

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



**“TORREFACCIÓN DE BIOMASA RESIDUAL PARA LA
OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLES SÓLIDOS”**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO
DE DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA

RICARDO TORRES RAMOS

DIRECTORA

DRA. GISELA MONTERO ALPÍREZ

CODIRECTOR

DR. BENJAMÍN VALDEZ SALAS

Mexicali, B.C.

Agosto de 2019

Dedicatoria

Estos logros los dedico a la memoria de mi padre, José María Torres Beltrán, quien fue una persona apasionada por la educación.

A mi madre Ángela Ramos y mis abuelos, por su apoyo y amor incondicional

A mi esposa Mary Triny Beleño y nuestra hermosa hija Isabela Torres

Este grado lo comparto y lo dedico a mis hermanos, Petrona Torres, Vicenta Torres, Zenith Torres, Elida Torres, Gretta Marimón y Jose Torres

Agradecimientos

Agradezco de manera muy especial a mi Alma Mater, la hermosa Universidad de Autónoma de Baja California, al Instituto de Ingeniería y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

Un inmenso agradeciendo a mis directores de tesis, a quienes tengo una profunda admiración por su labor ejemplar en enseñanza e investigación. Gracias por ayudarme en alcanzar este importante logro en mi vida. Estimada Dra. Gisela Montero Alpírez y estimado Dr. Benjamín Valdez Salas.

Unas palabras de agradecimiento, con algunos sentimientos encontrados para los integrantes del Laboratorio de Biocombustibles, donde compartimos momentos memorables durante 6 años.

Gracias por sus asesorías y apoyo, Dr. Marcos A. Coronado, Dr. Roumen Zlatev, Dra. Margarita Stoytcheva, Dr. Rogelio, Dra. Lydia Toscano, Dr. Conrado García

CONTENIDO

DEDICATORIA.....	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
LISTA DE TABLAS.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	viii
RESUMEN.....	x
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	14
1.1. INTRODUCCIÓN.....	15
1.2. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	17
1.3. OBJETIVOS.....	19
1.3.1. Objetivo General.....	19
1.3.2. Objetivos Específicos.....	19
1.4. HIPÓTESIS.....	20
2. PROCESOS TERMOQUÍMICOS PARA CONVERSIÓN DE BIOMASA EN ENERGÍA.....	21
2.1. PROCESOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSIÓN.....	22
2.2. TORREFACCIÓN.....	23
2.2.1. Proceso de torrefacción.....	23
2.2.2. Etapas de la torrefacción.....	25
2.2.3. Descomposición de la biomasa por torrefacción.....	26
2.2.4. Importancia de la torrefacción.....	28
2.3. PIRÓLISIS.....	29
2.4. CARBONIZACIÓN.....	30
2.5. GASIFICACIÓN.....	30
2.5.1. Gasificación de lecho fijo en corriente ascendente.....	31
2.5.2. Gasificación de lecho fijo en corriente descendente.....	31
2.5.3. Gasificadores de lecho fluidizado.....	33
2.6. COMBUSTIÓN.....	33
2.6.1. Calderas de lecho fijo o parrilla.....	34
2.6.2. Calderas de lecho fluido.....	34

2.6.3. Calderas de combustible pulverizado o lecho arrastrado	34
2.7. CO-COMBUSTIÓN	34
2.8. LICUEFACCIÓN	35
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	36
3.1. MUESTRAS	37
3.1.1. Recolección de Muestras.....	37
3.1.2. Muestras para Torrefacción.....	37
3.1.3. Muestras para el Análisis de Propiedades	37
3.2. PROCESO DE TORREFACCIÓN	38
3.2.1. Sistema de torrefacción	38
3.2.2. Diseño Experimental	39
3.2.3. Rendimientos de Torrefacción	40
3.2.4. Condiciones Óptimas de Torrefacción	42
3.2.5. Metodología para la Torrefacción	42
3.3. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES COMBUSTIBLES.....	45
3.3.1. Análisis próximo	45
3.3.2. Análisis Último	47
3.3.3. Análisis de Composición Química.....	48
3.3.4. Poder calorífico	55
3.3.5. Molturabilidad.....	57
3.3.6. Distribución del tamaño de partícula	57
3.3.7. Hidrofobicidad (reabsorción de humedad).....	58
3.3.8. FT-IR análisis.....	58
3.3.9. Análisis SEM.....	58
3.3.10. Estabilidad térmica.....	58
3.3.11. Cinética de torrefacción	59
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	62
4.1. RENDIMIENTO DE TORREFACCIÓN.....	63
4.1.1. Modelos matemáticos para tallo de algodón.....	64
4.1.2. Modelos matemáticos para podas de vid.....	64
4.1.3. Modelos matemáticos para podas de vid.....	64
4.1.4. Modelos matemáticos para paja de trigo.....	65

