

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA PIRÓLISIS DE CÁSCARA DE MANDARINA Y
PIÑA**

JUAN DAVID ELIÉCER SÁNCHEZ VARGAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2015**

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA PIRÓLISIS DE CÁSCARA DE MANDARINA Y
PIÑA**

JUAN DAVID ELIÉCER SÁNCHEZ VARGAS

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

Director

**MARTHA JULIANA BARAJAS MENESES
Ingeniera Química PhD**

Codirector

**MARIA PAOLA MARADEI GARCIA
Ingeniera Química PhD**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2015

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Martha Barajas, por su guía, su dedicación y todo el apoyo brindado en el transcurso de este trabajo.

A la Profesora Paola Maradei, y Sebastián Vecino, por su apoyo y guía durante las pruebas en planta Piloto.

A la Universidad Industrial de Santander, en especial a la Escuela de Ingeniería Química por el apoyo y los recursos que brinda en la realización de estos trabajos.

A Luis Eduardo Perez Carreño, a Wilson Eduardo Perez Soler y especialmente a Guillermo Acero, por su disposición en la colaboración con los procedimientos requeridos para los análisis realizados.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	13
1. MARCO TEÓRICO	18
1.1. PIRÓLISIS Y PRODUCTOS.....	18
1.2. TIPOS DE PIRÓLISIS	18
1.3. FACTORES DETERMINANTES EN LOS RENDIMIENTOS DE LOS PRODUCTOS	19
1.4. MODELOS CINÉTICOS DE PIRÓLISIS.....	20
1.5. GRADOS DE INSATURACIÓN	23
2. METODOLOGÍA.....	24
2.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA.....	24
2.1.1. Análisis termogravimétrico.....	24
2.1.2. Análisis de espectroscopía infrarroja	24
2.2. ESTUDIO CINÉTICO EXPLORATORIO A ESCALA MICRO.....	25
2.3. PIRÓLISIS EN PLANTA PILOTO	26
2.3.1. Descripción del equipo.....	26
2.3.1. Procedimiento experimental	28
2.3.2. Preparación de materia prima.....	29
2.4. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS	29
2.4.1. Espectroscopía ir	29
2.4.2. GC/MS.....	30

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	31
3.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA	31
3.1.1. Análisis termogravimétrico	31
3.1.2. Análisis de espectroscopía infrarroja de materia prima	31
3.2. ESTUDIO EXPLORATORIO A ESCALA MICRO.....	32
3.3. PIRÓLISIS EN PLANTA PILOTO.....	35
3.4. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS	36
3.4.1. Espectroscopía infrarroja para aceites de pirólisis	36
3.4.2. Caracterización de productos por gc/ms.	37
4. CONCLUSIONES	42
BIBLIOGRAFÍA.....	ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.
BIBLIOGRAFÍA EN ORDEN ALFABÉTICO.	47
ANEXOS	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reactor piroítico escala piloto	27
Figura 2. Montaje del reactor	28
Figura 3. Conversión vs Temperatura para mandarina y piña.....	32
Figura 4. Curvas DTG para cáscara de mandarina y piña	33
Figura 5. Aproximación de Coats & Redfern para los datos obtenidos de mandarina y piña.....	33

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Análisis próximo de materia prima	Error! Bookmark not defined.
Tabla 2. Contenido lignocelulósico estimado.	Error! Bookmark not defined.
Tabla 3. Parámetros cinéticos para pirólisis de cáscara de mandarina.	34
Tabla 4. Parámetros cinéticos para pirólisis de cáscara de piña	34
Tabla 5. Distribución tamaño de partícula del alimento	Error! Bookmark not defined.
Tabla 6. Rendimientos máxicos de los productos obtenidos en pirólisis a escala piloto	Error! Bookmark not defined.
Tabla 7. Altura de pico para 1645 cm^{-1}	36
Tabla 8. Análisis de grados de insaturación	Error! Bookmark not defined.
Tabla 9. Comparación entre los grados de insaturación de los productos obtenidos a 460 y 600°C	40

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A: MÉTODO COATS & REDFERN.....	50
ANEXO B: PROTOCOLOS DE OPERACIÓN DEL REACTOR PIROLÍTICO.....	53
ANEXO C: TABLAS DE PARÁMETROS CINÉTICOS.....	60
ANEXO C: ESPECTROS INFRARROJOS.....	62
ANEXO D: ESPECTROS DE MASA DE LOS ACEITES DE PIRÓLISIS.....	66

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO CINÉTICO DE LA PIRÓLISIS DE CÁSCARA DE MANDARINA Y PIÑA*

AUTOR: JUAN DAVID ELIÉCER SÁNCHEZ VARGAS**

PALABRAS CLAVES: Cinética, pirólisis de biomasa, mandarina, piña, energía de activación, factor de frecuencia, desproporción de radicales, Coats-Redfern.

DESCRIPCIÓN:

La pirólisis de la cáscara de mandarina y piña han sido estudiados. La pirólisis de estas biomásas presenta en común 4 etapas cinéticas, cada una con su respectiva energía de activación. Las dos biomásas presentan en común una etapa donde la energía de activación es aproximadamente cero. Los autores consideraron que la reacción de desproporción de radicales y la formación de enlaces dobles es la causa de valores tan bajos de la energía de activación.

La segunda etapa de la pirólisis de la cáscara de mandarina presenta una energía de activación de 15 kJ/kmol entre 220 – 350°C mientras que la de piña presenta una energía de activación de 24.74 KJ/kmol entre 270 y 350°C. En este rango de temperaturas se observa que la pirólisis es más rápida para la cáscara de mandarina en un rango más amplio de temperaturas. Como consecuencia se utilizó la cascara de mandarina en un reactor piloto utilizando 460 y 600°C como temperaturas de reacción.

Los aceites de pirólisis producidos fueron estudiados con GC/MS y espectroscopía de infrarrojo. Los análisis muestran que el aceite de pirólisis producido a 460°C tiene un número mayor de grados de Insaturación. Estos resultados evidencian que las temperaturas entre 350°C y 460°C favorecen la formación de enlaces dobles a través de mecanismos de desproporción de radicales.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directora: PhD. Martha Juliana Barajas Meneses. Codirectora: PhD María Paola Maradei García.

ABSTRACT

TITLE: KINETIC STUDY OF THE PYROLYSIS OF MANDARIN AND PINEAPPLE PEEL *

AUTHOR: JUAN DAVID ELIÉCER SÁNCHEZ VARGAS**

KEYWORDS: Kinetics, biomass pyrolysis, mandarin, pineapple, activation energy, frequency factor, radical disproportionation, Coats-Redfern.

DESCRIPTION:

Mandarin and pineapple peel pyrolysis has been studied. The pyrolysis process of these biomasses presents four kinetic stages, each one with its own activation energy. The two biomasses present a common stage where the activation energy nears zero. The author considered radical recombination and formation of double bonds are the cause of this low value in the activation energy.

The second stage of the pyrolysis of the mandarin peel presented activation energy of 15 kJ/kmol between 220 and 350°C while the pineapple peel presented activation energy of 24.74 kJ/kmol between 270°C and 350°C. This range of temperature proves that pyrolysis is faster for the mandarin peel in a wider range of temperatures. As consequence, the mandarin peel was used in two experiments in a pilot reactor with maximum temperatures of 460°C and 600°C.

The pyrolysis oils produced were studied by GC/MS and infrared spectroscopy. GC/MS analysis showed that the pyrolysis oil produced at 460°C has a higher number of degrees of unsaturation. These results suggest that the temperatures between 350°C and 460°C favor the formation of double bonds through mechanisms of radical disproportionation.

* Thesis

** Faculty of Physic-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director PhD. Martha Juliana Barajas Meneses. Co-director PhD María Paola Maradei García.

INTRODUCCIÓN

Vivimos en un mundo en constante crecimiento poblacional, tecnológico y económico lo que conlleva a una demanda energética cada vez mayor. Actualmente, esta demanda se suple en su gran mayoría con fuentes de energía no renovables. Estudios de los mercados energéticos en el mundo muestran que la energía proveniente de los fuentes no renovables constituyen el 86.7% de la demanda energética mundial (1). El uso de combustibles fósiles, además de depender de reservas finitas de estos recursos, genera impactos negativos significativos en el medio ambiente. Estas consideraciones ambientales ha despertado el interés en la biomasa, la fuente de energía más antigua.

La biomasa, que incluye plantas, árboles, y residuos agroindustriales, es una fuente de energía renovable y abundantemente disponible. Además, contiene cantidades bajas de azufre y nitrógeno lo que hace que la combustión de los biocombustibles produzca menos emisiones de gases contaminantes en comparación a los combustibles fósiles convencionales (2).

Los combustibles que se pueden obtener a partir de biomasa se clasifican en biocombustibles de primera o de segunda generación, siendo de primera generación los provenientes de azúcares, almidones o aceites vegetales. En esta categoría se encuentran el bioetanol, biodiesel y el biogás. Por otro lado, los biocombustibles de segunda generación provienen en su gran mayoría de material lignocelulósico, en los que están los aceites de pirólisis, el etanol de celulosa y el bio-hidrógeno entre otros (3).

El gran inconveniente de los biocombustibles de primera generación es que requieren cultivos dedicados enteramente a la producción de la materia prima, lo que hace que la producción de biocombustible compita con la de alimentos afectando la seguridad alimentaria. Además, el crecimiento del sector de biocombustibles de primera generación podría provocar deforestación, ya que grandes áreas de bosque tropical se talarían para ser destinadas a plantaciones

de producción de biocombustibles (4). En contraste, los biocombustibles de segunda generación se producen a partir de biomasa residual, generalmente madera o residuos agrícolas. De esta manera la utilización de los residuos agrícolas para la obtención de combustibles ayudaría a la descontaminación a través de una doble vía: disminuyendo la cantidad de residuos y favoreciendo la producción de combustibles más amigables al ambiente (5).

En Colombia existe una problemática ambiental respecto a recolección y disposición de residuos sólidos, que es más crítica en las zonas rurales. En el 2008, en el país se generaron aproximadamente 25.079 toneladas diarias de residuos, de las cuales 90.99% fueron dispuestas en rellenos sanitarios o plantas integrales de tratamiento de residuos sólidos, persistiendo la disposición inadecuada en el 9.01% restante (6).

Santander es un departamento con una producción significativa de frutas, es netamente proveedor de frutas a los mercados de Bogotá, Medellín, Cúcuta y Costa Caribe, principalmente de piña, mandarina, guayaba y aguacate. El departamento produce el 86% de la demanda nacional de mandarina y 51.6 % de la producción nacional de piña (7). Este gran volumen de producción de frutas conduce a una saturación de mercados y como consecuencia a una reducción del precio. De esta producción, una gran parte es destinada a consumo interno del departamento, y con ello, se tienen que disponer grandes cantidades de residuos. Debido a la posición privilegiada de los cultivos de mandarina y piña en nuestro departamento, este trabajo de grado se enfoca en el estudio del uso de la cáscara de mandarina y piña como fuente de energía en procesos de pirólisis.

Un estudio anterior se llevó a cabo con residuos de piña provenientes de plazas de mercado del departamento, y presentó resultados de la caracterización de productos de pirólisis en un reactor de lecho fijo (8), donde se encontró que los productos sólidos obtenidos presentan buenas cualidades para ser usado como carbón activado en procesos de adsorción de CO₂.

En el 2008 en la Universidad de Pinar del Río en Cuba, la pirólisis de la cáscara de naranja fue estudiada en un reactor de lecho fijo a temperaturas de 300, 450 y 600°C. El experimento permitió monitorear la temperatura en el centro del lecho a diferentes alturas de este. Los resultados muestran que la mayor parte de la descomposición ocurre entre 200 y 500°C y las temperaturas del centro de la parte inferior del lecho presentan menores valores con respecto a la temperatura de la pirólisis. Los autores explicaron que la pirólisis siendo principalmente endotérmica, consume la energía térmica para la reacción lo que hace que las temperaturas bajen hasta 400°C en el fondo interno del lecho cuando la temperatura máxima es de 600°C. Además, se encontró que el residuo sólido, el gas, el aceite y el agua correspondían a promedios de 30.6, 31.6, 6.6 y 31.6%. Los autores a partir de un análisis de varianza compararon los efectos de temperatura y diámetro de partículas en la producción de gas y agua, y encontraron que solo la temperatura tiene un efecto significativo en los rendimientos de agua y gas (9).

En otro trabajo durante el mismo año, investigadores de la Universidad San Nicolás de los Garza analizaron la pirólisis de la cáscara de naranja dulce a través de termogravimetría y un reactor piloto. Los experimentos demuestran que se obtiene 53.1, 21.1 y 25.7 % de aceite de pirólisis, residuo sólido y gases respectivamente. Los autores observan 4 picos durante la termogravimetría diferencial relacionadas a 4 etapas, a 47°C, 223°C, 346°C, y 479°C correspondientes a la evaporación del agua, descomposición de la hemicelulosa, de la celulosa y de la lignina. Los resultados incluyen un análisis elemental de la cáscara de naranja de 39.7% de Carbón, 6.20% de H, 53% de O, y 0.46% de Nitrógeno (10).

En otra investigación en el año 2012 en Corea del Sur, la cinética de la pirólisis de la cáscara de mandarina fue estudiada a través de termogravimetría diferencial. Los autores encontraron 5 picos: uno a 84°C correspondiente a la vaporización del agua, 242°C correspondiente a la descomposición de pectina, 280°C relacionado a la descomposición de hemicelulosa, 371°C indicando la

descomposición de celulosa. Finalmente la parte final entre 410 y 590°C correspondiendo a la descomposición de lignina. La energía de activación se calculó como función de la conversión, y su valor promedio fue de 260 kJ/mol. Una energía de activación de 400 kJ/mol a una conversión del 90%, correspondiente a la devolatización del residuo sólido fue observada (11).

