0,0002 (0,011%)	0,0090 (0,191%)

Cabe resaltar que una mayor producción de líquidos implica una disminución en el rendimiento de los productos sólidos obtenidos, es decir, la cantidad de producto sólido que se obtiene disminuye en las pruebas en las cuales se obtuvieron mejores rendimientos para los líquidos. En la Figura 11, se pueden observar los sólidos obtenidos del tratamiento por pirólisis.

Figura 11.

Productos sólidos del tratamiento por pirólisis.



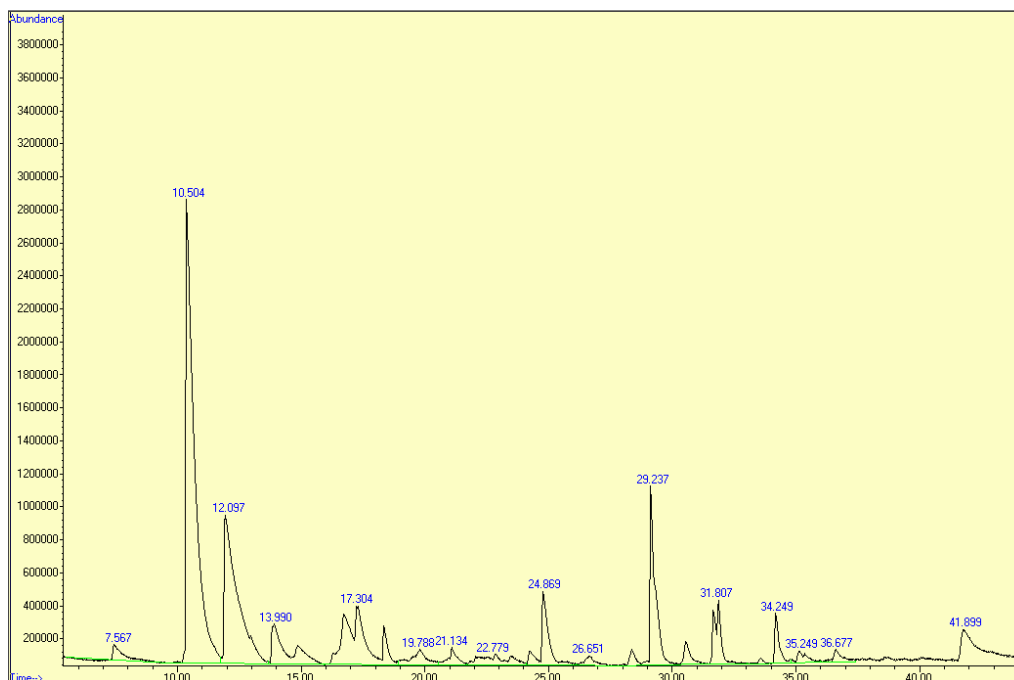
5.3.2. Caracterización de los productos líquidos.

Los productos líquidos obtenidos del tratamiento por pirólisis se caracterizaron por medio de cromatografía de gases, haciendo uso de una columna polar y otra apolar, los resultados se muestran a continuación.

En la Figura 12, se observa el tiempo de retención vs abundancia de los diferentes componentes de la muestra obtenida para la corrida tres (3), el análisis inicia a partir de los 10 minutos ya que este es el tiempo que tardó el equipo en leer el blanco del solvente utilizado. Además, se evidencia que el compuesto con mayor abundancia se reporta para un tiempo de retención igual a 10,504 minutos.

Figura 12.

Cromatografía de gases por columna polar corrida 3.



En la Tabla 4, se muestran todos los compuestos obtenidos para los diferentes tiempos de retención mostrados en la Figura 12.

Tabla 4.

Compuestos obtenidos por columna polar corrida 3.

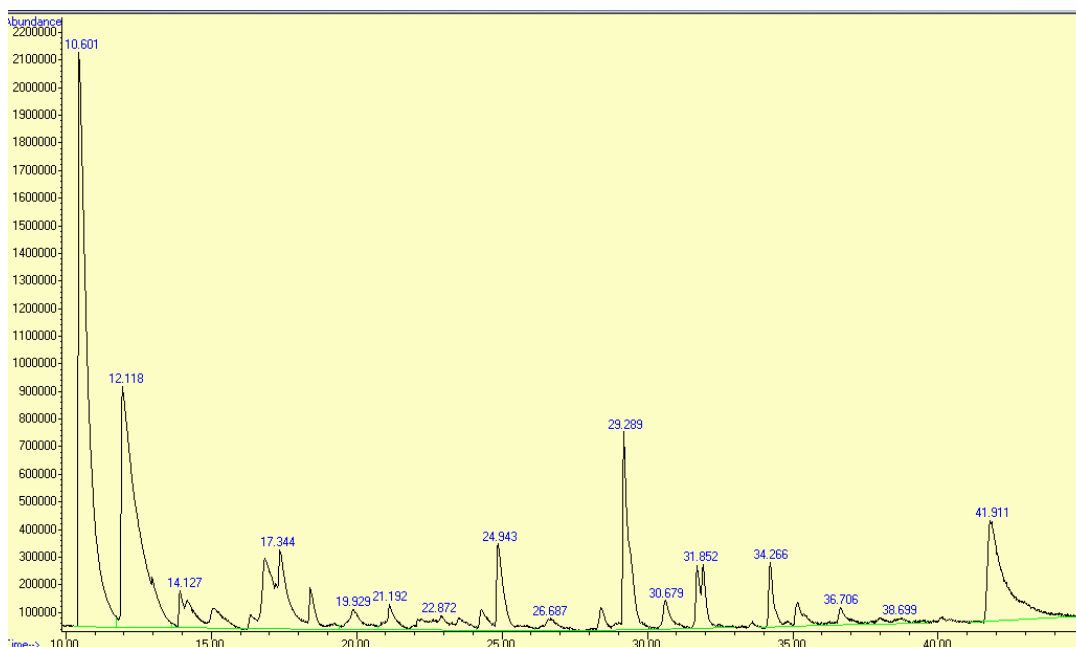
Tiempo de retención [min]	Compuesto	Tiempo de retención [min]	Compuesto
10,504	Ácido acético (Acetato)	26,651	2,6-dimetilfenol
12,097	Furfural (2-furfuraldehído)	29,237	Fenóxido de sodio
13,990	Ácido propiónico	31,807	2-etilfenol
17,304	5-metilfurfural	34,249	4-etilfenol
19,788	3,5,5-trimetil-2-ciclopenten-1-ona	35,249	5-acetoximetil-2-furaldehído
21,134	3,4-dihidropirano	36,677	2,6-dimetoxifenol
22,779	2,4-dimetil-4-ciclopenteno-1,3-diona	41,899	Furan-2-carbaldehído
24,869	2-metoxifenol		