4.2. CONDICIONES ÓPTIMAS DE TORREFACCIÓN	80
4.3. ANÁLISIS COMPARATIVOS DE LAS PROPIEDADES COMBUSTIBLES	82
4.3.1. Análisis Próximo	84
4.3.2. Análisis elemental	84
4.3.3. Análisis de composición química.....	86
4.3.4. Poder calorífico superior	87
4.3.5. Molturabilidad.....	88
4.3.6. Distribución del tamaño de partícula	89
4.3.7. Hidrofobicidad (reabsorción de humedad).....	91
4.3.8. Análisis SEM.....	91
4.3.9. Estabilidad térmica.....	93
4.3.10. Análisis cinético	94
4.4. COMBUSTIBLES SÓLIDOS A PARTIR DE BIOMASA RESIDUAL	98
REFERENCIAS	103
ANEXO A	117
ANEXO B	134
Publicaciones y otros productos académicos	134
OTROS PRODUCTOS ACADÉMICOS	136
ANEXO C	139

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.1. Rendimiento de torrefacción para el tallo de algodón y podas de vid.....	66
Tabla 4.2. Rendimiento de torrefacción para podas de eucalipto y paja de trigo.....	67
Tabla 4.3. Resumen estadístico de los rendimientos de torrefacción.....	68
Tabla 4.4. Análisis de varianza.....	69
Tabla 4.5. Nivel de significancia de todos los términos usados en los modelos para tallo de algodón y podas de vid.....	71
Tabla 4.6. Nivel de significancia de todos los términos usados en los modelos para tallo de algodón y podas de vid.....	71
Tabla 4.7. Análisis comparativo para tallo de algodón y podas de vid.....	81
Tabla 4.8. Análisis comparativo para podas de eucalipto y paja de trigo.....	82
Tabla 4.9. Parámetros cinéticos para la torrefacción de podas de vid y tallo de algodón....	95
Tabla 4.10. Parámetros cinéticos para la torrefacción de podas eucalipto y paja de trigo ...	96
Tabla 4.11. Obtención de combustible sólido a partir de diferentes biomásas.....	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Procesos de conversión energética a partir de biomasa	22
Figura 2.2. Variación de la masa y energía durante la torrefacción	24
Figura 2.3. Productos de torrefacción.....	24
Figura 2.4. Perfil de temperatura en un proceso de torrefacción.....	27
Figura 2.5. Etapas del proceso de gasificación.....	32
Figura 2.6. Gasificadores de flujo a) ascendente, (b) descendente.....	32
Figura 3.1. Biomasa vegetal antes de la torrefacción	38
Figura 3.2. Diagrama esquemático del sistema de torrefacción	39
Figura 3.3. Reactor asegurado para entrar al horno.....	43
Figura 3.4. Conexiones al sistema de gases	43
Figura 3.5. Resumen de los análisis realizados	45
Figura 3.6. Thermo Flash 2000.	48
Figura 3.7. Equipo de extracción Soxhlet.	51
Figura 3.8. Extracción en agua caliente.....	51
Figura 3.9. Filtración al vacío de los extractos cetónicos.....	52
Figura 3.10. Determinación de lignina insoluble en ácido.	52
Figura 3.11. Montaje para la determinación del porcentaje de Holocelulosa.	54
Figura 3.12. Prensa hidráulica 769YP-15A.....	55
Figura 3.13. Comprimidos de biomasa.....	56
Figura 3.14. Bomba Calorimétrica IKA C2000.	57
Figura 4.1. Rendimientos de torrefaccion para tallo de algodón, t = 40 min.	72
Figura 4.2. Rendimientos de torrefaccion para tallo de algodón, atmósfera = 3 %.	73
Figura 4.3. Rendimientos de torrefaccion para podas de vid, t = 40 min.....	74
Figura 4.4. Rendimientos de torrefaccion para podas de vid, atmósfera = 3 %.	75
Figura 4.5. Rendimientos de torrefaccion para podas de eucalipto, t = 40 min.	76
Figura 4.6. Rendimientos de torrefaccion para podas de eucalipto, atmósfera = 3 %.	77
Figura 4.7. Rendimientos de torrefaccion para paja de trigo, t = 40 min.	78
Figura 4.8. Rendimientos de torrefaccion para paja de trigo, atmósfera = 3 %.	79
Figura 4.9. Condiciones óptimas de torrefacción para diferentes biomazas	83