Adicionalmente, la cinética de la pirólisis de la pulpa residual de la naranja también fue estudiada por termogravimetría diferencial. Los autores encontraron energía de activación definidas entre 50 y 420°C, donde los valores de conversión son 0.02 y 0.92. La energía de activación a través del proceso de pirólisis guarda una relación lineal con la conversión durante la degradación de las hemicelulosas que ocurre entre una conversión de 0.1 y 0.4. Este comportamiento se explica debido a que la pirólisis empieza primero en aquellos sitios donde los enlaces son más débiles. En sitios donde es más difícil la ruptura, como en sitios aleatorios de las cadenas lineales, la pirólisis tiene una energía de activación más alta. Luego viene una etapa donde hay rompimiento simultáneo de la celulosa, lignina y hemicelulosa. Luego viene una etapa donde la energía activación disminuye y que es limitada inicialmente por procesos de difusión. Finalmente se encuentra una etapa correspondiente a la descomposición de lignina.

Como trabajo final en esta revisión, está el trabajo donde se incluye una lista de componentes presentes en el aceite de pirólisis de cáscara de naranja, identificados por GC/MS usando una columna HP-1. Algunos componentes son δ -limoneno, benceno, tolueno, 2-metil-2-hexanol, etilbenceno, p-xileno, estireno siendo δ -limoneno el compuesto en mayor proporción. Los autores también presentan una caracterización del aceite de pirólisis de naranja, con un contenido de agua de 35%, pH 4, contenido de ceniza de 0.10%, y calor de combustión de 42.7 MJ/kg, un valor muy alto en comparación con otros aceites de pirólisis de biomasa (12).

A pesar de los estudios llevados a cabo no hay todavía una claridad de los efectos cinéticos, y de la naturaleza termodinámica de las reacciones que ocurren en la

pirólisis de la cáscara de frutas cítricas. Mientras algunos autores hablan de un dominio exotérmico, otros discuten el dominio endotérmico de la reacción. El objetivo del trabajo actual es el de obtener parámetros cinéticos sobre la pirólisis de residuos de mandarina y piña. Un conocimiento mayor sobre la cinética conlleva al conocimiento de los mecanismos que rigen las reacciones que ocurren durante la pirólisis de biomasa.

1. MARCO TEÓRICO

1.1. PIRÓLISIS Y PRODUCTOS

Pirólisis implica el calentamiento principalmente de biomasa en la ausencia de aire u oxígeno a una velocidad de calentamiento hasta una temperatura máxima. Esta temperatura es mantenida por un tiempo determinado. Los productos son clasificados en tres tipos, y las cantidades relativas de estos dependen de la velocidad de calentamiento y la temperatura máxima (13).

Sólidos (char): Este es principalmente carbón, aproximadamente 85%, conteniendo además oxígeno e hidrógeno. El poder calorífico resulta más alto que el de la biomasa original y que el de los productos líquidos de la pirólisis.

Líquidos (aceites de pirólisis): Este es un fluido negro que contiene hasta 20% de agua. Consiste en una mezcla compleja de hidrocarburos, principalmente aromáticos y su poder calorífico resulta más bajo que el de la biomasa original. Este es producido por la despolimerización y fragmentación de celulosa, hemicelulosa y lignina. Los compuestos encontrados en los aceites de pirólisis son de cinco clases: hidroxialdehidos, hidroxicetonas, azúcares, ácidos carboxílicos y compuestos fenólicos (14).

Gas: Los gases producidos son condensables y no condensables. Los condensables al enfriarse contribuyen a la producción del aceite de pirólisis. Los gases no condensables contienen gases de peso molecular bajo como el dióxido de carbono, metano, etano y etileno.

1.2. TIPOS DE PIRÓLISIS

La pirólisis puede ser lenta o rápida. En el caso de la pirólisis lenta, el tiempo de calentamiento requerido para alcanzar la temperatura máxima es mucho más largo que el tiempo de reacción característico mientras que en la pirólisis rápida el tiempo de calentamiento resulta mucho más bajo que el tiempo característico,

siendo el tiempo característico el recíproco de la constante de velocidad evaluada a la temperatura máxima.

Pirólisis Lenta: La biomasa es calentada lentamente en la ausencia de oxígeno a una temperatura baja de 400°C sobre un periodo extendido en tiempo con el objetivo de maximizar la formación de productos sólidos, de esta manera los vapores condensables son convertidos en sólidos y gases no condensables. El tiempo de residencia es del orden de minutos

Pirólisis rápida: El objetivo principal es maximizar la producción de aceites combustibles. La biomasa es calentada rápidamente. Los parámetros son la velocidad de calentamiento que debe estar en el rango de 1000-10000 °C/s, la temperatura máxima de 650°C, y tiempos de residencia menores a 3 segundos. Un caso especial de pirólisis rápida es la pirólisis flash donde el tiempo de residencia esta entre 30 y 1500 milisegundos y la producción de aceite de pirólisis está entre 70 y 75%.

1.3. FACTORES DETERMINANTES EN LOS RENDIMIENTOS DE LOS PRODUCTOS

A continuación se discutirán los factores determinantes en los rendimientos de los productos de pirólisis

Biomasa: El porcentaje de composición de celulosa, hemicelulosa y lignina determina los rendimientos de los productos. Por ejemplo, celulosa y hemicelulosa son la principal fuente de gases y vapores. En el caso de celulosa, esta es fuente de gases condensables mientras que la hemicelulosa es fuente de gases no condensables. Adicionalmente la lignina se degrada lentamente favoreciendo la formación de productos sólidos. En la ausencia de catalizador, la celulosa se descompone entre 300 y 400°C en levoglucosan mientras que la lignina se descompone hacia la formación de aromáticos y productos sólidos (15).

Además de la composición de la biomasa, el tamaño de partícula también ejerce influencia en el rendimiento de los productos. Partículas más pequeñas permiten

que los gases condensables escapen antes de experimentar adicional descomposición, aumentando la producción de aceites combustibles más pesados. Partículas más grandes ofrecen mayor resistencia al escape favoreciendo la ruptura química adicional para producir productos de menor peso molecular.

Temperatura máxima, Velocidad de calentamiento y Remoción de Volátiles: Temperaturas más bajas resultan en mayor cantidad de productos sólidos, mientras que altas temperaturas promueven mayor producción de líquidos y gas. Como se mencionó brevemente en los tipos de pirólisis, la velocidad de calentamiento tiene un importante efecto. El calentamiento rápido produce mayor cantidad de gases y aceites combustibles mientras que el calentamiento lento conduce a una mayor formación de productos sólidos. Una lenta remoción de volátiles también permite que reacciones de ruptura química adicional ocurran permitiendo mayor formación de productos líquidos y gaseosos.

1.4. MODELOS CINÉTICOS DE PIRÓLISIS

Para maximizar los rendimientos de los productos, el conocimiento de la cinética de la pirólisis es importante. Los modelos cinéticos de la pirólisis de biomasa pueden ser clasificados en tres tipos (16):

Reacción individual global en una etapa: La pirólisis es modelada en una reacción de una etapa usando velocidades de pérdida de peso durante la pirólisis.

Reacciones múltiples en una etapa: Varias reacciones paralelas son usadas para describir la degradación de la biomasa que pueden ser estudiadas en una etapa.

Reacción semiglobal de dos etapas: El modelo incluye reacciones primarias y secundarias en serie.

Como parte de este trabajo de grado se discutirá el primer modelo que fue usado para estudiar los experimentos de pirólisis de la cáscara de mandarina.

Este modelo es basado en la reacción



Asumiendo que la biomasa sufre degradación irreversible en presencia de gases inertes, en un solo paso y que la constante de la velocidad de la reacción es representada por la ecuación de Arrhenius $k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$, la reacción en términos de la conversión puede ser escrita como

$$\frac{dX}{dt} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}(1 - X)$$

Donde E_a es la energía de activación, X es la conversión, t es tiempo, R es la constante de los gases y T es la temperatura.

La ecuación anterior puede ser escrita como:

$$\frac{dX}{dT} \frac{dT}{dt} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}(1 - X)$$

Estos parámetros pueden ser obtenidos a través de estudios de termogravimetría donde $\frac{dT}{dt}$ es la velocidad de calentamiento β , y X siendo la conversión o la fracción de biomasa pirolizada es:

$$X = \frac{w_o - w_t}{w_o - w_r}$$

Donde w_o es el peso inicial de la muestra, w_t es el peso de la muestra en el tiempo t y w_r es el peso residual final.

Reemplazando por la velocidad de calentamiento β , la ecuación pasa a ser:

$$\frac{dX}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\frac{-E_a}{RT}}(1 - X)$$

Al ordenar los términos:

$$\int \frac{dX}{1-X} = \frac{A}{\beta} \int e^{\frac{-E_a}{RT}} dT$$

Se obtiene la ecuación

$$-\ln(1-X) = \frac{A}{B} \left[\frac{RT^2}{E+2RT} \right] e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Arreglando términos

$$\frac{-\ln(1-X)}{T^2} = \frac{A}{B} \left[\frac{R}{E+2RT} \right] e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Aplicando logaritmo natural a ambos lados

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-X)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{A}{B} \left[\frac{R}{E+2RT} \right] e^{\frac{-E_a}{RT}} \right]$$

Se obtiene

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-X)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{A}{B} \left[\frac{R}{E+2RT} \right] \right] - \frac{E_a}{RT}$$

Esta ecuación es la aproximación que ha sido desarrollada antes por otros autores y la que se usó en este trabajo para analizar los datos de Energía de Activación. Se debe resaltar que hay otros métodos y que este no es el único para analizar parámetros cinéticos basados en datos de conversión y temperatura. Los valores de $\ln \left[\frac{-\ln(1-X)}{T^2} \right]$ en función de $1/T$ muestran una función con pendiente de $-$

E_a/R y un valor del intercepto correspondiente a $\ln \left[\frac{A}{B} \left[\frac{R}{E+2RT} \right] \right]$

1.5. GRADOS DE INSATURACIÓN

Debido a los enlaces dobles, los alquenos tienen una menor cantidad de hidrógenos que un alcano con el mismo número de carbonos del alqueno. De esta manera, un alqueno que tiene la fórmula C_nH_{2n} comparado con el alcano con la fórmula C_nH_{2n+2} resulta insaturado. Cada ciclo en la estructura química y cada enlace doble corresponden a la pérdida de dos átomos de hidrógeno de la fórmula del alcano.

$$GI = \text{número de ciclos} + \text{número de enlaces dobles} + 2 * \text{número de enlaces triples}$$

Teniendo en cuenta esta relación es posible calcular los grados de Insaturación de una molécula. En el caso de compuestos orgánicos que contienen Oxígeno, éste no afecta la fórmula de un hidrocarburo equivalente debido a que el átomo de oxígeno puede formar hasta dos enlaces y puede ser ignorado cuando se calcula los grados de Insaturación (17).

2. METODOLOGÍA

La metodología usada en este estudio se divide en tres partes: un estudio cinético exploratorio a escala micro, pirólisis en planta piloto y caracterización de productos.

2.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA

Para las pruebas que se realizaron en este estudio, se utilizaron restos (cáscara) de mandarina común procedente de Rionegro, Santander, y piña perolera procedente de Lebrija, Santander. Estos se consiguen directamente en un negocio de venta de fruta y jugos de fruta de la plaza Guarín, en la ciudad de Bucaramanga.

La caracterización de la materia prima (fresca) se realizó por medio de dos pruebas: un análisis próximo por medio de TGA, para conocer el contenido de humedad, volátiles, carbón y cenizas en las muestras, y un análisis infrarrojo, para estimar los contenidos de material lignocelulósico usando una correlación propuesta en la literatura.

2.1.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Para caracterizar la materia prima, se requirió un análisis termogravimétrico para encontrar los porcentajes de humedad, materia volátil, carbón fijo y cenizas. Estos datos fueron realizados con una balanza termogravimétrica TA Instruments TGA 2050 según la norma ASTM D7582-12 y reportados como parte de un estudio anterior (18) (19).

2.1.2. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Se analizó por medio de espectroscopía infrarroja la muestra inicial de cáscara de mandarina secada a 120°C en un equipo FTIR (Shimadzu Modelo FTIR 8400S). Se tomaron los valores de transmitancia en un espectro entre 400 y 4000 cm^{-1} . Se

estimó el contenido de celulosa y lignina usando el método de análisis cuantitativo de biomasa lignocelulósica presentado previamente en la literatura (20). Este método hace una correlación de la altura de pico a una longitud de onda representativa de cada sustancia con su contenido másico en una muestra, usando un modelo exponencial de la siguiente forma:

$$\%Celulosa = 5,543 \cdot e^{33,19 \cdot (PH_{1444})} = 5,543 \cdot e^{33,19 \cdot (A_{1444} - A_{1427})}$$

$$\%Lignina = 346,1 \cdot PH_{1544}^{1,195} = 346,1 \cdot (A_{837} - A_{854})^{1,195}$$

Dónde: PH representa la altura del pico representativo, dado por la diferencia entre el valor de absorbancia (A) entre la cima y el valle del mismo. Se normaliza cada valor de absorbancia dividiéndolo entre el valor más alto registrado en el espectro.

2.2. ESTUDIO CINÉTICO EXPLORATORIO A ESCALA MICRO

Los datos de degradación térmica se obtuvieron usando una balanza termo gravimétrica TA instruments TGA 2050. Primero se realizó un secado a 110°C por una hora, se tomaron datos de pérdida de masa durante el secado y tiempos de secado. Posteriormente se llevó a cabo la degradación térmica a presión atmosférica. Se tomaron velocidades de calentamiento de 5, 10, 20, 40 y 50°C por minuto llegando hasta 900°C.