En la Figura 13, se observan los diferentes picos de abundancia de los componentes para la muestra obtenida en la corrida cuatro (4), el análisis inicia a partir de los 10 minutos ya que este

es el tiempo que tardó el equipo en leer el blanco del solvente utilizado. Además, se evidencia que el compuesto con mayor abundancia se reporta para un tiempo de retención igual a 10,601 minutos.

Figura 13.

Cromatografía de gases por columna polar corrida 4.



En la Tabla 5, se muestran todos los compuestos obtenidos para los diferentes tiempos de retención mostrados en la Figura 13.

Tabla 5.

Compuestos obtenidos por columna polar corrida 4.

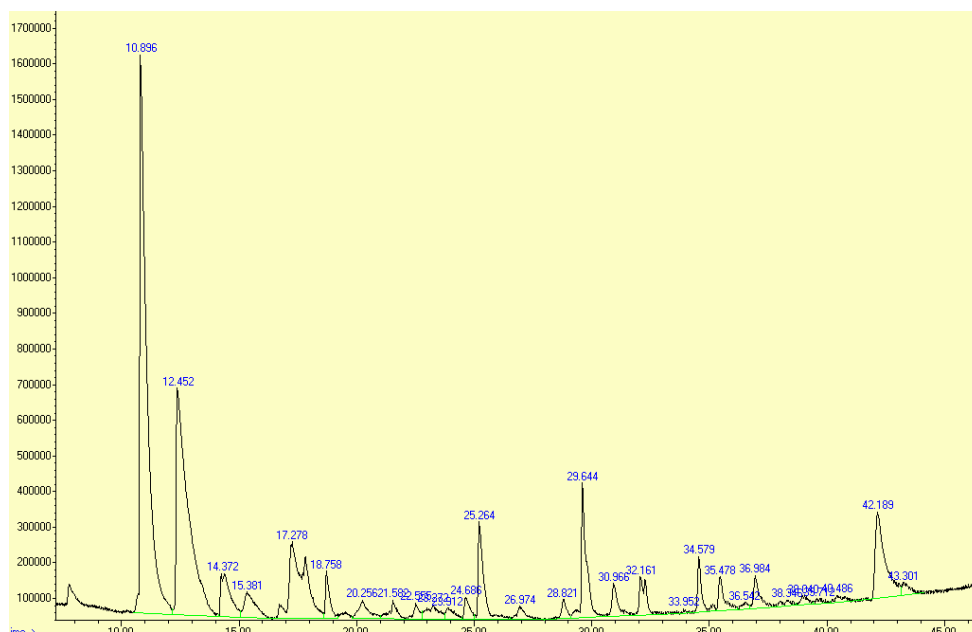
Tiempo de retención [min]	Compuesto	Tiempo de retención [min]	Compuesto
10,601	Ácido acético (Acetato)	26,687	Ácido isonicotínico-D1
12,118	Furan-2-Carbaldehído	29,289	Fenóxido de sodio
14,127	Ácido propanoico	30,679	4-etilguayacol
17,344	5-metilfurfural	31,852	2-etilfenol
19,929	6-metil-3,5-heptadien-2-ona	34,266	3-etilfenol

21,192	2(5H)-furanona (alfa,beta-crotonolactona)	36,706	2,6-dimetoxifenol
22,872	Ácido ciclopropanocarboxílico	38,699	1-octanamina
24,943	2-metoxifenol	41,911	Furan-2-carbaldehído

En la Figura 14, se observan los diferentes picos de abundancia de los componentes para la muestra obtenida en la corrida cinco (5), el análisis inicia a partir de los 10 minutos ya que este es el tiempo que tardó el equipo en leer el blanco del solvente utilizado. Además, se evidencia que el compuesto con mayor abundancia se reporta para un tiempo de retención igual a 10,896 minutos.

Figura 14.

Cromatografía de gases por columna polar corrida 5.



En la Tabla 6, se muestran todos los compuestos obtenidos para los diferentes tiempos de retención mostrados en la Figura 14.

Tabla 6.