Figura 4.10. Curva de calibración para calcular el grado HGI.....	88
Figura 4.11. Distribución de partícula para tallo de algodón y podas de vid	89
Figura 4.12. Distribución de partícula para podas de eucalipto y paja de trigo	90
Figura 4.13. Imágenes SEM de biomasa residual, antes y después de la torrefacción.....	92
Figura 4.14. Perfiles TGA de muestras tratadas y sin tratamiento	93

RESUMEN

Entre las fuentes de energías renovables, la biomasa tiene una importancia muy particular, su conversión termoquímica permite obtener combustibles en los tres estados de agregación de la materia; sólido, líquido y gaseoso. Esta ventaja ha propiciado que en la actualidad la biomasa proporcione el 10.4% del suministro mundial de energía primaria. Sin embargo, en México la biomasa aporta sólo el 5% del consumo de energía primaria, lo cual es un porcentaje considerablemente bajo teniendo en cuenta que el potencial energético de la biomasa en este país asciende a 3,569 PJ, el equivalente al 39% del consumo nacional de energía primaria en 2016. En la actualidad sólo tres tipos de biomasa participan en el sistema energético nacional: el bagazo de caña, el carbón vegetal y la leña, excluyendo otras fuentes importantes de biomasa tales como los residuos agrícolas vegetales, cuya disposición final no está definida y generalmente son quemados a cielo abierto sobre los campos agrícolas.

Una de las razones por las cuales los residuos vegetales derivados de la agricultura han sido difícilmente incorporados en los sistemas energéticos en gran escala, se debe esencialmente a limitaciones en las características fisicoquímicas de la biomasa vegetal. Entre las propiedades que afectan en gran medida la eficiencia de conversión de la biomasa en energía se tienen: la heterogeneidad del material, que dificulta la conversión de diferentes tipos de biomasa en un mismo sistema de conversión; el bajo poder calorífico, el bajo contenido de carbono, el alto contenido de humedad e higroscopicidad que aumenta la susceptibilidad a la degradación biológica, la baja densidad energética, el alto consumo de energía en la molienda y alto contenido de oxígeno.

Con el propósito de estrechar la brecha entre la energía de la biomasa y la disposición efectiva de dicha energía, en este trabajo se propone un tratamiento termoquímico llamado torrefacción para investigar cuatro residuos vegetales. Se busca reducir las diferencias entre las características fisicoquímicas de los residuos y maximizar sus propiedades combustibles. De esta forma, se obtendría un combustible sólido con propiedades específicas, que se mantendrían independientes del tipo de residuo vegetal del que provenga.

Los residuos vegetales investigados fueron: tallo de algodón, podas de vid, podas de eucalipto y paja de trigo. La torrefacción se realizó teniendo en cuenta tres factores a diferentes niveles: la temperaturas de reacción (230, 255, 280, 305 °C), el tiempo de residencia (20, 40, 60 min) y la atmósfera de reacción, la cual se expresa como porcentaje de oxígeno en el gas de reacción (0, 3, 6%). Las variables de respuesta fueron el rendimiento másico, rendimiento energético y el porcentaje de mejora del poder calorífico superior. Además, se desarrollaron modelos matemáticos para relacionar los factores experimentales y los rendimientos de torrefacción. También, se realizó una extensa caracterización fisicoquímica de la biomasa antes y después de la torrefacción.