Debido a que el mecanismo de reacción involucrado en la pirólisis de biomasa es bastante complejo, el análisis cinético se hizo usando un modelo iso-conversional, asumiendo que la conversión de materia prima a productos es un proceso de un solo paso, lo que permite hallar los parámetros cinéticos sin necesidad de conocer las reacciones específicas que se llevan a cabo en el proceso. Los parámetros cinéticos se encontraron usando el método Coats & Redfern (detallado en anexo).

Al graficar $\ln \left[\frac{-\ln(1-X)}{T^2} \right]$ contra $\left(\frac{1}{T} \right)$, la pendiente resulta $-\frac{E_a}{R}$ y el intercepto se puede expresar como $\ln \left[\frac{AR}{\beta E_a} \right]$ (21).

Para mecanismos de reacción complejos, como el presente en la descomposición térmica (donde ocurren varias reacciones de forma simultánea), este método no produce una línea recta en todo el intervalo de reacción, y se tiene que analizar la reacción por tramos. De forma que se pueda aproximar el comportamiento a un comportamiento lineal, por consiguiente, cada uno de estos tramos tiene una energía de activación y un factor pre exponencial propio.

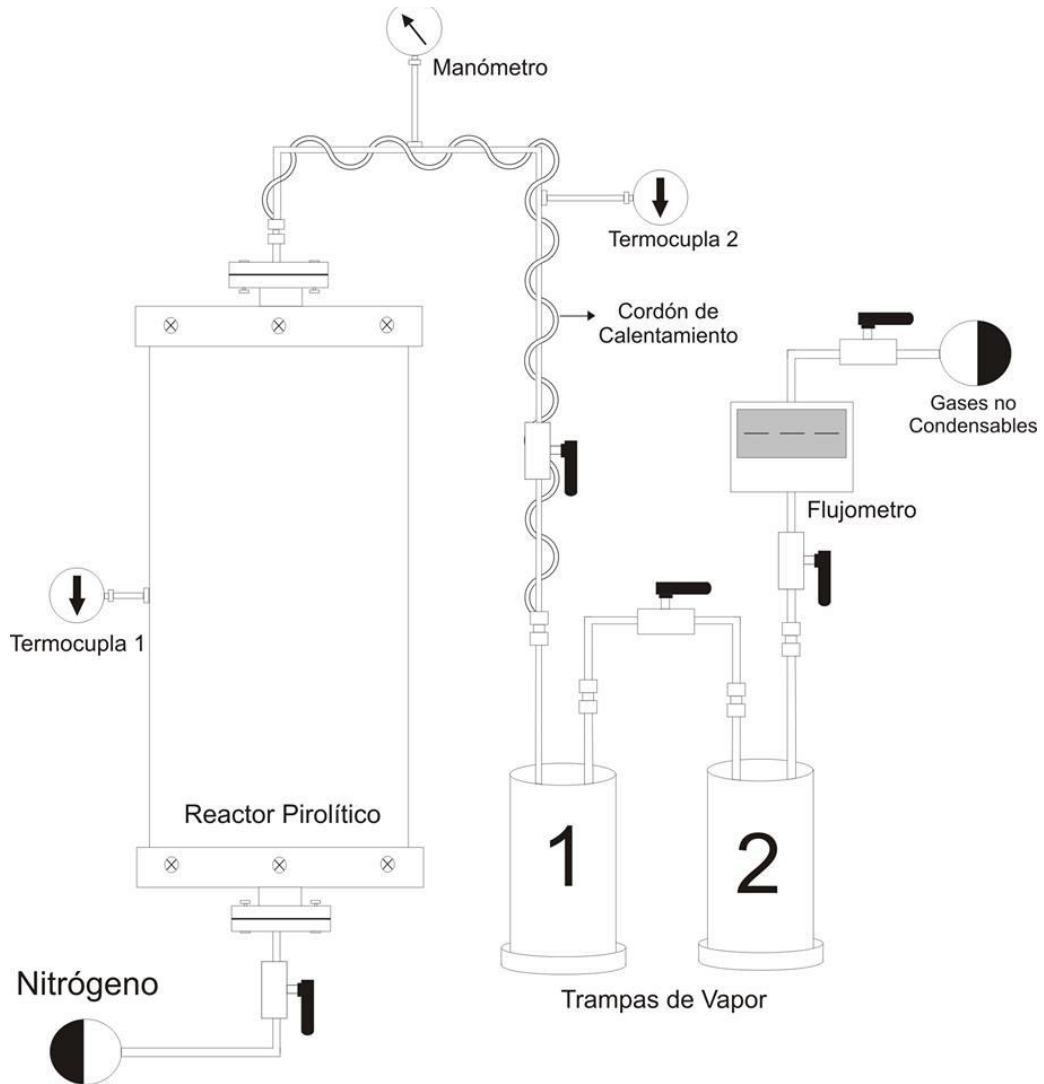
2.3. PIRÓLISIS EN PLANTA PILOTO

Las pruebas de pirólisis en planta piloto fueron llevadas a cabo con cáscara de mandarina únicamente, debido a que los productos de pirólisis de cáscara de piña se encuentran reportados en un estudio anterior a este (8).

2.3.1. DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

Las pruebas de pirólisis en planta piloto fueron llevadas a cabo en un reactor pirolítico de lecho fijo fabricado en acero inoxidable 316L, de 54cm de longitud, diámetro interno de 3,5cm y diámetro externo de 3,9cm. Ver Figura 1. El calentamiento es producido por un horno tubular eléctrico de potencia máxima de 2400W a 220V, la velocidad de calentamiento no es ajustable y en promedio es de 36°C por minuto. Este proceso corresponde a una pirólisis lenta. El reactor está aislado por un recubrimiento en ladrillo refractario y protegido por una carcasa de acero inoxidable. La reacción se lleva a cabo en presencia de nitrógeno, que entra al reactor por el extremo inferior y cuyo paso es regulado por una válvula on-off.

Figura 1. Reactor pirolítico escala piloto

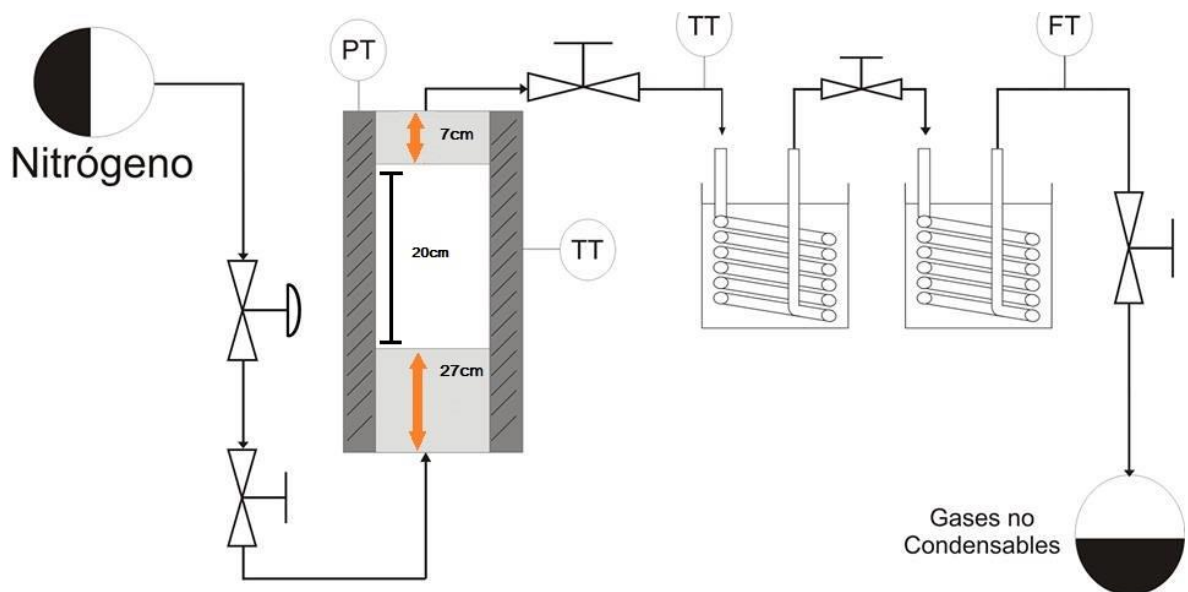


La reacción se lleva a cabo en el lecho del reactor, cuya longitud y posición se ajusta graduando las longitudes de las lanillas de vidrio superior e inferior dentro del mismo. Un par de rejillas metálicas se encargan de que no haya arrastre de sólidos a través de los extremos del reactor, empaques de grafito acoplados en ambas tapas permiten reducir fugas hacia afuera del sistema. En el extremo superior se encuentra un manómetro que permite llevar registro de la presión durante la reacción. La corriente de salida del reactor pasa por una tubería con un cordón de calentamiento acoplado que se encarga de que no haya condensación temprana del material volátil y de que éste no vuelva al reactor. La tubería pasa

por dos trampas de vapor en acero inoxidable, responsables de recoger el material condensable y cargadas con hielo y CO₂ sólido (hielo seco) respectivamente. Los gases no condensables salen de la zona de condensación y pasan por una válvula de aguja y un medidor de flujo de hasta 1,2 l/min, que permiten controlar la salida y cuantificar el volumen de gases no condensables que abandona el sistema.

2.3.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Figura 2. Montaje del reactor



Las reacciones se llevaron a cabo en un lecho de 20cm de altura, ubicado 27 cm sobre el extremo inferior del reactor y con una presión de 1 bar relativo. Los protocolos de arranque y parada del reactor, basados en los protocolos usados en otro trabajo (22) se pueden consultar en los anexos. En todas las pruebas se verificó que el balance de masa fuese satisfactorio con pérdidas menores al 10%. Para realizar el balance de masa en el reactor se tuvieron en cuenta las ganancias de masa de las lanillas que definen el lecho, la ganancia de las dos trampas y el volumen de gas que pasa por el medidor de flujo. Debido a que no se pudo

recuperar los gases de salida ni medir su densidad, para efectos de cálculo se tomó la densidad reportada para pirólisis de bagazo de caña en otro estudio (23).

Durante toda la duración de las pruebas, se llevó un registro (en intervalos de 2 minutos) de la temperatura a dentro del reactor, la temperatura de la tubería entre el reactor y las trampas, la presión de salida y el flujo de gases de salida.

2.3.2. PREPARACIÓN DE MATERIA PRIMA

Para las pruebas en el reactor pirolítico, la materia prima (cáscara de mandarina fresca) fue seleccionada para asegurar el uso de una sola especie, separando la mandarina tradicional (*Citrus reticulata*), usada para las pruebas en este estudio, de la mandarina cuero de sapo (*Citrus reticulata* var. *Reina*). Se removió el endocarpio (membrana que compone los gajos) de la fruta, usando únicamente el exocarpio y mesocarpio (parte interna y externa de la cáscara), debido a que se comprobó que la presencia del endocarpio aumentaba significativamente el tiempo de secado. Cuando se encontraba presente el mesocarpio durante el secado, el tiempo requerido para un secado satisfactorio pasaba de 2 a 3 horas.

La cáscara seleccionada y lavada fue dispuesta en bandejas metálicas, y sometida a un proceso de secado a 110°C en un horno eléctrico por dos horas, al cabo de las cuales se verificó que el material hubiese perdido su flexibilidad, condición necesaria para asegurar una reducción de tamaño satisfactoria. Después del secado, el material se llevó a molienda en un molino de cuchillas y se llevó a tamizado para determinar su distribución de tamaño de partícula.

2.4. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS

2.4.1. ESPECTROSCOPIA IR

En un equipo Shimadzu Modelo FTIR 8400S, se tomaron los espectros de los aceites de pirólisis obtenidos a 460°C y 600°C en el modo de transmitancia entre

400 y 4000 cm^{-1} . Los espectros fueron convertidos a absorbancia y se normalizaron los datos de 0 a 1, dividiendo las alturas de picos de cada espectro entre la altura del pico mayor registrado. Con motivos de comparación, se registró la altura del pico de absorción (dada por la diferencia entre el valor de transmitancia entre el valle y la punta del pico) a 1645cm^{-1} . Esta altura del pico de 1645 se usó como referencia del contenido de sustancias con enlaces dobles dentro de la muestra analizada.

$$PH_{1645} = A_{1645} - A_{1660}$$

Dónde: PH1645 es la altura del pico representativo a 1645 cm^{-1}

A_{1645} : Absorbancia normalizada en el valor máximo del pico

A_{1660} : Absorbancia normalizada en el valle del pico

2.4.2. GC/MS

La fase orgánica del biooil obtenido en las trampas de vapor fue extraída con hexano y sometida a análisis por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. El equipo de GC fue un Agilent Technologies 7890A y el espectrómetro de masas fue un Agilent Technologies 5975C con un detector de eje triple que emplea una columna capilar HP-5MS de 30 m de longitud por 0,25 mm de diámetro interno. El gas de arrastre usado es Helio UAP, Grado 5.0

Se evaluaron dos muestras de aceite de pirólisis, obtenidas en pirólisis a 460°C y 600°C , para comparar el cambio en la composición del aceite en este intervalo de temperaturas. Los componentes que se identificaron en cada muestra fueron clasificados por número de carbonos en la estructura y los grados de Insaturación. Este análisis nos permitió establecer de qué forma cambian los contenidos de compuestos insaturados a medida que avanza la reacción de pirólisis en este tramo de temperaturas.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIA PRIMA

3.1.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En la tabla 1 se encuentran los resultados del análisis próximo realizado a las muestras de cáscara de mandarina y piña. Los contenidos de humedad, materias volátiles, carbón fijo y cenizas resultan muy similares para las dos biomásas. Solo se observa que hay una diferencia de carbón fijo entre la cascara de mandarina y la cascara de piña de 2%.