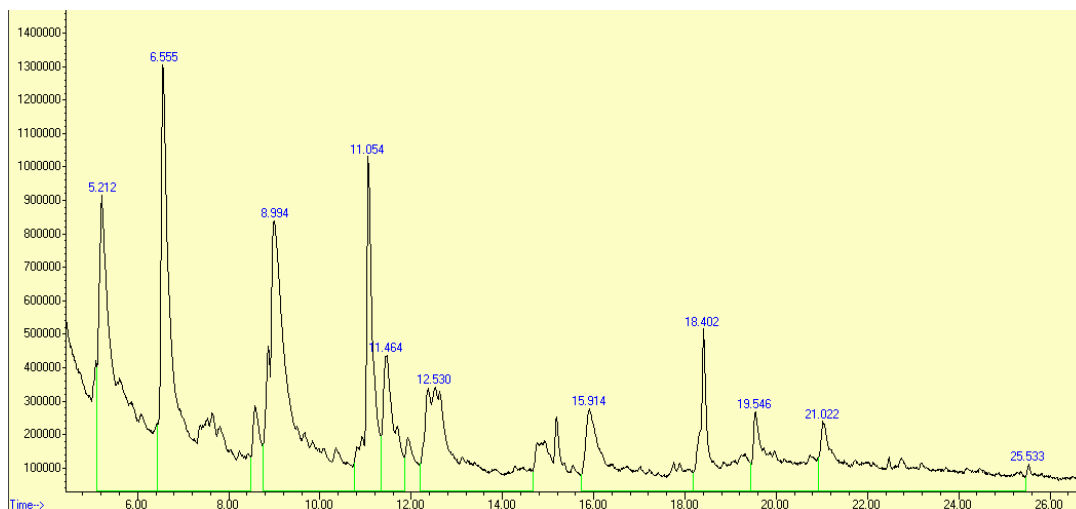
Compuestos obtenidos por columna polar corrida 5.

Tiempo de retención [min]	Compuesto	Tiempo de retención [min]	Compuesto
10,896	Ácido acético (Acetato)	29,644	Fenóxido de sodio
12,452	Furan-2-carbaldehído	30,966	2-(2-metoxifenil)etanol
14,372	Ácido propanoico	32,161	2-etilfenol
15,381	2-furil metil cetona	33,952	6H-dibenzo(b,d)piran-1-ol
17,278	Furan-2-carbaldehído	34,579	3- etilfenol
18,758	Alcohol furfurílico	35,478	5-Acetoximetil-2-furaldehído
20,256	1,1-dimetil-1,2-dihidrosilina	36,542	16-dien-20-one 3-acetato
21,582	Pirano	36,984	2,6-dimetoxifenol
22,555	Alcohol furfurílico	38,346	16-dien-20-one 3-acetato
23,272	Ácido 3,3-dimetil acrílico	39,040	6H-dibenzo(b,d)piran-1-ol
23,912	Alcohol alílico	39,712	6H-dibenzo(b,d)piran-1-ol
24,686	2-hidroxi-3-metilclopent-2-enona	40,486	6H-dibenzo(b,d)piran-1-ol
25,264	2-metoxifenol	42,189	Furan-2-carbaldehído
26,974	9-oxabicyclo[6.1.0]no-6-en-2-uno	43,301	2H-1-benzopirano-2-ona
28,821	2-acetilpirrol		

En la Figura 15, se observan los diferentes picos de abundancia de los componentes para la muestra obtenida en la corrida tres (3), el análisis inicia a partir de los 5 minutos ya que este es el tiempo que tardó el equipo en leer el blanco del solvente utilizado. Además, se evidencia que el compuesto con mayor abundancia se reporta para un tiempo de retención igual a 6,555 minutos.

Figura 15.

Cromatografía de gases por columna apolar corrida 3.



En la Tabla 7, se muestran todos los compuestos obtenidos para los diferentes tiempos de retención mostrados en la Figura 15.

Tabla 7.

Compuestos obtenidos por columna apolar corrida 3.

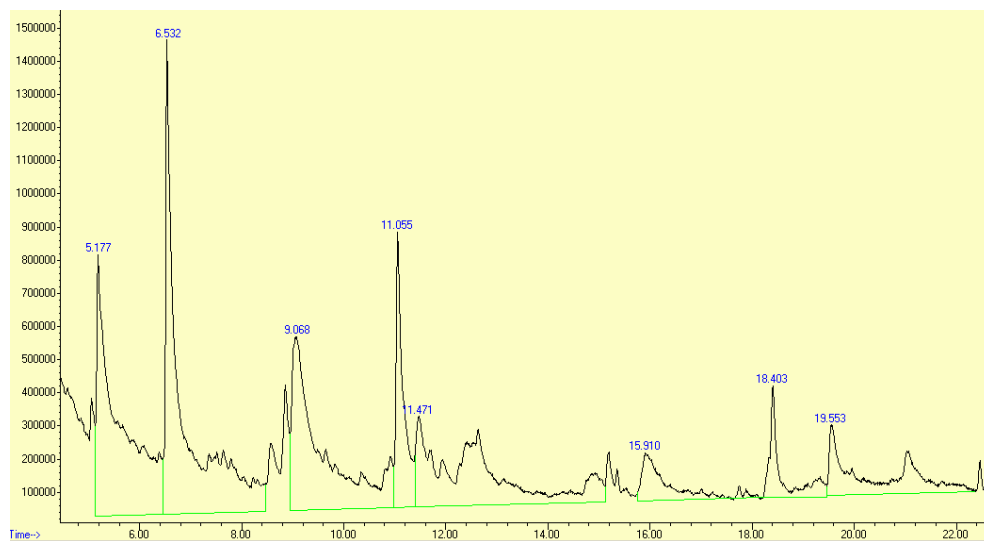
Tiempo de retención [min]	Compuesto
5,212	1-(2-furil) Etanona
6,555	5-metilfurano-2-carbaldehído
8,994	Fenol
11,054	2-metoxifenol
11,464	O-cresol
12,530	P-cresol
15,914	4-etilfenol
18,402	Benceno Etanol
19,546	1,3,5-bencenotriol
21,022	Fenol
25,533	Octadecano

En la Figura 16, se observan los diferentes picos de abundancia de los componentes para la muestra obtenida en la corrida cuatro (4), el análisis inicia a partir de los 5 minutos ya que este

es el tiempo que tardó el equipo en leer el blanco del solvente utilizado. Además, se evidencia que el compuesto con mayor abundancia se reporta para un tiempo de retención igual a 6,532 minutos.

Figura 16.

Cromatografía de gases por columna apolar corrida 4.



En la Tabla 8, se muestran todos los compuestos obtenidos para los diferentes tiempos de retención mostrados en la Figura 16.