Los resultados indican que la temperatura es el factor más influyente sobre rendimientos de torrefacción, seguida de la atmósfera de reacción y el tiempo de residencia. Las condiciones óptimas de torrefacción: para el tallo de algodón son 6% O₂, 257.8 °C y 60 min; para podas de vid son 0% O₂, 275 °C y 20 min; para podas de eucalipto son 6% O₂, 271.9 °C y 60 min; para paja de trigo son 6% O₂, 285.6 °C y 20 min. Un resultado sobresaliente de este trabajo, fue comprender como la atmósfera de reacción contribuye en la disminución de la temperatura y el tiempo de retención para alcanzar determinado poder calórico, lo cual confiere ciertas ventajas competitivas sobre el modelo de torrefacción tradicional.

Las características fisicoquímicas y propiedades combustibles de la biomasa sin tratamiento fueron muy variadas. Sin embargo, después de la torrefacción el biocarbón obtenido aumentó sustancialmente su poder calorífico, alcanzó un valor promedio de 22.25 MJ/kg para los cuatro residuos estudiados. Las relaciones atómicas O/C y H/C disminuyeron en promedio alcanzando un valor de 0.6 y 0.07, respetivamente. La torrefacción redujo los porcentajes de oxígeno y volátiles, incrementó la facilidad de molienda y convirtió a la biomasa en un material hidrófobo, cuyo valor energético es comparable con el carbón sub-bituminoso C.

Las condiciones seleccionadas para efectuar la torrefacción, no solo permitieron maximizar las propiedades combustibles de los residuos estudiados, sino que lograron estandarizar u homogeneizar las características fisicoquímicas de la biomasa. Esto permitirá en un futuro, la conversión de diferentes tipos de biomasa vegetal a través de un mismo sistema de conversión e incrementar la participación de la biomasa en el sistema energético.

ABSTRACT

Biomass has a very particular importance among the renewable energy sources because its thermochemical conversion allows obtaining solid, liquid or gas fuels. It is an advantage that has led biomass to provide 10.4% of the world's primary energy supply. However, in Mexico, biomass contributes only 5% of primary energy consumption, which is a low percentage considering the energy potential of biomass in this country is 3,569 PJ, the equivalent of 39% of national consumption of primary energy by 2016. Currently, there are only three types of biomass involved in the national energy system: sugarcane bagasse, charcoal and firewood, excluding other important sources of biomass such as agricultural waste, whose final disposal is generally through open burning.

Biomass residues from agriculture have been hardly incorporated into large-scale energy systems due to limitations in its physicochemical properties. Among the properties that greatly affect the efficiency of conversion of biomass into energy are: the heterogeneity of the material, which makes it difficult to convert different types of biomass into the same conversion system; the low calorific value, the low carbon content, the high moisture content and hygroscopicity that increases the susceptibility to biological degradation, the low energy density, the high energy consumption in grinding and the high oxygen content.

With the purpose of closing the gap between biomass energy and the effective disposition of the energy, this work proposes a thermochemical treatment called "torrefaction" to investigate four plant residues. It seeks to reduce the differences between the physicochemical characteristics of the waste and maximize its fuel properties. In this way, it will be obtained a solid fuel with specific properties, which they will maintain regardless of the type of plant residue from which it comes.

The plant residues investigated were: cotton stalk, vine pruning, eucalyptus pruning and wheat straw. The torrefaction was carried out taking into account three factors at different levels: the reaction temperature (230, 255, 280, 305 °C), the residence time (20, 40, 60 min) and the reaction atmosphere, which is expressed as a percentage of oxygen in the reaction gas (0, 3, 6%). The response variables were the mass performance, the energy efficiency and the percentage of improvement of the higher calorific value. In addition, mathematical

models to relate experimental factors and torrefaction yields were developed. Also, an extensive physicochemical characterization of biomass was performed before and after torrefaction.