Tabla 1. Análisis próximo de materia prima

	Cáscara de Piña	Cáscara de Mandarina
Humedad	72.11%	70.19%
Materias Volátiles	23.98%	24.28%
Carbón Fijo	2.86%	4.81%
Cenizas	1.05%	0.73%

3.1.2. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE MATERIA PRIMA

En la tabla 2, se encuentran los valores de contenido másico de celulosa y lignina. Estos porcentajes fueron calculados con base en la biomasa seca. Estos valores fueron obtenidos con base en los espectros infrarrojos obtenidos a partir del material secado a 110°C.

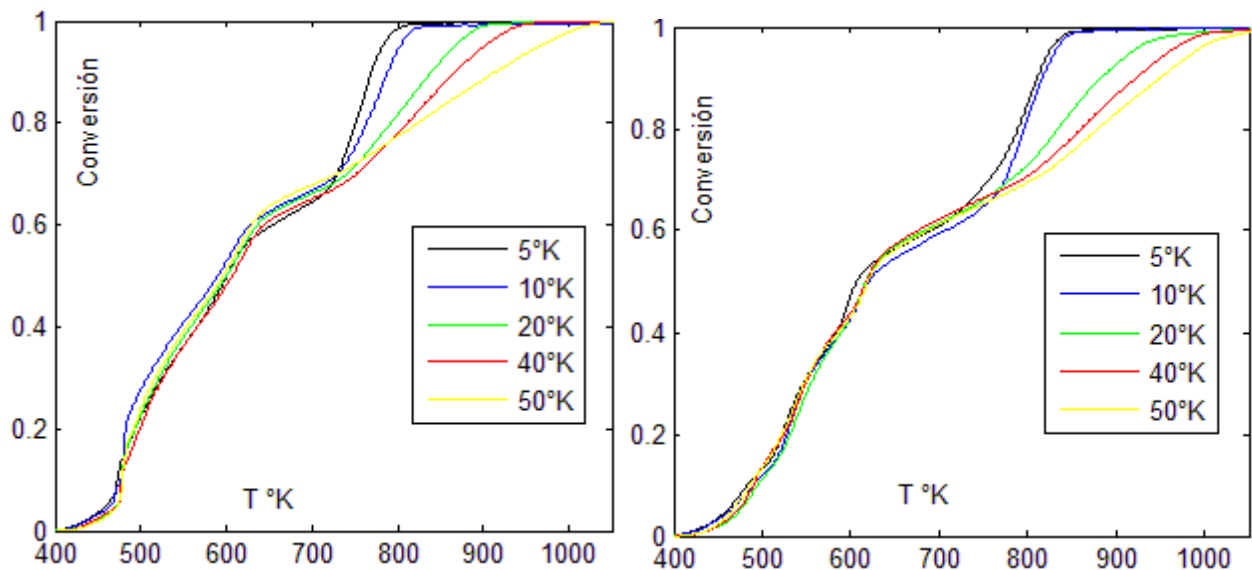
Tabla 2. Contenido Lignocelulósico estimado

Contenido másico	Cáscara de mandarina	Cáscara de piña
Celulosa	29,87%	21,66%
Lignina	13,91%	10,06%

3.2. ESTUDIO EXPLORATORIO A ESCALA MICRO

En la Figura 3 se encuentran los datos de pérdida de masa, expresada por la conversión (X) contra temperatura obtenidos en las pruebas de degradación térmica. Se pudo apreciar que la descomposición de la cáscara de mandarina fue más rápida que la de la cáscara de piña y que la reacción se inició a temperaturas más bajas.

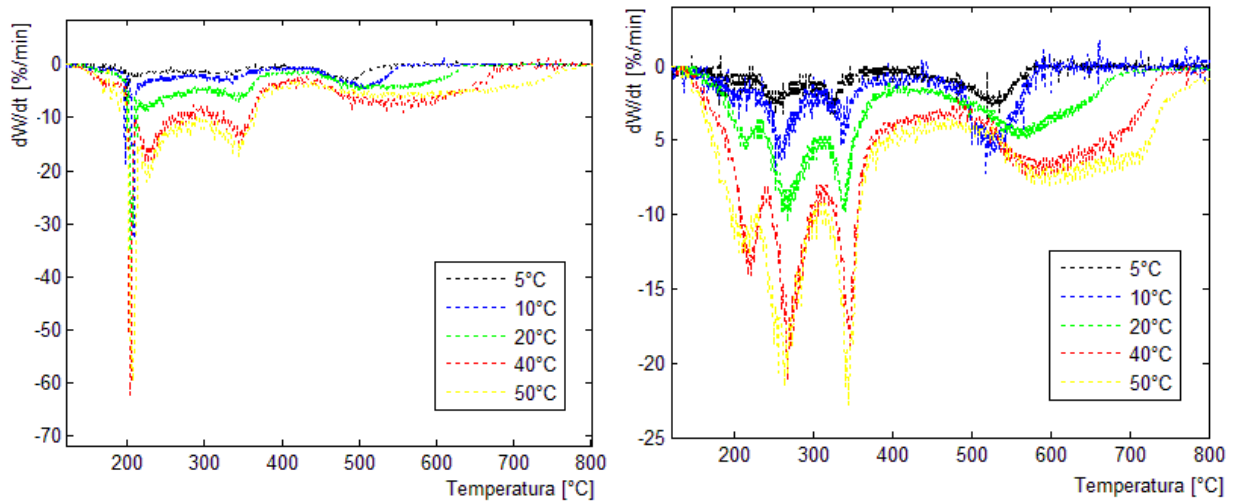
Figura 3. Conversión vs Temperatura para mandarina (izq.) y piña (der)



Las temperaturas que definen los límites entre las etapas cinéticas se estimaron con ayuda de termogravimetría diferencial. Al graficar la pérdida de masa con respecto al tiempo (dw/dt) en función de la temperatura se obtiene un perfil de velocidad de pérdida de masa. Un pico en esta gráfica indica un cambio en la cinética de reacción. Estos picos corresponden a las temperaturas que limitan las etapas cinéticas. En la figura 4 se puede ver que estos picos aparecen a 210, 220 y 350 °C para cáscara de mandarina y a 210, 270 y 350°C para cáscara de piña.

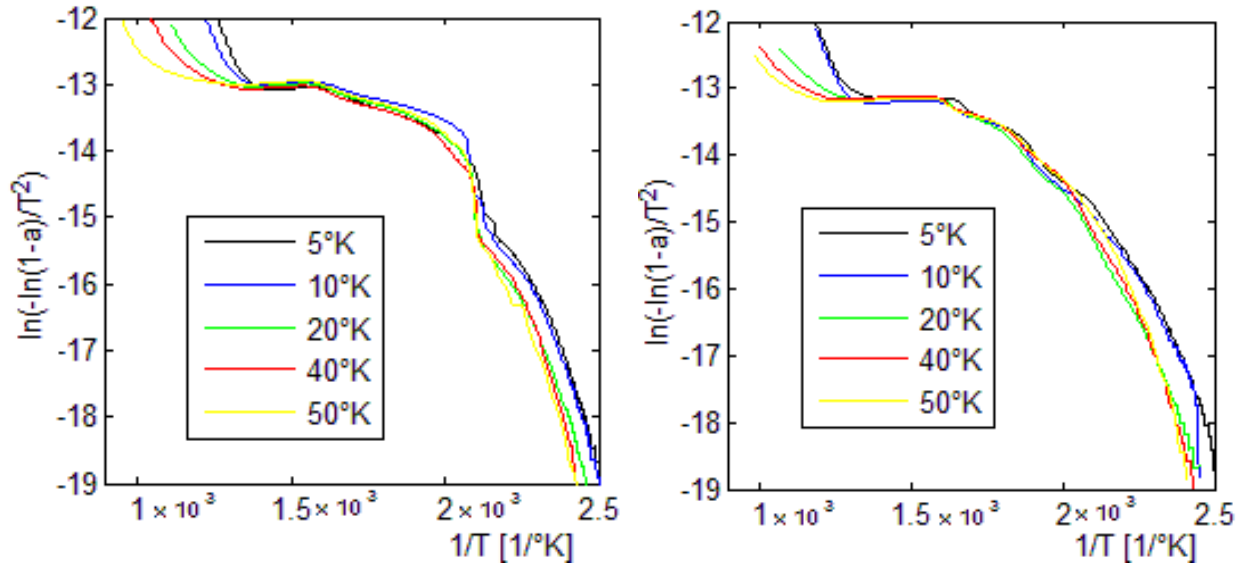
Las franjas de temperatura en las que se encuentran las etapas cinéticas se encuentran resumidas en una figura

Figura 4. Curvas DTG para cáscara de mandarina (izq.) y piña (der.)



En la Figura 5 se encuentra la aproximación de Coats & Redfern aplicada a los datos expuestos en la Figura 3. En la gráfica se hace notorio que el mecanismo de reacción es bastante complejo (ya que la gráfica C&R no es una línea recta) y sólo se puede aproximar a un comportamiento lineal si se examina por etapas, donde cada etapa sigue un modelo de reacción de primer orden con energía de activación y factor pre exponencial propios.

Figura 5. Aproximación de Coats & Redfern para los datos obtenidos de mandarina (izq.) y piña (der.)



Las etapas cinéticas, sus respectivas energías de activación y factores preexponenciales se ven resumidos en las Tablas 3 y 4. Estos valores se calcularon para cada velocidad de calentamiento y se promediaron para cada tramo. Para pirólisis de mandarina, entre las zonas 1 y 3 hay una zona de transición (zona 2, de 10°C de ancho) en la que la cinética de la reacción varía mucho y es imposible ajustar un modelo para describir de manera confiable la energía de activación a lo largo de toda la etapa.

Tabla 3. Parámetros cinéticos para pirólisis de cáscara de mandarina.

Zona	Intervalo de Temperatura [° C]	E_a [KJ/mol]	A [min^{-1}]
1	120 - 210	96,35	2,99E+06
2	210 – 220	303,93*	6,17E+07*
3	220 - 350	15,33	4,62E+05
4	350 - 460	-0,67	3,93E+04
5	460 - 900	Variable	Variable

*Los datos de la zona de transición (2) están basados únicamente en los puntos que se encuentran dentro de la pendiente más representativa dentro de esta zona, y no representan a toda la zona.

Tabla 4. Parámetros cinéticos para pirólisis de cáscara de piña

Zona	Intervalo de Temperatura [° C]	E_a [KJ/mol]	A [min^{-1}]
1	120-210	66,46	6,91E+05
2	210-270	38,00	6,17E+05
3	270-350	16,10	4,64E+05
4	350-460	-1,71	7,96E+04
5	460-900	Variable	Variable

El primer tramo se encuentra definido por la misma temperatura para ambos materiales, siendo la energía de activación menor para la cáscara de piña. Este

primer tramo está definido por la descomposición de hemicelulosa, cuya temperatura de degradación se encuentra entre 120 y 210°C según la literatura (24). En el tramo de 210-220, la pirólisis de mandarina presenta energías de activación variables entre 198-320 kJ/kmol. Estas energías resultan muy altas en comparación a los de la piña, que en ese rango de temperaturas muestra energías de activación de 38 kJ/kmol. La siguiente etapa cinética para mandarina empieza a los 220 y termina a los 350°C con una energía de activación de 15.33 kJ/kmol donde la celulosa se degrada. Esta etapa cinética en la piña se observa solo entre 270 y 350° C.

En el tramo entre los 350 y 460°C, la energía de activación obtenida tiende a cero tanto para la cascara de piña y mandarina. Estas energías de activación tan bajas son características en reacciones de recombinación de radicales que originan enlaces dobles, lo que explicaría la presencia de compuestos altamente insaturados. A partir de los 460°C, los parámetros cinéticos hallados resultan diferentes para cada velocidad de calentamiento, lo que significa que a partir de esta temperatura, la dinámica de reacción deja de ser independiente de la rampa de calentamiento.

3.3. PIRÓLISIS EN PLANTA PILOTO

La tabla muestra la distribución de tamaño de partícula en el alimento usado en las pruebas en planta piloto.

Tabla 5. Distribución del tamaño de partícula del alimento

Dp [μm]	%
500>Dp>420	9,82%
420>Dp>250	42,60%
250>Dp>125	19,35%
Dp < 125	28,23%

Las pruebas de pirólisis a escala piloto se realizaron únicamente con cáscara de mandarina. La tabla 3 resume los rendimientos máxicos de biochar, biooil y gas obtenidos. La forma de calcular estos rendimientos se explica en el anexo de protocolos de carga y descarga del reactor. Se realizó una prueba por triplicado a 460°C y una prueba sencilla a 600°C.

Tabla 6. Rendimientos máxicos de los productos obtenidos en pirólisis a escala piloto

	Biochar	Biooil	Singas
460 °C	37,37% ± 1,16%	38,51% ± 0,62%	18,10% ± 0,002%
600 °C	30,78%	43,92%	18,88%

3.4. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS

3.4.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA ACEITES DE PIRÓLISIS

La tabla muestra la altura del pico de absorción representativo para enlaces dobles (1645). Esta altura está dada por la diferencia entre el valor normalizado de absorbancia registrado en la punta (I_{1645}) y la base (I_{1660}) del pico encontrado en los espectros infrarrojos obtenidos de los aceites de pirólisis a 460°C y 600°C.