Tabla 8.

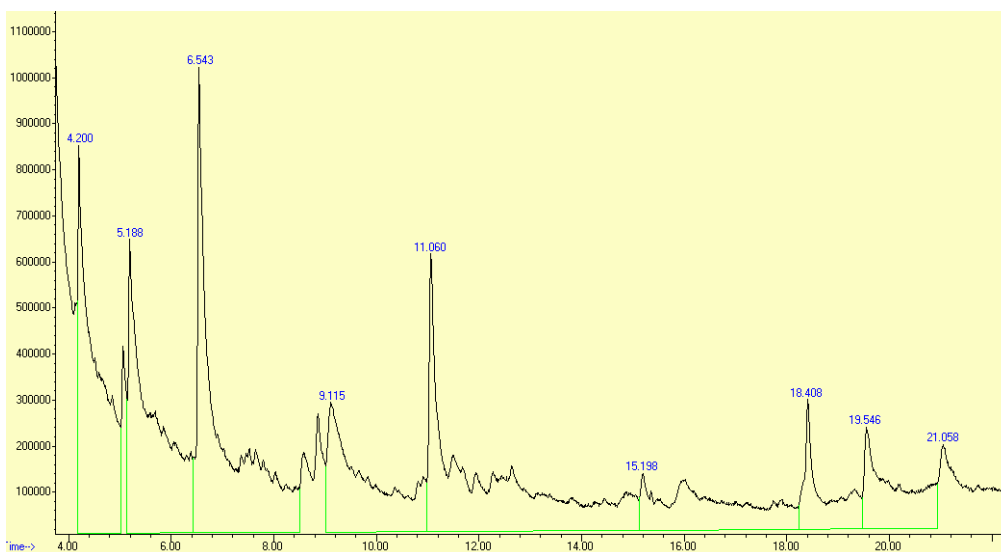
Compuestos obtenidos por columna apolar corrida 4.

Tiempo de retención [min]	Compuesto
5,177	1,4-dimetilciclohexano
6,532	5-metilFurano-2-carbaldehído
9,068	Fenol
11,055	2-metoxifenol
11,471	O-cresol
15,910	Fenol
18,403	Benceno etanol
19,553	5-formil-2-furfuriletanoato

En la Figura 17, se observan los diferentes picos de abundancia de los componentes para la muestra obtenida en la corrida cinco (5), el análisis inicia a partir de los 3 minutos ya que este es el tiempo que tardó el equipo en leer el blanco del solvente utilizado. Además, se evidencia que el compuesto con mayor abundancia se reporta para un tiempo de retención igual a 6,543 minutos.

Figura 17.

Cromatografía de gases por columna apolar corrida 5.



En la Tabla 9, se muestran todos los compuestos obtenidos para los diferentes tiempos de retención mostrados en la Figura 17.

Tabla 9.

Compuestos obtenidos por columna apolar corrida 5.

Tiempo de retención [min]	Compuesto
4,200	2-furanocarboxaldehído
5,188	Etanona
6,543	2-furanocarboxaldehído
9,115	Fenol
11,060	Fenol

15,198	4-metoxi-2-metilfenol
18,408	Guayacol
19,546	Ácido 3-metil-2-furoico

Como se puede evidenciar los productos líquidos analizados por medio de cromatografía de gases con columna apolar y polar presentan composiciones químicas similares, sin embargo, es importante indicar que existe presencia mayoritaria de compuestos polares en contraposición con los identificados en la columna apolar. Los compuestos identificados coinciden con los compuestos presentes en otros aceites pirolizados obtenidos por Urien-Pinedo (2013) mediante el tratamiento por pirólisis de la biomasa residual. Se recomienda realizar una extracción líquido-líquido o un proceso de roto evaporación con el fin de refinar el aceite pirolizado y así disminuir la cantidad de agua presente en el mismo con el fin de mejorar la identificación de los componentes presentes en los líquidos obtenidos.

5.3.3. Caracterización de los productos gaseosos.

Los productos gaseosos obtenidos del tratamiento por pirólisis fueron capturados en bolsas especiales para su almacenamiento y posterior caracterización por medio de cromatografía, en la Tabla 10 se muestran los resultados de dicha caracterización.

Tabla 10.

Resultados cromatografía de gases.

ID muestra	Componente	Área curva	% comp. normalizado
<i>Corrida 3</i>	CH ₄	0	0,000
	CO ₂	2916,835	100,000
	H ₂ S	0	0,000
<i>Duplicado corrida 3</i>	CH ₄	0	0,000
	CO ₂	2238,8918	100,000

	H ₂ S	0	0,000
<i>Corrida 4</i>	CH ₄	0	0,000
	CO ₂	259,4119	100,000
	H ₂ S	0	0,000
<i>Duplicado corrida 4</i>	CH ₄	0	0,000
	CO ₂	6953,4633	100,000
	H ₂ S	0	0,000
<i>Corrida 5</i>	CH ₄	57,6392	2,065
	CO ₂	3558,5172	97,935
	H ₂ S	0	0,000
<i>Duplicado corrida 5</i>	CH ₄	33,33522	2,839
	CO ₂	1485,207	97,161
	H ₂ S	0	0,000

De la caracterización de los gases se esperaba obtener CO, CO₂, CH₄, H₂, H₂S, alcanos y alquenos (Baray-Guerrero *et al.*, 2019), sin embargo, debido a las condiciones del cromatógrafo utilizado únicamente se identificaron tres de estos gases, CH₄, CO₂ y H₂S, razón por la cual el porcentaje normalizado está medido respecto a la cantidad de estos despreciando los gases que no se analizaron. No obstante, en las tres corridas analizadas prevaleció el CO₂, con excepción en la corrida del mayor rendimiento hacia líquidos donde se obtuvo una pequeña cantidad de CH₄.