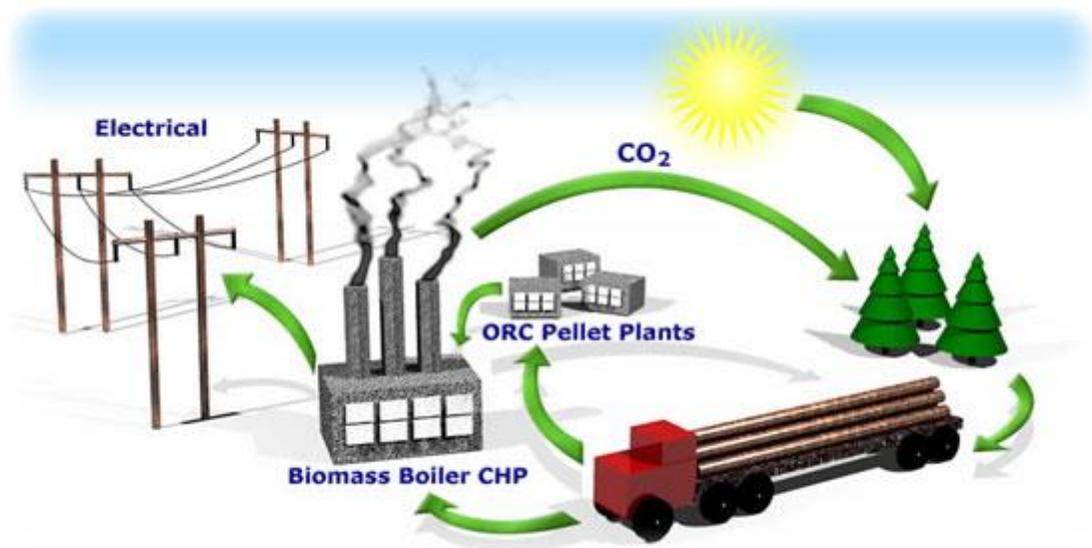
The results indicate that temperature is the most influential factor on torrefaction yields, after the reaction atmosphere and residence time. The optimum torrefaction conditions: for the cotton stalk are 6% O₂, 257.8 °C and 60 min; for vine pruning they are 0% O₂, 275 °C and 20 min; for eucalyptus pruning are 6% O₂, 271.9 °C and 60 min; for wheat straw they are 6% O₂, 285.6 °C and 20 min. An outstanding result of this work includes how the reaction atmosphere contributes to the decrease in temperature and retention time to achieve an important calorific value, which confers certain competitive advantages over the traditional torrefaction model.

The physicochemical characteristics and fuel properties of untreated biomass varied significantly. However, after torrefaction, the biochar obtained an increase in its calorific value that reaches an average value of 22.25 MJ/kg in the four residues studied. The O/C and H/C atomic ratios decreased reaching a value of 0.6 and 0.07, respectively. The torrefaction reduces the percentages of oxygen and volatiles. In addition, it increased the ease of grinding and biomass conversion into a hydrophobic material, whose energy value is comparable with sub-bituminous coal C.

Not only allowed maximizing the fuel properties of the studied waste, but to standardize or homogenize the physicochemical characteristics of the biomass. It will allow in the future the conversion of different types of biomass through the same conversion system and increase the participation of biomass in the energy system.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS



Green Energy Blog

1.1. INTRODUCCIÓN

Las sociedades actuales consumen los recursos naturales a un ritmo acelerado, lo cual plantea retos muy claros en materia energética y de sustentabilidad a la humanidad. Se espera que la demanda mundial de energía aumente 49% entre los años 2007 y 2035, con una tasa promedio de aumento del 1.4% anual. De la misma forma se espera que las emisiones de CO₂ aumenten de 29.7 a 42.4 millones de toneladas (t) en el mismo período [1] [2]. Este siglo señala el irreversible camino que nos lleva a disminuir la quema de combustibles fósiles y las emisiones de gases efecto invernadero por sus efectos contaminantes que ponen en peligro diferentes formas de vida en el planeta. Por lo tanto, se hace indispensable buscar fuentes de energías renovables, respetuosas del medio ambiente que garanticen el continuo desarrollo y la calidad de vida en los siglos venideros.