Tabla 7. Altura de pico para 1645 cm^{-1}

	Pico (I_{1645})	Valle (I_{1660})	Altura de pico
Aceites de Pirólisis a 460°C	0,706	0,342	0,364
Aceites de Pirólisis a 600°C	0,825	0,537	0,288

Estos resultados muestran que la Intensidad relativa a 1645 cm^{-1} disminuyó de 460°C a 600°C , lo que sugiere que el grado de insaturación promedio ha disminuido con este cambio de condiciones. Estos resultados demuestran que a 600°C , el grado de Insaturación disminuye. Esto sugiere que en la etapa entre 460 y 600°C , se están llevando a cabo reacciones que rompen los enlaces dobles de las moléculas insaturadas.

3.4.2. CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS POR GC/MS.

En la tabla 8 se presentan los componentes que fueron detectados en los aceites de pirólisis a 460 y 600°C . Los componentes fueron clasificados por el número de átomos de carbono presente en la estructura, los grados de Insaturación GI y el % de abundancia del componente en la muestra. Se calculó el porcentaje acumulado en la muestra para componentes con un mismo número de átomos de carbono y grado de insaturación.

Esta clasificación permitió calcular los GI promedio para componentes con el mismo número de átomos de carbono multiplicando el porcentaje de abundancia por el número correspondiente a los GI. Por ejemplo, estos grados de Insaturación para los componentes con 5 átomos de carbono en su estructura C5 fueron calculados de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} & \text{Grados de Insaturación promedio para componentes C5} = \\ & \% \text{ Abundancia para GI1} * 1 + \% \text{ Abundancia para GI2} * 2 + \\ & \% \text{ Abundancia para GI3} * 3 + \% \text{ Abundancia para GI4} * 4 \end{aligned}$$

Tabla 8. Análisis de grados de insaturación

Número de Carbonos	Grados de Insaturación		Tiempo de retención	% Abundancia		% Total Muestra	
				460°C	460°C	600°C	600°C
5	1	2-Metoxihidrofurano	4.47	--	--	0.06	0.12
		3-metil-2-buten-1-ol	5.008			0.06	
	2	Ciclopentanona	5.442	--	--	0.217	0.217
	3	Furilmetanol	7.91	0.365	0.356	0.806	0.806
	4	2-Furancarboxialdehido	6.957	1.032	1.032	1.57	1.57
Grados de Insaturación Promedios para C5					5,20		9,252
6	1	Ciclohexano	3.074	--	---	0.109	0.109
	2	1-Acetiloxi-2-butanona	14.073	0.137	0.137	--	---
	3	2-Metil-2-ciclopenten-1-ona	10.358	0.266	0.266	0.402	0.402
	4	5-Metil-2-furancarboxialdehido	12.2	-----	1.729	0.104	1.391
		Fenol	15.182	1.372		0.544	
1-(2-furanil)etanona		10.681	0.357	0.743			
Grados de Insaturación Promedios para C6					8		7
7	0	Heptano	3.492	0.129	0.129	---	---
	3	2-Ciclopenten-1-one,2-hydroxy-3	24.337	0.163	0.53	---	0.724
		2,3-Dimetil-2-ciclopenten-1-ona	18.815	0.367		0.664	
		3-Etilciclopent-2-en-1-one	20.517	---		0.06	
	4	Tolueno	7.4	4.843	6.441	0.109	1.449
		4-Metil-fenol	21.641	0.795		0.856	
2-Metoxifenol		22.432	1.598	0.484			
Grados de Insaturación Promedios para C7					27		8
8	4	Etilbenceno	8.179	0.075	0.876	--	3.05
		1,4-Dimetilbenceno	9.682	0.071		0.075	
		1,3-Dimetilbenceno	8.546	--		1.383	
		2,6-Dimetilfenol	23.618	0.139		--	
		Etilfenol	25.726	0.148		0.396	
		2,4-Dimetilfenol	26.221	0.198		0.379	
		1-Hidroxi-2-metoxi-4-metilbenceno	27.944	0.245		0.301	
		4-Etil-1,3-bencenodiol	35.167	--		0.516	
	5	Ester metílico de ácido benzoico	22.808	0.355	0.355	0.457	0.56
		3-Hidroxi-Acido Benzoico	36.325	--		0.103	
Grados de Insaturación Promedios para C8					5,279		15
9	2	1-Metil-4-(1-Metiletil)-1,3-Ciclohexadieno	17.025	0.127	2	----	3.284

		3-Ciclohexeno-1-metanol	28.182	0.184		1.12	
		3,7-Dimetil-1,6-octadien-3-ol	23.495	1.226		2.164	
	3	3,7-Dimetil-1,3,6-octatrieno	19.6	0.099	0.099	0.298	0.298
	4	2,3,6-Trimetilfenol	29.829	0.126	2.023	0.367	4.275
		4-Etil-3-metil-fenol	30.22	0.163		0.372	
		1-(4-Metoxifenil)-etanona	34.122	0.611		1.545	
		2-Metoxibenzenoetanol	31.687	1.123		1.991	
	5	Etanona,1-4-hidroxi-3-metoxifenil	37.971	--	1.003	0.206	0.707
		2-Metoxi-4-vinilfenol	32.888	1.003		0.501	
Grados de Insaturación Promedios para C9					17		29,177
10	0	3,4-Dimetiloctano	3.095	0.17	0.17	--	--
	2	3,7-Dimetil-1,6-Octadien-3-ol	23.349	1.226		2.164	
	3	4-metileno-1(1-metiletil)-Biciclohexano	14.363	0.071	74.39	0.133	66.409
		5-isopropil-2-metilbiciclohex-2-eno	11.565	0.12		0.083	
		2,6,6-trimetil-biciclohept-2-eno	11.916	0.599		0.481	
		Bicicloheptano	14.492	0.151		0.133	
		7-meti-3-metileno-1,6-Octadieno	15.637	1.67		----	
		1-metil-4-(1-metiletenil)Ciclohexeno	18.622	66.716		58.549	
		3,7-dimetil -1,3,7-Octatrieno,	19.527	0.099		0.298	
		1-metil-4-(1-metiletil)-1,4-Ciclohexadieno	20.232	4.755		6.341	
		1,3-ciclohexadieno,1-Metil-4-(1-met	33.616	0.209		0.391	
	4	2,4,6-Trimetilfenol	30.39	0.07		0.334	
	5	1-(2,4-Dimetoxifenil)etanona	39.896	0.288		0.825	
Grados de Insaturación Promedio para C10					224,89		209,016
11	4	2-Isopropil-5-metil-Anisol	30.049	0.116	0.116	0.79	0.79
	7	2-Metil-naftaleno	32.124	-----	-----	0.115	0.115
Grados de Insaturación Promedio para C11					0,464		3,965
12	7	1,3-Dimetil-naftaleno	36.16	-----	----	0.228	0.228
13	1	Ester metílico del Ácido Dodecanoico	38.83	----	---	0.102	0.102
15	0	Pentadecano	38.188	----	-----	0.074	0.074
	1	Ester metílico del Ácido tetradecanoico	43.514	---	---	0.138	0.138
	3	Oxacicloheptadec-8-en-2-one	47.99			0.071	
	4	1-etnil-1-metil-2,4-Ciclohexano	35.338	0.611	0.966	0.15	0.879
		Germacrene B	36.517	0.165		0.358	
		1,2,3,5,6,8- hexahidronaftaleno	38.992	0.073		0.136	
5	Dodecatetraenal	44.229	0.117	0.117	0.235		

Grados de Insaturación para C15					4,449		5,042
17	0	Heptadecano				0.066	0.066
	1	Ester metílico del Ácido hexadecanoico				0.543	0.543
Grados de Insaturación para C17					0		0,543
19	1	Ester metílico del Ácido 7-octadecenoico				0.084	
	3	Ester Metílico del Ácido 9,12,15 Octadecatrienoico				0.134	
	3	Ester Metílico del 9,12 Ácido Octadecadienoico				0.167	

Tabla 9. Comparación entre los grados de insaturación de los productos obtenidos a 460 y 600°C

Número de carbonos	460°C	600°C	Δ Grados de Insaturación Promedios
C5	5,2	9,252	4,052
C6	8	7	-1
C7	27	8	-19
C8	5,279	15	9,721
C9	17	29,177	12,177
C10	224,89	209,016	-15,874
C11	0,464	3,965	3,501
C12		0,228	0,228
C13		0,074	0,074
C15	4,449	5,042	0,593
Diferencia Total en Grados de Insaturación			-5,528

La tabla 9 muestra la diferencia entre los grados de Insaturación de los aceites de pirólisis obtenidos a 460°C y 600°C, y se observa que específicamente los compuestos de 7 y 10 carbonos del aceite obtenido a 460°C presentaron un mayor grado de Insaturación con respecto al aceite obtenido a 600°C. Este resultado

podría evidenciar las observaciones cinéticas que se realizaron pero no se puede ignorar los compuestos de 9 carbonos en los aceites de pirólisis obtenidos a 460°C reportaron una disminución en los grados de insaturación promedio.

Si se hace una suma de las diferencias entre los grados de insaturación resulta dominante el efecto observado en C7 y C10, en que estos presentan mayor grado de Insaturación en los aceites obtenidos a 460°C

4. CONCLUSIONES

- Se estimaron los parámetros cinéticos relacionados con la pirólisis de cáscara de mandarina y piña, usando el método de Coats y Redfern. Estos parámetros fueron encontrados por etapas definidas entre 120, 210, 220, 350 y 460°C para mandarina, y 120, 210, 270, 350 y 460°C para piña. Entre 350 y 460°C, se observó una etapa donde la energía de activación es cercana a cero, lo que podría indicar una formación de enlaces dobles por medio de reacciones de recombinación de radicales. El contenido relativamente alto de compuestos insaturados en los aceites de pirólisis a 460°C apoya esta teoría.
- En el rango de temperaturas entre 460 y 600°C la energía de activación se aleja de cero se registró una pérdida de compuestos insaturados. Estudios de GC/MS y espectroscopia infrarroja evidencian la disminución de grados de insaturación en este rango de temperaturas.
- A partir de los 460°C, donde se espera que se hayan degradado completamente los componentes lignocelulósicos, los parámetros cinéticos calculados son diferentes para cada velocidad de calentamiento. Esto indica que la cinética de reacción se vuelve dependiente de la velocidad de reacción y la composición de los productos muy posiblemente se verá influenciada por las interacciones entre las fases dentro de la reacción.
- Al aproximar la descomposición térmica de cáscara de piña y mandarina a un modelo lineal por etapas, los límites de estas etapas parecen estar relacionadas con las temperaturas límite de la degradación de la hemicelulosa, celulosa y lignina.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. U.S. Energy Information Administration. (16 de dic de 2013). *AnnualEnergy Outlook 2013 with Projections to 2040*. Recuperado el 28 de julio de 2014, De: [http://www.eia.gov/forecasts/archive/aeo13/pdf/0383\(2013\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/archive/aeo13/pdf/0383(2013).pdf)
2. Jahirul M, Rasul M, Chowdhury A, Ashwath N (2012). Biofuels Production through Biomass Pyrolysis - A technological Review. *Energies*, 5, 4952-5001.
3. Naik S, G. V. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 578-597.
4. Schoneveld G. (2010). *Potential land use competition from first-generation biofuel expansion in developing countries*. Bogor, Indonesia: CIFOR.
5. McKendry P (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83: 37-46.
6. Noguera K, O. J. (2010). Los Rellenos Sanitarios en Latinoamérica: Caso Colombiano. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias.*, 34 (132): 347-356.
7. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. (2006). *Plan Frutícula Nacional - Desarrollo de la Fruticultura en Santander*. Cali, Colombia: Feriva S.A.
8. Beltran A, Rojas I. Diseño y Montaje de un reactor de pirólisis a escala laboratorio para el tratamiento de biomasa vegetal residual procedente de plazas de mercado de Bucaramanga. (2014). Bucaramanga. Trabajo

de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías FisicoQuímicas. Escuela de Ingeniería Química.

9. Aguiar L, Marquez-Mortesinos F, Gonzalo A, Sánchez J, Arauzo J (2008). Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83: 124-130.
10. Miranda R, Bustos D, Sosa C, Gutierrez M (2009). Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86: 245:251.
11. Young-Min K, H. W.-S.-K.-K. (2011). Pyrolysis properties and kinetics of mandarin peel. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28: 2012-2016.
12. Miranda R, Sosa C, Bustos D, Carrillo E, Rodriguez M. (2012). Characterization of pyrolysis products obtained during the preparation of Bio-Oil and Activated carbon. En H. M. V, *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment* (págs. 77-88). México.
13. Basu P. Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical design and theory (2010) Elsevier. Oxford, UK.
14. McKendry P (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresourse Technology*, 83: 47-54.
15. Sinha S, J. A. (2000). Modelling of pyrolysis in Wood: A Review. *Solar Energy Society of India Journal*, 10(1): 41-62.

16. Koufopoulos C, Lucchesi A, Maschio G. (1989). Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67: 75-84.
17. McMurry J. (2012). *Química Orgánica*. México DF: Cengage Learning. Pag: 224-226
18. Gomez D, Parra J. Caracterización fisicoquímica de residuos agrícolas en Santander, cacao, cítricos, fique y tomate. (2013) Bucaramanga. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías FisicoQuímicas. Escuela de Ingeniería Química.
19. Solano A, Mendoza C. Caracterización de los residuos de cultivos agrícolas de aguacate, arracacha, frijol, guayaba y piña producidos en Santander. (2014) Bucaramanga. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías FisicoQuímicas. Escuela de Ingeniería Química.
20. Adapa P, Karunakaran C, Tabil G, Schoenau G (2009). Quantitative Analysis of Lignocellulosic Biomass using Infrared Spectroscopy. *Canadian Society for Bioengineering Annual Conference 2009*. Prince Edward Island: CSBE/SCGAB.
21. Ceylan S, Topcu Y. (2014). Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 156: 182-188.
22. Tarazona S. Optimización del proceso de producción de Bio-oil a partir de raquis de palma de aceite por pirólisis intermedia. (2013) Bucaramanga. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías FisicoQuímicas. Escuela de Ingeniería Química.