Finalmente, respondiendo a la pregunta de investigación planteada en el proyecto, se obtuvieron productos en estado sólido, líquido y gaseosos resultantes del tratamiento por pirólisis de la cáscara de piña, cada tipo de producto fue caracterizado acorde a las posibles utilidades de estos en la generación de energías alternativas. Debido al alto contenido de carbono presente en los productos sólidos, estos pueden utilizarse en la generación de energía a partir de su quema, sin embargo, se recomienda realizar una caracterización adicional para conocer su tamaño de partícula y verificar su viabilidad en la producción de carbones activados. Los compuestos líquidos

obtenidos reúnen una variedad de compuestos orgánicos asociados a la familia del furano, fenol y ácido acético, entre otros, que al purificarse podrían ser de gran utilidad en la industria nacional como insumos para el sector energético y producción de nuevos materiales. Por último, los compuestos gaseosos analizados arrojaron mayoritariamente presencia de CO₂, razón por la cual se considera aplicar nuevas tecnologías para su aprovechamiento.

6. Conclusiones.

Las caracterizaciones realizadas a la cáscara de piña seca muestran la capacidad de esta en la producción de compuestos volátiles condensables altos, medios y bajos, como también su porcentaje de carbón fijo y residuos, además de verificar su potencial energético y composición química aproximada de acuerdo con lo expresado en literatura.

El montaje del equipo a escala laboratorio influye directamente sobre el rendimiento de este en el tratamiento por pirólisis, sin embargo, el mayor rendimiento obtenido en función de la conversión a productos líquidos fue de 34,63%, mientras que el menor rendimiento tuvo un valor de 21,87%.

De acuerdo con las condiciones de operación establecidas, las variables temperatura y tiempo presentan un efecto significativo positivo sobre el rendimiento de los productos líquidos, ya que a mayor temperatura y menor tiempo de residencia se obtiene una mayor producción de estos. Así mismo, el flujo de N₂ no muestra significancia sobre el rendimiento del producto de interés.

Las caracterizaciones realizadas a los productos sólidos obtenidos mostraron un aumento en la composición de carbono fijo en comparación con la biomasa inicial, desde el 9,915% m/m

hasta el 70,218% m/m, este tipo de sólido debido a su tamaño de partícula podría ser utilizado en la fabricación de carbones activados.

El análisis por medio de DSC muestra picos endotérmicos y exotérmicos relacionados con las reacciones de degradación de las moléculas que conforman la cáscara de piña y adicionalmente, se calcularon los valores de la capacidad calorífica de la cáscara de piña en un rango de temperatura entre 5 y 300°C, dichos valores se encuentran entre 2,4 y 3,5 J/g*°C.

La espectroscopía de infrarrojo muestra los picos de transmitancia vibracional de diferentes tipos de enlaces como C-H, C-H₂, C-O, C-O-C, O-H, C=O, los cuales para determinadas longitudes de onda que hacen parte del espectro infrarrojo de moléculas como celulosa, hemicelulosa y lignina, lo que brinda una composición química cualitativa de la cáscara de piña.

Las muestras de los productos gaseosos analizados mediante cromatografía muestran una composición mayoritaria de CO₂ con pequeñas cantidades de CH₄ en las muestras con mayor rendimiento. Aunque no se obtuvo una amplia composición en los gases, se puede indicar que el cromatograma de la muestra cumple con lo esperado en literatura.

Según los resultados obtenidos en el presente trabajo, los productos líquidos de mayor abundancia son el ácido acético y el furano carboxaldehído. No obstante, se identificaron otros compuestos como benceno etanol u octadecano que tienen usos aplicativos como combustibles o aditivos de combustibles. Por lo tanto, se hace necesario el uso de tecnologías incluyendo sistemas de separación líquido-líquido o destilación fraccionada para la extracción de componentes valiosos que contribuyan a la transformación de la biomasa residual del cultivo de piña para el sector industrial y energético.

7. Recomendaciones.

Se recomienda realizar una limpieza periódica del material utilizado para la recolección de los productos líquidos debido a que estos ocasionan desgaste en las mangueras y el material de vidrio, ocasionando un efecto negativo en el rendimiento del producto de interés.

Se recomienda realizar un análisis de la cáscara de piña proveniente de las regiones Girón y Lebrija con el fin de obtener los porcentajes de celulosa, hemicelulosa y lignina presentes en este residuo, de esta manera se compararían más exactamente los resultados obtenidos en el presente documento.

Se recomienda analizar el diámetro de partícula de los productos sólidos carbonosos obtenidos, ya que pueden ser tratados con ácido para la obtención de carbón activado.

Se recomienda realizar rotoevaporación o destilación fraccionada para extraer los componentes valiosos que se encuentran presentes en los líquidos obtenidos, depreciando el agua presente en los mismos.

Referencias bibliográficas.