Las fuentes no convencionales de energía, surgen como una alternativa para garantizar el desarrollo sustentable y sostenible en materia energética. Entre las fuentes no convencionales, se encuentra la biomasa lignocelulósica, compuesta principalmente por celulosa, lignina y hemicelulosa. La biomasa lignocelulósica es un tipo de biomasa vegetal que posee el potencial para reemplazar total o parcialmente los combustibles convencionales. Este tipo de biomasa permite obtener combustibles líquidos, sólidos y gaseosos, dependiendo de la tecnología de conversión utilizada. Por lo tanto, la biomasa constituye una importante oportunidad para el aprovisionamiento energético en regiones con intensa actividad agrícola.

En el Estado de Baja California, se generan grandes cantidades de biomasa lignocelulósica debido a la intensa actividad agrícola desarrollada en regiones como el Valle Mexicali y el Valle de Guadalupe. Estas son algunas de las regiones agrícolas más activas e importantes de la República Mexicana. Las extensas áreas que allí se destinan a cultivos como trigo, algodón y uva han sentado un precedente por más de 50 años en la agricultura Nacional. En 2018, se cultivaron alrededor de 46,610 ha de trigo; 24,490 ha de algodón [3] y 3,233 ha de uva [4]. Otra fuente importante de biomasa son los residuos forestales. En Baja California se reportan alrededor de 200 ha de eucalipto y en Mexicali se concentra el 38% de dicha superficie [5].

Las extensas áreas destinadas a la agricultura, también generan grandes cantidades de residuos vegetales cada año. En la actualidad, estos residuos no tienen una disposición final bien definida y generalmente son abandonados o quemados a cielo abierto, sin ningún aprovechamiento productivo. Sin embargo, dada la abundancia de los residuos vegetales, Baja California cuenta con una importante oportunidad para el abastecimiento energético a partir de fuentes renovables. No obstante, la disposición de los residuos vegetales como fuente energética presenta algunos inconvenientes, que han restado fuerzas al uso masivo y eficiente de la biomasa en la producción de energía. Estos inconvenientes están relacionados con las propiedades fisicoquímicas de la biomasa vegetal, que dificulta su comercialización como combustible sólido y su conversión energética a través de sistemas termoquímicos, como gasificación, pirólisis, combustión directa o co-combustión [6][7][8][9].

Por otro lado, también se presentan inconvenientes logísticos con el almacenamiento y transporte. Dado que la biomasa presenta baja densidad energética, se requiere de grandes depósitos de almacenamiento en condiciones especiales. Estas condiciones pueden llegar a representar costos económicamente inviables teniendo en cuenta el volumen de biomasa que debe ser almacenado. La biomasa también presenta cierto porcentaje de humedad que favorece el deterioro de las propiedades combustibles del material vegetal por agentes biológicos. El secado no resulta una solución viable, debido al carácter higroscópico de la biomasa, el cual le permite recuperar la humedad en poco tiempo, después de exponerla al medio exterior [10][11].

Es necesario convertir a los residuos vegetales generados en el Baja California, en verdaderos combustibles sólidos, de tal forma que se pueda realizar un aprovechamiento energético más eficiente de las fuentes de biomasa. Para lograr estos objetivos se aplicó a la biomasa un tratamiento termoquímico llamado torrefacción, el cual permite mejorar las características fisicoquímicas, propiedades combustibles y cambiar el carácter higroscópico por hidrofóbico. La torrefacción es un proceso que facilita la manipulación, molienda, transporte, almacenamiento y combustión de la biomasa orientada a suplir necesidades energéticas rurales, urbanas e industriales, a través de procesos termoquímicos [12][13].

1.2. JUSTIFICACIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El uso de la biomasa vegetal como fuente de energía renovable cada día adquiere mayor importancia debido a los problemas ambientales asociados con el rápido agotamiento de los combustibles fósiles y la creciente demanda mundial de energía. Además, la biomasa posee una gran capacidad para sustituir de forma parcial los combustibles fósiles, debido a que su conversión termoquímica permite obtener combustibles sólidos, líquidos y gaseosos [12]. Esto ha propiciado que en la actualidad la biomasa proporcione el 10.4% del suministro mundial de energía primaria [14]. Sin embargo, en México la biomasa aporta sólo el 5% del consumo de energía primaria [15], lo cual es un porcentaje considerablemente bajo teniendo en cuenta que el potencial energético de la biomasa en este país asciende a 3,569 PJ, el equivalente al 39% del consumo nacional de energía primaria en 2016 [16]. En la actualidad sólo tres tipos de biomasa participan en el sistema energético nacional: el bagazo de caña, el carbón vegetal y la leña [15], excluyendo otras fuentes importantes de biomasa tales como los residuos agrícolas y forestales, cuya disposición final no está definida y generalmente son quemados a cielo abierto sobre los campos agrícolas [17].