23. Álvarez G. Optimización del proceso de producción de bio-oil a partir de bagazo de caña de azúcar por pirólisis intermedia. (2012) Bucaramanga. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías FísicoQuímicas. Escuela de Ingeniería Química.
24. Mohan D, Pittman C, Steele P (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20: 848-889.

BIBLIOGRAFÍA

Adapa P, Karunakaran C, Tabil G, Schoenau G (2009). Quantitative Analysis of Lignocellulosic Biomass using Infrared Spectroscopy. *Canadian Society for Bioengineering annual conference 2009*. Prince Edward Island: CSBE/SCGAB.

Aguiar L, Marquez-Mortezinos F, Gonzalo A, Sánchez J, Arauzo J (2008). Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83: 124-130.

Álvarez G. Optimización del proceso de producción de bio-oil a partir de bagazo de caña de azúcar por pirólisis intermedia. (2012) Bucaramanga. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías FísicoQuímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Basu P. Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical design and theory (2010) Elsevier. Oxford, UK.

Beltran A, Rojas I. Diseño y Montaje de un reactor de pirólisis a escala laboratorio para el tratamiento de biomasa vegetal residual procedente de plazas de mercado de Bucaramanga. (2014). Bucaramanga. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías FísicoQuímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Ceylan S, Topcu Y. (2014). Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 156: 182-188.

Gomez D, Parra J. Caracterización físicoquímica de residuos agrícolas en Santander. (2013) Bucaramanga. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías FísicoQuímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Jahirul M, Rasul M, Chowdhury A, Ashwath N (2012). Biofuels Production through Biomass Pyrolysis - A technological Review. *Energies*, 5, 4952-5001.

Koufopoulos C, Lucchesi A, Maschio G. (1989). Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67: 75-84.

McMurry J. (2012). *Química Orgánica*. México DF: Cengage Learning.

Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. (2006). *Plan Frutícola Nacional - Desarrollo de la Fruticultura en Santander*. Cali, Colombia: Feriva S.A.

Miranda R, Bustos D, Sosa C, Gutierrez M (2009). Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86: 245:251.

Miranda R, Sosa C, Bustos D, Carrillo E, Rodriguez M. (2012). Characterization of pyrolysis products obtained during the preparation of Bio-Oil and Activated carbon. En H. M. V, *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon - Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment* (págs. 77-88). México.

Mohan D, Pittman C, Steele P (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20: 848-889.

Naik S, G. V. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 578-597.

Noguera K, O. J. (2010). Los Rellenos Sanitarios en LatinoAmérica: Caso Colombiano. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.*, 34 (132): 347-356.

McKendry P (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresourse Technology*, 83: 37-46.

McKendry P (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresourse Technology*, 83: 47-54.

Schoneveld G. (2010). *Potential land use competition from first-generation biofuel expansion in developing countries*. Bogor, Indonesia: CIFOR.

Solano A, Mendoza C. Caracterización de los residuos de cultivos agrícolas de aguacate, arracacha, frijol, guayaba y piña producidos en Santander. (2014) Bucaramanga. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías FisicoQuímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Tarazona S. Optimización del proceso de producción de Bio-oil a partir de raquis de palma de aceite por pirólisis intermedia. (2013) Bucaramanga. Trabajo de grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías FisicoQuímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Sinha S, J. A. (2000). Modelling of pyrolysis in Wood: A Review. *Solar Energy Society of India Journal*, 10(1): 41-62.

U.S. Energy Information Administration. (16 de dic de 2013). *AnnualEnergy Outlook 2013 with Projections to 2040*. Recuperado el 28 de jul de 2014, de [http://www.eia.gov/forecasts/archive/aeo13/pdf/0383\(2013\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/archive/aeo13/pdf/0383(2013).pdf)

Young-Min K, H. W.-S.-K.-K. (2011). Pyrolysis properties and kinetics of mandarin peel. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28: 2012-2016.

ANEXOS

ANEXO A: MÉTODO COATS & REDFERN

C&R es un modelo iso-conversional, asume que la cinética de la reacción es independiente de la velocidad de calentamiento y para un valor dado de conversión α , la velocidad de reacción depende solo de la temperatura.

La conversión α se expresa de la siguiente forma:

$$\alpha = \frac{w_o - w}{w - w_f}$$

Donde w_o es la masa inicial, w la masa instantánea y w_f la masa final al terminar la degradación.

La velocidad de reacción se expresa así:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (1)$$

Donde $f(\alpha)$ expresa el modelo de reacción y $k(T)$ es la velocidad de reacción, expresada según la ley de Arrhenius.

$$k(T) = Z \cdot e^{(-E_a/R \cdot T)} \quad (2)$$

Donde Z es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta.

Por consiguiente, se puede expresar la velocidad de reacción de la forma

$$\frac{d\alpha}{dt} = Z \cdot e^{(-E_a/R \cdot T)} \cdot f(a) \quad (3)$$

La velocidad de calentamiento, β , expresa el cambio de la temperatura a través del tiempo, que para cada prueba es una constante

$$\beta = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} \quad (4)$$

Reemplazando la ecuación (4) en la ecuación (3), obtenemos

$$\frac{d\alpha}{dT} \cdot \beta = Z \cdot e^{(-E_a/R \cdot T)} \cdot f(a)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{\beta} \cdot e^{(-E_a/R \cdot T)} \cdot f(a) \quad (5)$$

El modelo de Coats & Redfern, reemplaza $f(a)$ por $(1 - a)^n$, y tras reorganizar la expresión (5), obtiene:

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{Z}{\beta} \cdot e^{(-E_a/R \cdot T)} \cdot dT$$

Que, tras integrar, se convierte en

$$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} = \frac{Z}{\beta} \cdot \int_0^T e^{(-E_a/R \cdot T)} \cdot dT$$

La integral involucrada en la expresión no tiene solución exacta, pero toda la ecuación se puede aproximar a la siguiente:

$$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} = \frac{ART^2}{\beta E_a} \cdot \left[1 - \frac{2RT}{E_a} \cdot e^{(-E_a/RT)} \right]$$

Expresado en forma logarítmica es

$$\text{Ln} \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} \right] = \text{Ln} \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT}$$

O, cuando n=1, la expresión se vuelve

$$\text{Ln} \left[\frac{\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \text{Ln} \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right] - \frac{E_a}{RT}$$

Por consiguiente, al graficar $\text{Ln} \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} \right]$ contra $\left(\frac{1}{T} \right)$ (cuando $n \neq 1$); o $\text{Ln} \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right]$ contra $\left(\frac{1}{T} \right)$ (cuando $n=1$), la pendiente resulta $-\frac{E_a}{R}$ y el intercepto es $\text{Ln} \left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a} \right) \right]$, pero, asumiendo que $2RT \ll E_a$, el intercepto se puede expresar como $\text{Ln} \left[\frac{AR}{\beta E_a} \right]$. De esta forma, se hallan la energía de activación y el factor pre exponencial, despejándolos de las fórmulas de pendiente e intercepto respectivamente

ANEXO B: PROTOCOLOS DE OPERACIÓN DEL REACTOR PIROLÍTICO

Previamente a realizar las pruebas en el reactor pirolítico, se realizó una limpieza general a todo el sistema. Se retiró el reactor, se desmontaron las trampas de vapor y se desarmó la tubería por tramos para poder limpiar cada tramo por aparte. Cada pieza del sistema se limpió usando una mezcla de hexanos y posteriormente diclorometano, para asegurar que no quedaran remanentes de pruebas realizadas anteriormente.

Antes de realizar las pruebas, se debe primero:

1. Definir la altura del lecho de reacción. La altura del lecho depende de la cantidad de material con el que se va a cargar. Se recomienda ubicar el lecho de reacción en la parte superior del reactor, pues de esa forma se obtiene un calentamiento más efectivo.

Para este estudio, se definió una altura de lecho de 20cm, ubicado a 27 cm sobre el extremo inferior (volumen de reacción de 192,4 cm³).

2. Calcular la cantidad de materia prima a cargar en cada corrida. Para esto, se estima la densidad aparente del material a cargar y se calcula la masa usando la fórmula:

$$m = \rho_{aparente} * V_{lecho}$$

En todas las pruebas realizadas en este estudio se cargó el reactor con 112g de cáscara de mandarina preparada.

3. Calcular el flujo de Nitrógeno que se usará en las pruebas, con ayuda de la expresión

$$Q_{N_2} = \left(\frac{A_T \cdot h}{\tau} \right) \left(\frac{P \cdot T_0}{T \cdot P_0} \right) \left(1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \right)$$

Dónde:

Q_{N_2} : Flujo de nitrógeno [ml/min]

A_T : Área transversal del reactor ($9,621 \text{ cm}^2$)

h : Altura del lecho (20cm)

τ : Tiempo de residencia (s)

P, T : Presión y temperatura absolutas de operación del reactor [$bar, ^\circ K$]

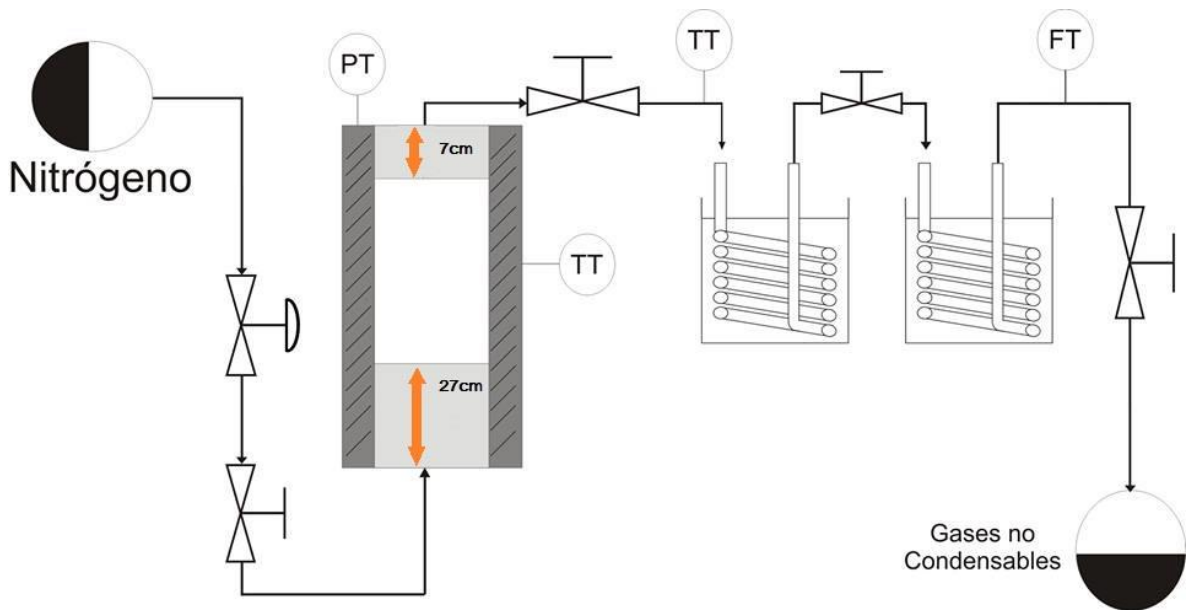
P_0, T_0 : Presión y temperatura absolutas a condiciones de medición de flujo (1bar, $298^\circ K$)

$\rho_{aparente}$: Densidad aparente del alimento empleado

ρ_{real} : Densidad real del alimento empleado

En este trabajo, todas las pruebas se realizaron con un flujo de nitrógeno de $0,150 \text{ ml/min}$, valor equivalente a un tiempo de residencia de 41s para las pruebas a $460^\circ C$ y 35s para la prueba a $600^\circ C$.

PROTOCOLO DE CARGA



1. Pesar la cantidad de alimento requerida.
2. Cortar 27cm de lana de vidrio para el soporte inferior del lecho y 7cm para el soporte superior. Registrar el peso de ambas piezas.
3. Con la tapa inferior del reactor (además de la rejilla y empaque) puesta, introducir la lana inferior al reactor con ayuda de una vara, teniendo cuidado de no ejercer demasiada fuerza sobre la lana.
4. Cargar la materia prima al reactor con ayuda de un embudo. Golpear suavemente el reactor para facilitar el acomodamiento del alimento.
5. Ubicar la lana superior sobre el alimento. Colocar rejilla, empaque y tapa superior. Los tornillos de las tapas deben ser ajustados en cruz.
6. Montar el reactor en el soporte y conectar debidamente las tuberías de entrada y salida.
7. Pesar los contenedores de las trampas de vapor (con el empaque encima) y armarlas. Se recomienda cambiar el empaque periódicamente, ya que este recibe un desgaste considerable en cada prueba.
8. Instalar las trampas de vapor.

PROTOCOLO DE PRUEBA DE FUGAS

Se debe realizar una prueba de fugas antes de cada corrida del reactor, para reducir las pérdidas de presión dentro del reactor durante las pruebas.

1. Abrir todas las válvulas del sistema, exceptuando la válvula de salida de gases.
2. Abrir la válvula de paso de nitrógeno y graduar la presión del sistema a 2 bar relativos y cerrar la entrada de nitrógeno.
3. Con ayuda de una solución agua/jabón, revisar que no haya fugas perceptibles (visualización de burbujas o sonido de fugas) en las uniones de la tubería
4. Tomar registro de la presión al iniciar la prueba y la presión después de al menos 6 horas con las válvulas cerradas

5. Se recomienda volver a realizar el montaje del sistema si la pérdida de presión al cabo de este tiempo es superior al 10%.

PROTOCOLO DE ARRANQUE

Después de obtener un resultado satisfactorio de la prueba de fugas, se debe despresurizar el reactor abriendo la válvula de salida de gases.