- Arévalo, W. (2015). *La Biomasa: Una Alternativa Energética Proveniente de la Vida Misma*. Obtenido de <https://docplayer.es/17321242-La-biomasa-una-alternativa-energetica-proveniente-de-la-vida-misma.html>
- Baray-Guerrero, M. d., Porras-Flores, D. A., Hoffmann-Esteves, H. E., & Manjarrez-Dominguez, C. B. (2019). Tratamiento de la biomasa lignocelulósica mediante la pirolisis lenta y a baja temperatura para la producción de biocombustibles. *Revista de Energías Renovables*, 1-9.
- Barroso, I. (Abril de 2020). *Termogravimetría. Fundamentos y aplicaciones*. Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/340621119_Termogravimetria_Fundamentos_y_Aplicaciones
- Carmona-Pardo, N. (2019). *Caracterización térmica de biorresiduos Ananas comosus, Musa AAB Simmonds, Solanum tuberosum para conocer su potencial energético y tiempo de vida útil*. Cali, Colombia.
- CNE. (Mayo de 2007). *Proyectos de biomasa*. Obtenido de <https://energia.gob.cl/sites/default/files/documentos/guiabiomasaeia.pdf>
- Decheco-Egúsqüiza, A. C. (2016). *APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS DE Ananas comosus (PIÑA) PARA LA PRODUCCIÓN DE ETANOL POR VÍA FERMENTATIVA DE Saccharomyces cerevisiae*. Callao, Perú.
- García-Rojas, L., Aguiar Trujillo, L., & Márquez-Montesino, F. (2008). Influencia de varios factores en el rendimiento de los productos de la pirolisis rápida de paja de arroz en lecho fluidizado. *Ingeniería Mecánica*, 81-86.
- Kumar-Veeramachineni, A., Sathasivam, T., Muniyandy, S., Janarthanan, P., James-Langford, S., & Yau-Yan, L. (2016). Optimizing Extraction of Cellulose and Synthesizing Pharmaceutical Grade Carboxymethyl Sago Cellulose from Malaysian Sago Pulp. *Applied sciences*, 1-18.
- Min. Agricultura. (22 de Mayo de 2018). *Ministerio de agricultura y desarrollo rural*. Obtenido de <https://www.minagricultura.gov.co/noticias/Paginas/Producci%C3%B3n-de-pi%C3%B1a-llegar%C3%ADa-a-m%C3%A1s-950-mil-toneladas-en-2018,-calcula-MinAgricultura-.aspx#:~:text=La%20zona%20de%20Santander%20y,31%2C5%20toneladas%20por%20hect%C3%A1rea.>
- Min. Agricultura. (Junio de 2019). *Ministerio de agricultra y desarrollo rural*. Obtenido de <https://sioc.minagricultura.gov.co/Pasifloras/Documentos/2019-06-30%20Cifras%20Sectoriales%20PI%C3%91A.pdf>
- Min. Transición Ecológica . (2018). *Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico*. Obtenido de <https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/gestion/sistema->

tratamiento/Pirolisis.aspx#:~:text=La%20pirolisis%20es%20una%20degradaci%C3%B3n,produzcan%20las%20reacciones%20de%20combusti%

Mondragón-Cortez, P. (Julio de 2017). *ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO PARA TODOS*. Obtenido de https://ciatej.mx/files/divulgacion/divulgacion_5a43b7c09fdc1.pdf

Nogales-Delgado, S. (2015). *REDUCCIÓN DE LAS EMISIONES ASOCIADAS A LA COMBUSTIÓN Y PIRÓLISIS DE BIOMASA MEDIANTE DIVERSOS MÉTODOS*. Badajoz, España.

Ortega, Y., & Agüero-Alvarado, R. (2005). EFECTO DE LA COBERTURA DE RASTROJOS EN LA GERMINACIÓN DEL ARROZ (*Oryza sativa* L.) Y PRINCIPALES MALEZAS ASOCIADAS. *AGRONOMÍA MESOAMERICANA*, 51-61.

Parthasarathy, P., Choi, H. S., Park, H. C., Hwang, J. G., Yoo, H. S., Lee, B.-K., & Upadhyay, M. (2016). Influence of process conditions on product yield of waste tyre pyrolysis- A review. *Korean J. Chem. Eng.*, 2268-2286.

Pérez, J. (2010). *Espectroscopia ATR-FTIR de la celulosa*. Obtenido de <https://www.redalyc.org/pdf/730/73013006008.pdf>

Quintero, Q. (2012). *Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural*. Obtenido de https://www.cyted.org/sites/default/files/webinario_01_rebibir_grupo_gbi_y_syrras.pdf

Rojas González, A. F., & Flórez Montes, C. (2019). VALORIZACIÓN DE RESIDUOS DE FRUTAS PARA COMBUSTIÓN Y PIRÓLISIS. *Revista Politécnica ISSN 1900-2351*, 42-53.

Sánchez, J. D., Ramírez, G. E., & Barajas, M. J. (2016). Estudio cinético comparativo de la pirólisis de cáscara de mandarina y piña. *Elsevier BV*, 192-201.

Sánchez-Amaya, T., & Durango-Lara, I. T. (2019). *Encuentro de socialización de experiencias investigativas en la Facultad de Ciencias y Educación*. Bogotá, D.C.: Editorial UD.

STATPOINT TECHNOLOGIES, INC. (2014). *STATGRAPHICS Centurion XVII, Manual de usuario*. Estados Unidos de América: STATPOINT TECHNOLOGIES, INC.

Suriñach, S., Baro, M., Bordas, S., Clavaguera, N., & Clavaguera-Mora, M. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *BOL. SOC. ESP. CERAM.*, 11-17.

UPME. (2015). *Integración de las energías renovables no convencionales en Colombia*. Obtenido de http://www.upme.gov.co/Estudios/2015/Integracion_Energias_Renovables/INTEGRACION_ENERGIAS_RENOVANLES_WEB.pdf

Urien-Pinedo, A. (2013). *OBTENCIÓN DE BIOCARBONES Y BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE PIRÓLISIS DE BIOMASA RESIDUAL*.

Vargas-Vargas, M. A., Hernández-Chaverri, R. A., & Jiménez-Silva, A. (2019). Caracterización de la biomasa de piña (*Ananas comosus*) y su valoración en la propagación micelial del hongo shiitake (*Lentinula edodes*). *Yulök Revista de Innovación Académica.*, 13-27.

Apéndices

Apéndice A. *Secado de la biomasa residual.*

El horno de convección utilizado fue UN 110 donde se secaron las muestras de cáscara de piña a una temperatura de 105 °C, esta temperatura fue fijada para realizar un secado lento conservando las propiedades y demás componentes presentes en la cáscara de piña. A su vez, dicha cáscara fue pesada antes y después del proceso de secado con el fin de conocer el porcentaje de humedad presente en las muestras escogidas, en la Figura A2 se muestra el proceso de secado de la misma.