La biomasa vegetal constituye una importante oportunidad para el aprovisionamiento energético, especialmente en regiones con intensa actividad agrícola, como es el caso del Baja California, México. Entre los cultivos de mayor importancia en Baja California, de acuerdo con la superficie cultivada en 2018, se destaca el algodón con 24,490 ha; el trigo con 46,610 ha [3]; la uva con 3,233 ha [4]; con respecto a residuos forestales se consideró las podas de eucalipto cuya superficie cultivada enciende a 200 ha [5]. Estos cultivos presentan diferentes índices de generación de residuos. Este índice en algodón es 4.42 t/ha [18]; en trigo es 7.2 t/ha [19]; en uva es 3.2 t/ha [20]; en eucalipto es 21 t/ha [21]. Teniendo en cuenta la superficie cultivada y el índice de generación de residuos, se puede calcular un estimado de la cantidad de residuo generado en 2017. El cultivo de algodón generó alrededor de 108,246 t; el cultivo de trigo 335,592 t; el cultivo de uva 10,346 t; las podas de eucalipto 4,200 t.

Al igual que en otros lugares del país, la biomasa vegetal proveniente de la agricultura es incinerada a cielo abierto *in situ* como mecanismo de remoción de residuos, el cual permite despejar los campos y facilitar la siembra de próximos cultivos. La quema a cielo abierto es

una práctica tradicional que ocasiona serios problemas ambientales. Estos problemas están asociados con la disminución de la calidad del aire y la calidad de vida en las localidades cercanas a los campos agrícolas. Algunos estudios señalan que en 2010 se produjo la emisión de 41,913 t de metano, monóxido de carbono y material particulado [22]. Las densas nubes de humos y polvo que se forman, son más notorias y percibidas por la población en los meses subsiguientes a la cosecha del trigo (junio y agosto), por ser éste el cultivo con la mayor área cosechada en la región.

Una de las razones por las cuales los residuos vegetales derivados de la agricultura han sido difícilmente incorporados en los sistemas energéticos en gran escala, se debe esencialmente a limitaciones en las características fisicoquímicas de la biomasa vegetal [23][24]. La alta heterogeneidad de la biomasa dificulta procesar a través de un mismo sistema de conversión varios tipos de residuos vegetales. Por otra parte, la biomasa presenta bajo poder calorífico, bajo contenido de carbono, baja densidad energética, alto contenido de humedad e higroscopicidad que aumenta la susceptibilidad a la degradación biológica, alto consumo de energía en la molienda, alto contenido de oxígeno y materia volátil [25][26][27]. Además, toda la cadena de valor que permite convertir la biomasa en energía se ve considerablemente afectada por estas limitaciones, debido a altos costos en el manejo, el transporte y el almacenamiento de biomasa [28][29].

Las propiedades indeseables de la biomasa pueden ser superadas, sometiendo a la biomasa a un proceso termoquímico conocido como torrefacción. Este proceso permite obtener combustibles sólidos de alta calidad con propiedades más uniformes [27]. La biomasa torrefacta es hidrófoba y resistente a la degradación biológica [30]. La torrefacción aumenta el poder calorífico, mejora la capacidad de molienda [27][31], disminuye el porcentaje de oxígeno y relaciones atómicas de H/C y O/C [32]. Como resultado, aumenta la densidad energética lo cual minimiza los costos de transporte, manejo y almacenamiento [28][29]. Las nuevas propiedades de la biomasa facilitan en gran medida su conversión en sistemas de gasificación, combustión directa [6][7], co-combustión y pirólisis [8][9].