1. Abrir la válvula de entrada de nitrógeno, manteniendo abiertas todas las válvulas del sistema y graduar la presión del reactor a 1 bar relativo.
2. Ajustar el flujo de salida de gases al valor de flujo de nitrógeno calculado para la prueba. Tener la referencia de la posición del indicador del flujómetro de alimentación y mantener el flujo de forma que se mantenga el indicador en esa posición, de esa forma se puede mantener el flujo de nitrógeno constante durante toda la prueba.
3. Encender el cordón de calentamiento y cargar las trampas de vapor 1 y 2 con hielo y hielo seco, respectivamente.
4. Una vez se haya estabilizado el flujo de nitrógeno en el valor requerido y se haya calentado el cordón, fijar la temperatura de reacción como set point en el controlador del reactor.
5. Tomar registro cada 2 minutos de la temperatura del reactor, temperatura de salida del reactor, presión del sistema y flujo de gases de salida.
6. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, fijar la temperatura set point a 25°C para iniciar el enfriamiento del reactor. Una vez la temperatura del reactor esté por debajo de 125°C, se puede abrir el aislamiento del reactor para facilitar su enfriamiento

PROTOCOLO DE DESCARGA

Una vez la temperatura del reactor esté por debajo de los 60°C, se puede desmontar y descargar con ayuda de guantes de protección.

1. Desmontar el reactor y retirar la tapa superior, retirando cuidadosamente el empaque de grafito y la rejilla. Los tornillos se deben desajustar en cruz.
2. Retirar la lana de vidrio superior y pesarla.
3. Extraer el biochar sobre papel aluminio previamente pesado. Si es necesario, dar golpes suaves al reactor para facilitar la salida del biochar.
4. Retirar la tapa inferior del reactor, tomando las mismas precauciones que con la tapa superior.
5. Pesar la lana inferior.
6. Desmontar las trampas y pesar los contenedores con el empaque.
7. Lavar las trampas de vapor y el reactor usando diclorometano.

CÁLCULO DE RENDIMIENTOS

Rendimiento Gases.

$$\gamma_g = \frac{W_g}{W_i}$$

Dónde:

W_i : Masa de alimento usado para la prueba

W_g : Masa total de gases producidos en la prueba, se calcula con la fórmula

$$W_g = \rho_g * \sum_{t=0}^{t=70} Q_g - Q_N$$

Dónde:

ρ_g : Densidad de gases de pirólisis de bagazo de caña reportada por Garcia, M. (bibliografía, XiV)

Q_g : Flujo de gases de salida en el flujómetro

Q_N : Flujo de nitrógeno ajustado para la prueba

Rendimiento aceites de pirólisis

$$\gamma_a = \frac{W_a}{W_i}$$

Dónde:

W_i : Masa de alimento usado para la prueba

W_a : Masa total de aceites de pirólisis producidos en la prueba, se calcula con la fórmula

$$W_a = \Delta w_1 + \Delta w_2 + \Delta w_{LS}$$

Dónde:

Δw_1 : Ganancia total de masa en la trampa de vapores 1. Es la diferencia en peso de la trampa al iniciar y al terminar la prueba

Δw_2 : Ganancia total de masa en la trampa de vapores 2. Es la diferencia en peso de la trampa al iniciar y al terminar la prueba

Δw_{Ls} : Ganancia total de masa en la lanilla superior del reactor. Es la diferencia en peso de la lanilla al iniciar y al terminar la prueba. Esta diferencia representa el aceite que se queda impregnado en la lanilla durante la prueba.

Rendimiento de sólidos

$$\gamma_s = \frac{W_s}{W_i}$$

Dónde:

W_i : Masa de alimento usado para la prueba

W_s : Masa total de sólidos producidos en la prueba, se calcula con la fórmula

$$W_s = w_c + \Delta w_{Li}$$

Dónde:

w_c : Es la masa de carbón retirado del reactor.

Δw_{Li} : Ganancia total de masa en la lanilla inferior del reactor. Es la diferencia en peso de la lanilla al iniciar y al terminar la prueba. Esta diferencia representa el carbón que se queda adherido a la lanilla durante la prueba.

ANEXO C: TABLAS DE PARÁMETROS CINÉTICOS

1. Cáscara de Mandarina

	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3	ZONA 4	ZONA 5
	120 - 210 °C	210 - 220°C	220 - 350°C	350 - 460°C	460 - 900°C
$\Delta T/\Delta t$ [°C/min]	E_A [Kj/Kmol]	E_A [Kj/Kmol]	E_A [Kj/Kmol]	E_A [Kj/Kmol]	E_A [Kj/Kmol]
Media	96,35	303,93	15,33	-0,67	34,96
5	94,85	198,57	15,36	-0,62	67,84
10	105,09	387,81	14,50	-1,36	47,79
20	92,67	304,16	15,27	-0,81	20,67
40	96,32	309,82	16,51	-0,28	23,99
50	92,79	319,29	15,01	-0,24	14,53

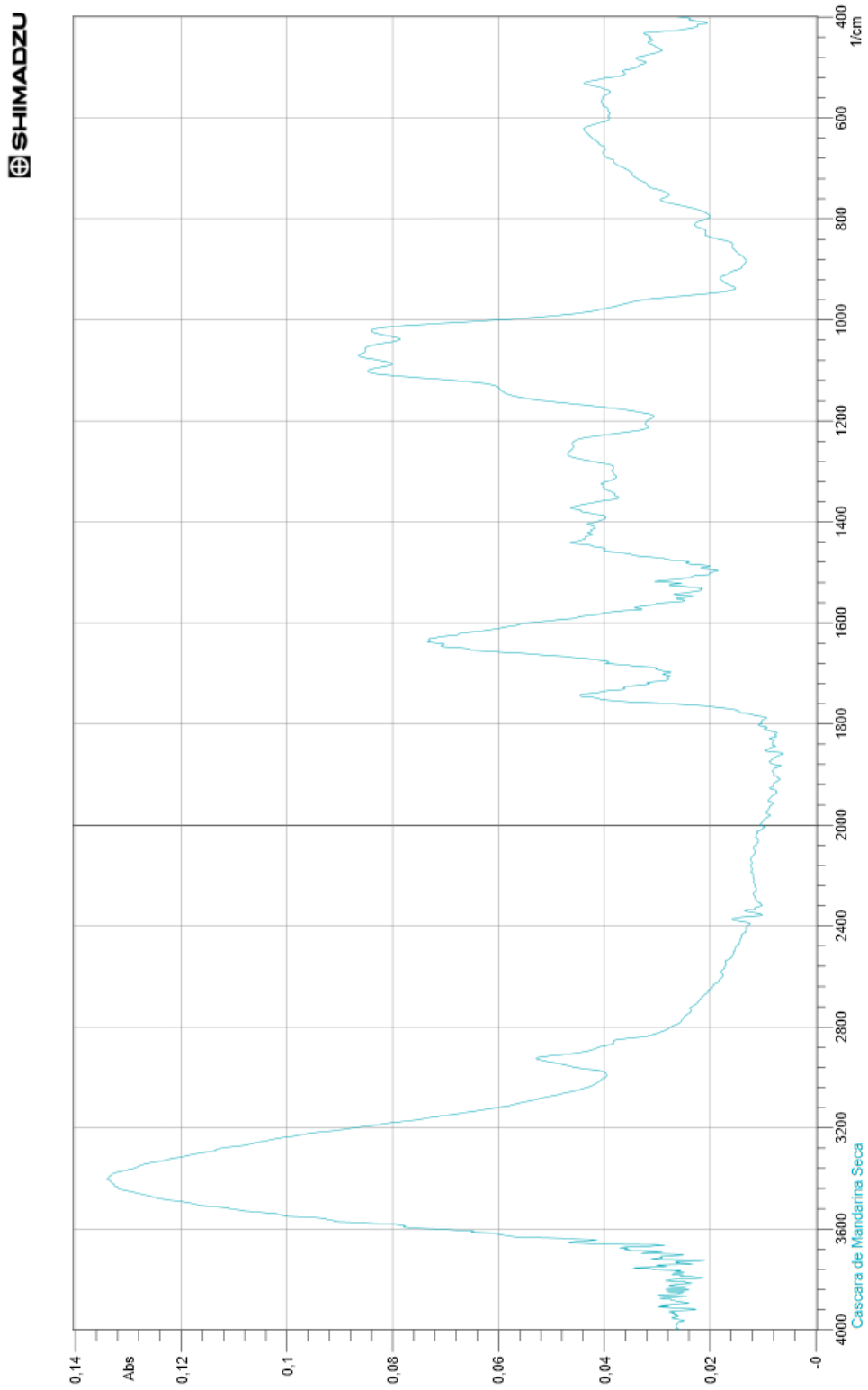
	ZONA 1	ZONA 2	ZONA 3	ZONA 4	ZONA 5
	120 - 210 °C	210- 220°C	220 - 350 °C	350 - 460°C	460 - 900°C
$\Delta T/\Delta t$ [°C/min]	A [min ⁻¹]	A [min ⁻¹]	A [min ⁻¹]	A [min ⁻¹]	A [min ⁻¹]
Media	2,99E+06	6,17E+07	4,62E+05	3,93E+04	5,73E+05
5	5,05E+05	4,29E+06	9,31E+04	6,08E+03	7,42E+04
10	1,61E+06	3,87E+07	1,51E+05	3,48E+04	2,97E+05
20	1,80E+06	4,51E+07	3,70E+05	3,77E+04	4,84E+05
40	3,89E+06	9,45E+07	7,84E+05	4,17E+04	1,07E+06
50	7,13E+06	1,26E+08	9,10E+05	7,65E+04	9,40E+05

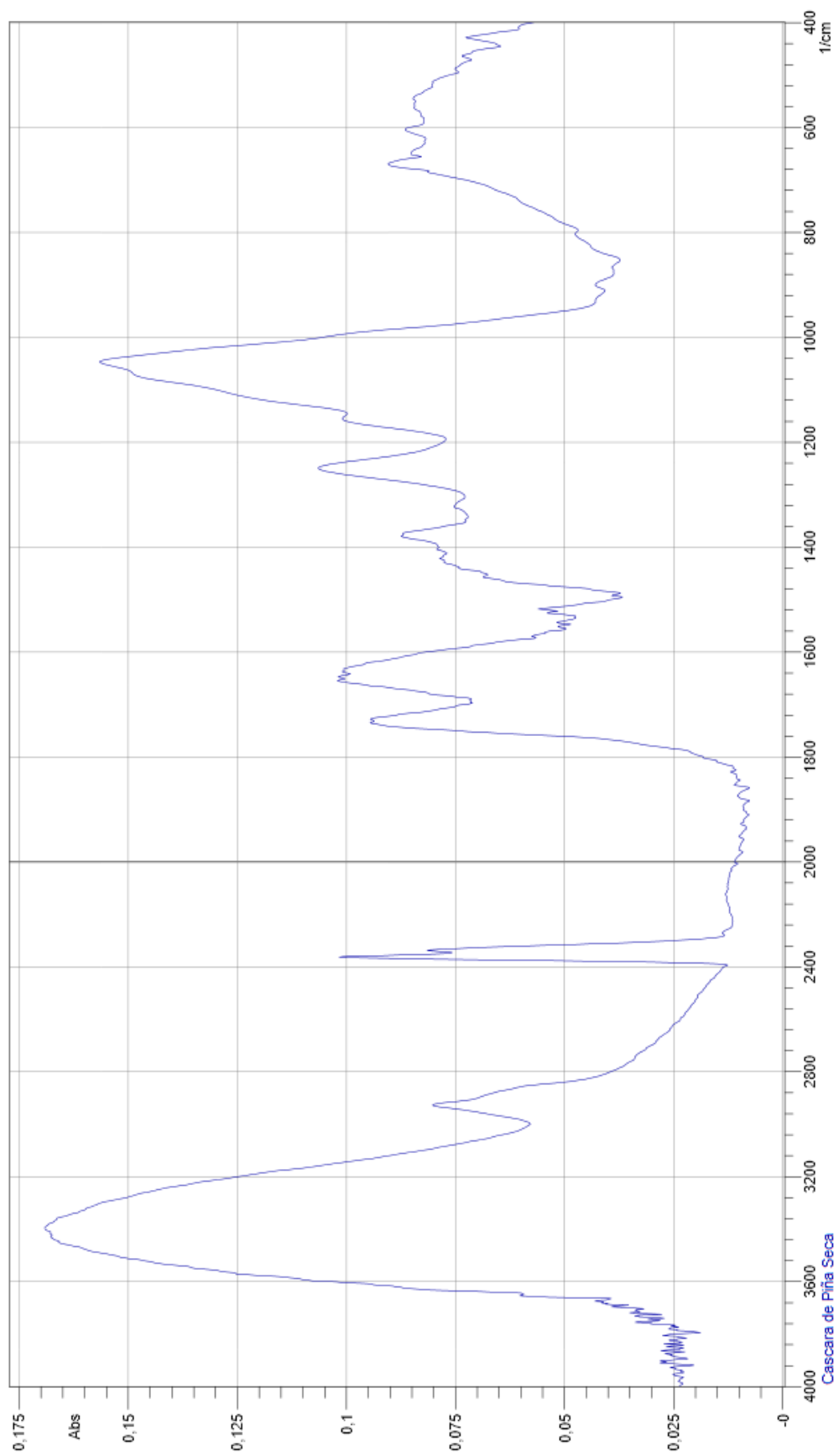
2. Cáscara de Piña

	ZONA 1 120 - 210 °C	ZONA 2 210 - 270 °C	ZONA 3 270 - 350°C	ZONA 4 350 - 460 °C	ZONA 4 460 - 900°C
$\Delta T/\Delta t$ [°C/min]	E_A [Kj/Kmol]	E_A [Kj/Kmol]	E_A [Kj/Kmol]	E_A [Kj/Kmol]	E_A [Kj/Kmol]
Media	66,46	38,00	16,10	-1,71	53,10
5	60,62	40,30	19,59	-1,46	86,92
10	57,20	44,24	13,49	-0,90	81,86
20	67,58	38,59	18,97	-2,01	31,95
40	67,65	30,93	15,45	-2,08	35,01
50	79,22	35,95	13,00	-2,10	29,73