Figura A1.

Horno de secado.



Figura A2.

Cáscara de piña (a) antes y (b) después del proceso de secado.



(a)

(b)

Apéndice B. Molienda de la biomasa residual.

El molino empleado fue Standard Modelo N.03 Wiley Mill donde se utilizaron dos tipos de mallas para clasificar las muestras, en la primera etapa de molienda, se utilizó una malla con diámetro de 2 mm, y para la segunda etapa, se utilizó una con diámetro de 1 mm, esto con el fin de no sobrecargar la capacidad del molino. Posteriormente, las muestras fueron almacenadas de acuerdo con el diámetro de partícula obtenido, por una parte, se almacenaron juntos los diámetros menores e iguales a 1 mm y por otra, los diámetros mayores a 1 mm.

Figura B1.

Cáscara de piña molida.



Figura B2.

Molino de cuchillas.



Apéndice C. Diseño de experimentos.

Teniendo en cuenta las variables definidas para el diseño de experimentos planteado, las combinaciones obtenidas para el desarrollo de las pruebas experimentales se muestran a continuación en la Tabla C1.

Tabla C1.

Condiciones de operación del diseño experimental.

N° Prueba	Temperatura [°C]	Tiempo pirólisis [min]	Flujo de gas [L/min]
1	600	30	4
2	600	15	4
3	400	30	4
4	400	15	4
5	600	30	2
6	600	15	2
7	400	30	2
8	400	15	2
9	600	30	4
10	600	15	4
11	400	30	4
12	400	15	4
13	600	30	2
14	600	15	2
15	400	30	2
16	400	15	2

Apéndice D. *Caracterización de la biomasa residual.*

La caracterización por termogravimetría fue llevada a cabo en el equipo TGA 5500 a una velocidad de calentamiento de 5°C/min y 15°C/min desde temperatura ambiente hasta 1100°C en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 2 ml/min (Carmona-Pardo, 2019). En la figura C1 se muestra el equipo usado.

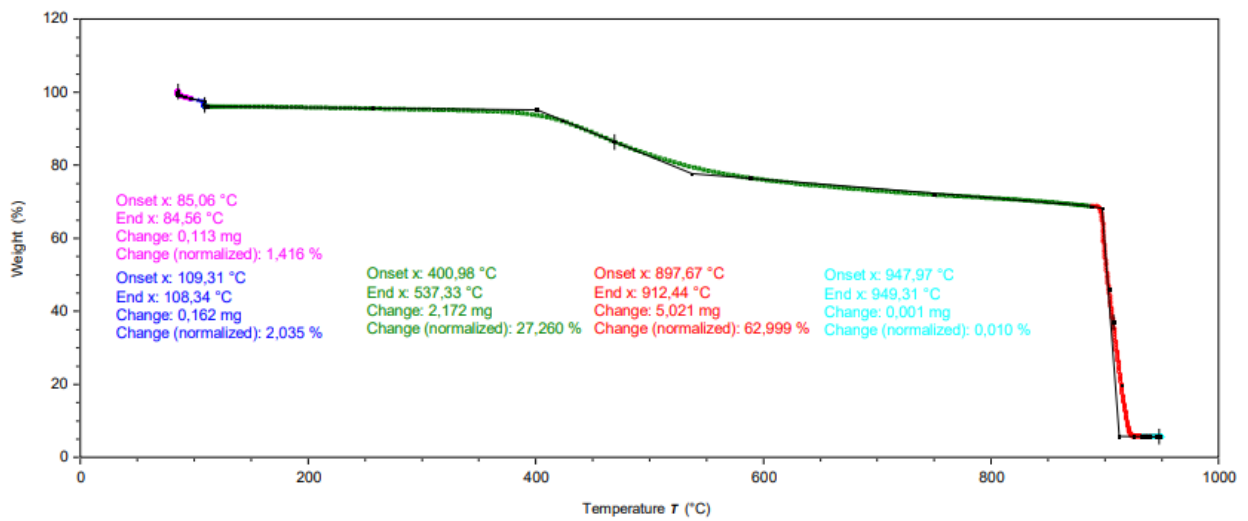
Figura D1.

TGA 5500.



Figura D2.

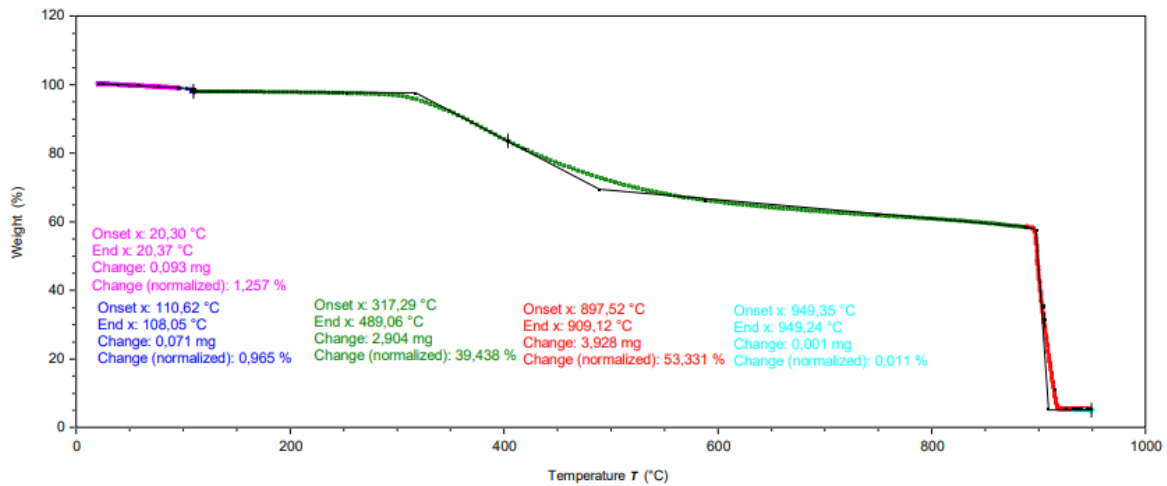
Gráfica TGA Duplicado corrida 3.