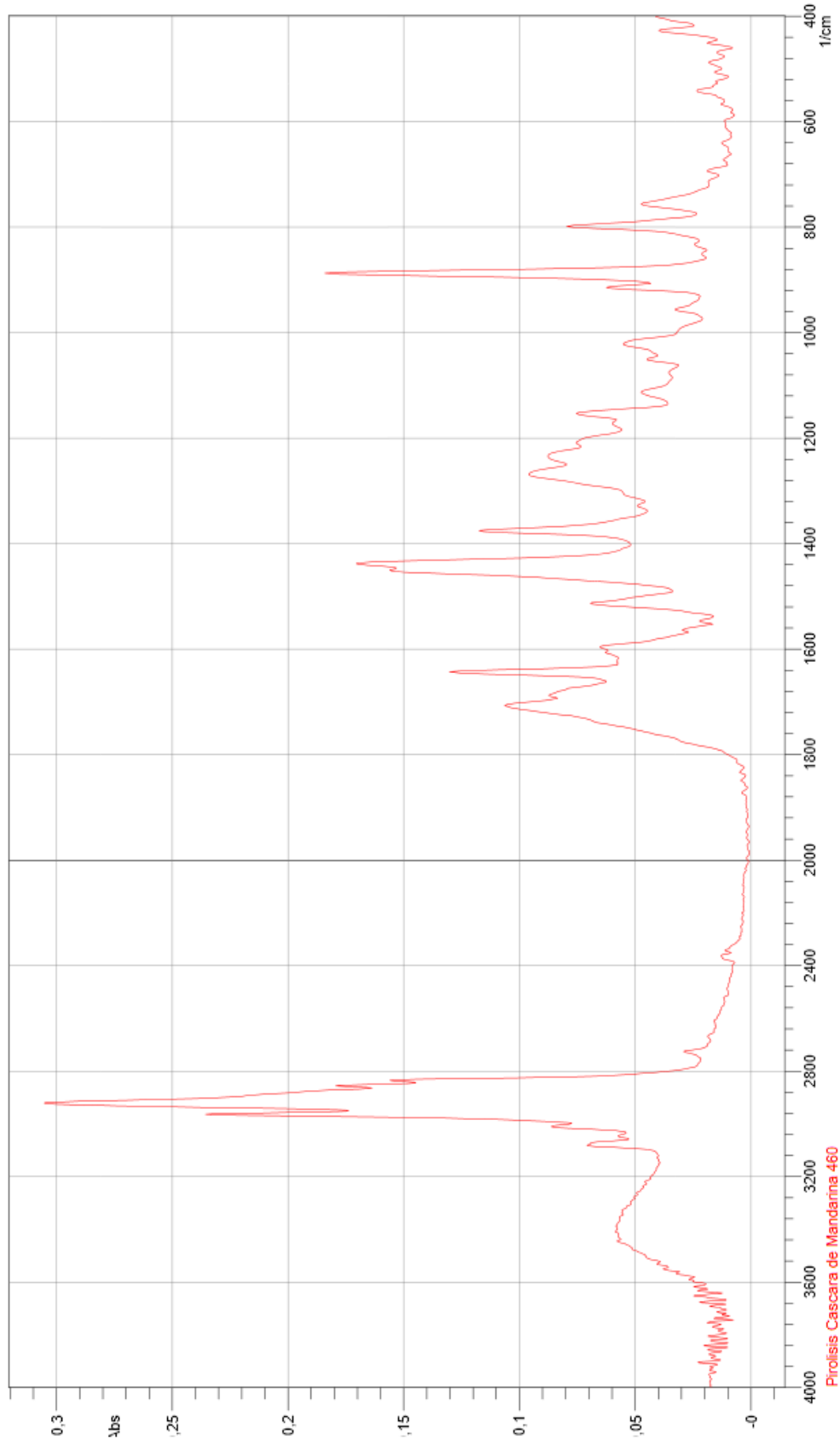
	ZONA 1 120 - 210 °C	ZONA 2 210 - 270 °C	ZONA 3 270 - 350°C	ZONA 3 350 - 460°C	ZONA 4 460 - 900°C
$\Delta T/\Delta t$ [°C/min]	A [min ⁻¹]	A [min ⁻¹]	A [min ⁻¹]	A [min ⁻¹]	A [min ⁻¹]
Media	6,91E+05	6,17E+05	4,64E+05	7,95E+04	7,43E+05
5	2,24E+04	1,15E+05	1,10E+05	1,18E+04	1,85E+04
10	2,82E+04	2,10E+05	1,73E+05	1,45E+04	4,88E+04
20	2,93E+05	4,93E+05	4,36E+05	6,52E+04	6,43E+05
40	6,40E+05	1,03E+06	7,60E+05	1,35E+05	1,39E+06
50	2,47E+06	1,24E+06	8,41E+05	1,71E+05	1,62E+06

ANEXO D: ESPECTROS INFRARROJOS

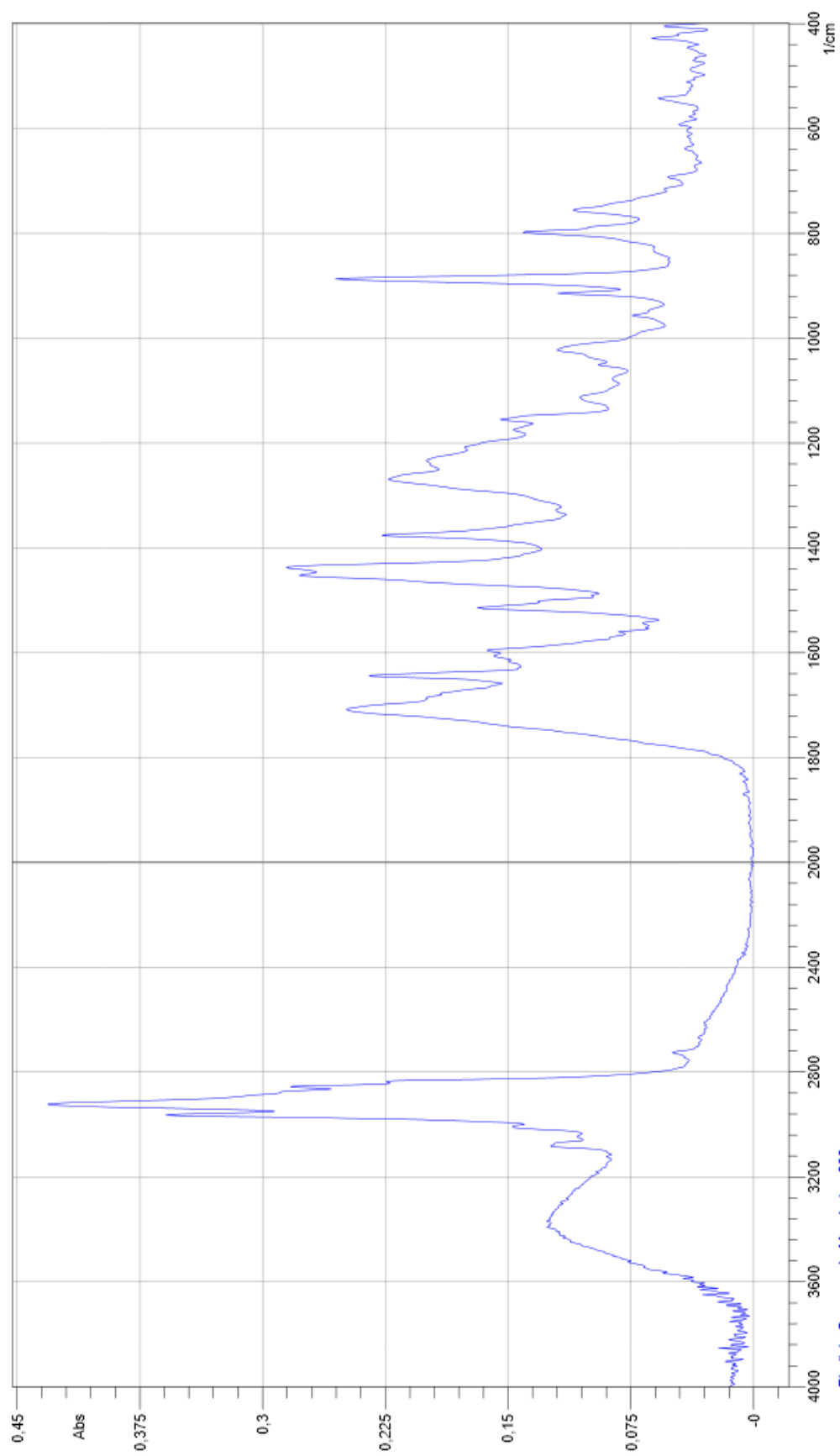




Cascara de Piña Secca



Pirolisis Cascara de Mandarina 460



Pirolis Cascara de Mandarina 600

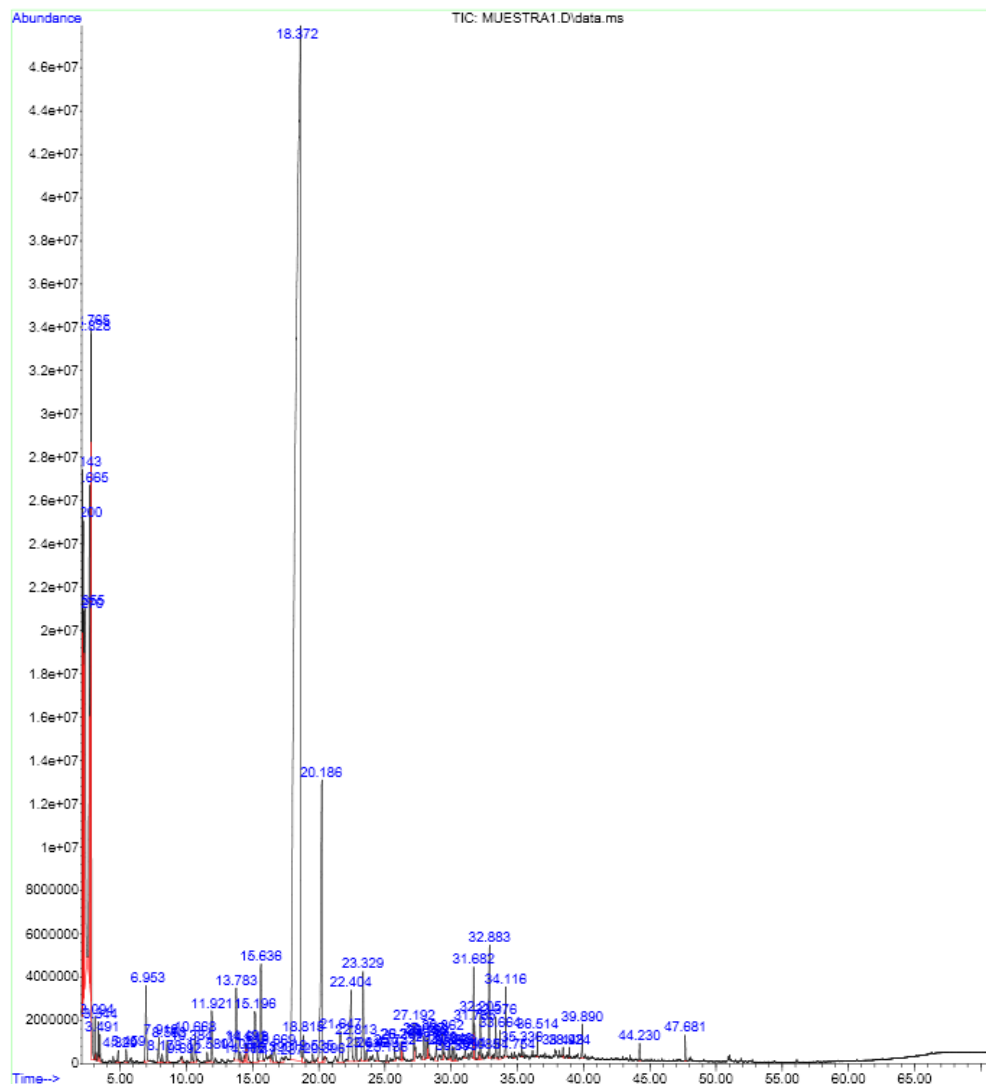
ANEXO E: ESPECTROS DE MASA DE LOS ACEITES DE PIRÓLISIS

Library Search Report

Data Path : C:\MSDCHEM\CORRIDAS\20141018-JUAN DAVID\
Data File : MUESTRA1.D
Acq On : 18 Oct 2014 9:19
Operator : martha
Sample : Muestra1
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\DATABASE\W8.1 Minimum Quality: 70
C:\Database\AMHS 1.L Minimum Quality: 0
C:\EnvDemo\Flavor2.L

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: RTE Integrator - rteint.p



Library Search Report

Data Path : C:\MSDCHEM\CORRIDAS\20141018-JUAN DAVID\
Data File : MUESTRA3.D
Acq On : 18 Oct 2014 10:39
Operator : martha
Sample : Muestra3
Misc :
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: D:\DATABASE\W8.1 Minimum Quality: 70
C:\Database\AMHS 1.L Minimum Quality: 0
C:\EnvDemo\Flavor2.L

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: RTE Integrator - rteint.p