Nota: Adaptado de TA Instruments Trios V5.1.1.46572.

Figura D3.

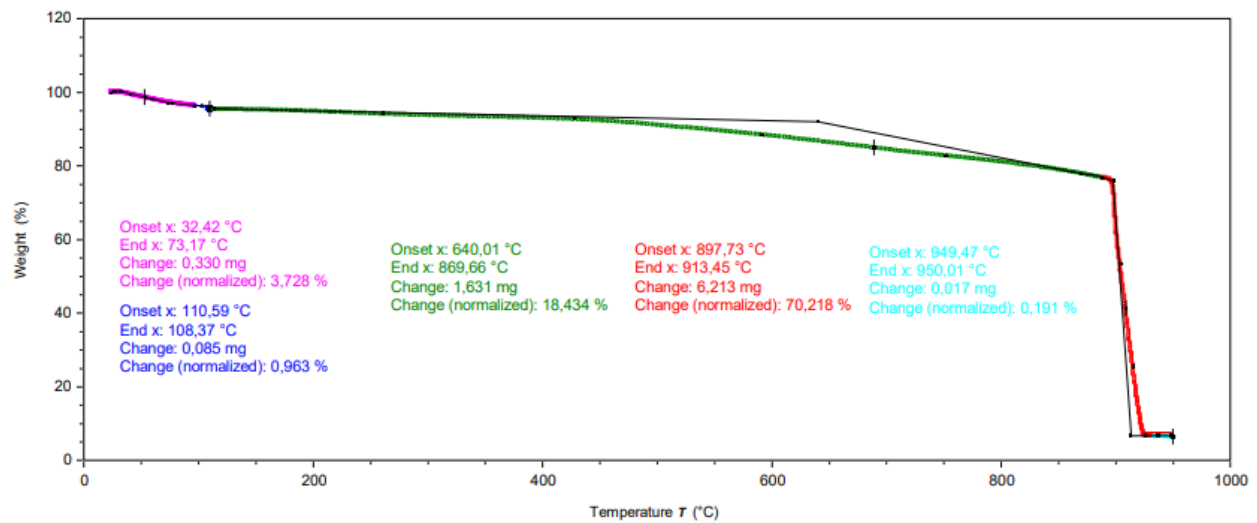
Gráfica TGA Duplicado corrida 4.



Nota: Adaptado de TA Instruments Trios V5.1.1.46572.

Figura D3.

Gráfica TGA Duplicado corrida 5.



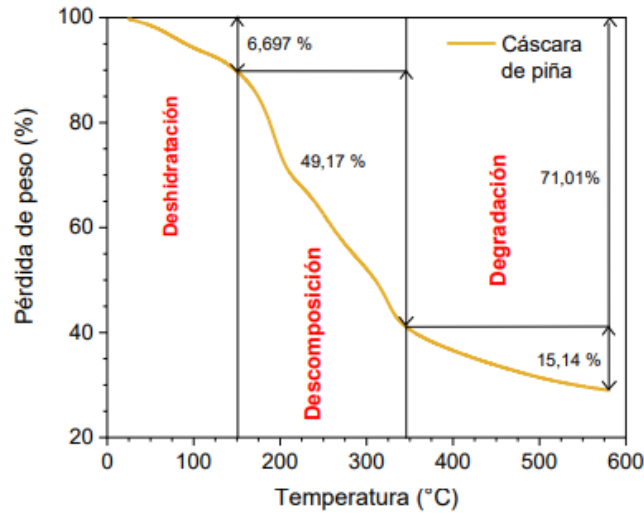
Nota: Adaptado de TA Instruments Trios V5.1.1.46572.

Apéndice E. Resultados termogravimetría biomasa residual.

En la figura D1 se observan las diferentes etapas de pérdida porcentual de peso vs temperatura de la cáscara de piña estudiadas por Carmona-Pardo.

Figura E1.

Termograma de estabilidad térmica de la cáscara de piña.



Nota: Adaptado de (Carmona-Pardo, 2019).

Apéndice F. Calorimetría Diferencial de Barrido.

En la Tabla D1 se asocia la capacidad calorífica de la cáscara de piña seca calculada por medio de la norma ASTM-E1269 para DSC a diferentes temperaturas. Se evidencia un aumento en la capacidad calorífica en relación con la temperatura, lo que implica que la cáscara de piña tiene un alto potencial energético.

Tabla F1.

Capacidad calorífica de la cáscara de piña a diferentes temperaturas.

Temperatura [°C]	Cp [J/g*°C]
6,85	2,378
16,85	2,452
26,85	2,523
36,85	2,590
46,85	2,653
56,85	2,713
66,85	2,770

76,85	2,823
86,85	2,874
96,85	2,922
10,85	2,968
11,85	3,012
126,85	3,053
136,85	3,092
146,85	3,129
156,85	3,165
166,85	3,198
176,85	3,229
186,85	3,261
196,85	3,291
206,85	3,318
216,85	3,345
226,85	3,371
236,85	3,395
246,85	3,418
256,85	3,441
266,85	3,462
276,85	3,483

Apéndice G. *Caracterización de líquidos por cromatografía.*

La caracterización por cromatografía fue llevada a cabo con a un flujo de gas de 20 mL/min, una presión 7,6522 psi, una temperatura de 250°C en columna polar DB-WAX: 240251358 y columna apolar HP1. En la figura G1 se muestra el equipo usado.

Figura G1.

Equipo cromatografía.



Figura G2.

Productos líquidos del tratamiento por pirólisis.