Para incrementar la participación de la biomasa en el sistema energético nacional y realizar una disposición más productiva de los residuos vegetales, es indispensable estudiar y mejorar sus propiedades. Teniendo en cuenta que, el uso de la biomasa como fuente de

energía tiene una serie de beneficios tales como: evitar la incineración a cielo abierto de los residuos agrícolas y evitando los efectos de las quemas sobre las poblaciones cercanas a los campos agrícolas; promover la diversificación de los combustibles y disminuir la dependencia de los combustibles fósiles; reducir las emisiones de gases efecto invernadero y otros contaminantes; valorizar los residuos agropecuarios e incentivar la economía rural. Además, la biomasa residual al ser un recurso local, no está sujeta a los cambios o fluctuaciones que experimenta el precio de la energía, precio gobernado por variaciones en el mercado internacional de las importaciones de combustibles.

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. Objetivo General

Obtener un biocarbón con alto valor energético y propiedades fisicoquímicas mejoradas, a partir de cuatro residuos vegetales: paja de trigo, vara de algodón, podas de vid y podas de eucalipto, mediante el tratamiento térmico conocido como torrefacción.

1.3.2. Objetivos Específicos

1. Determinar las características fisicoquímicas y propiedades combustibles de la biomasa vegetal antes de la torrefacción.
2. Elaborar y desarrollar un diseño de experimentos que permita evaluar el efecto de la temperatura de reacción, el tiempo de residencia y la composición de la atmósfera de reacción sobre las propiedades combustibles de la biomasa.
3. Realizar el estudio de las características fisicoquímicas y propiedades combustibles de los sólidos torrefactos, para establecer las condiciones de operación que permiten obtener un material torrefacto con mejores propiedades.
5. Obtener, a partir de diferentes residuos vegetales, un combustible sólido con propiedades específicas y homogéneas.

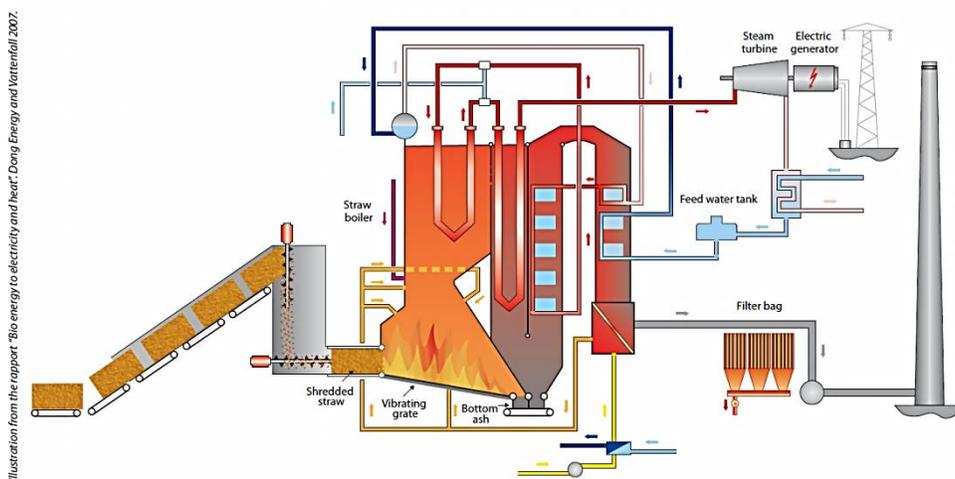
4. Proponer un sistema que permita llevar a cabo la torrefacción simultánea de diferentes muestras vegetales, a diferentes condiciones de reacción y de forma independiente para cada muestra.

1.4. HIPÓTESIS

- ✚ La torrefacción permite obtener biocombustibles sólidos con mejores características fisicoquímicas y propiedades combustibles, respecto a la biomasa vegetal.
- ✚ Los biocombustibles sólidos obtenidos tras la torrefacción tendrán propiedades similares entre sí. Es decir, se podrá considerar la torrefacción como un tratamiento que permite obtener combustibles con propiedades estandarizadas.

CAPÍTULO II

PROCESOS TERMOQUÍMICOS PARA CONVERSIÓN DE BIOMASA EN ENERGÍA



2.1. PROCESOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSIÓN

La transformación de biomasa en energía se conoce como bioenergía, su objetivo es la obtención de productos alternativos a los obtenidos a partir del petróleo [33]. Esta transformación abarca diferentes tipos de biomasa, e involucra diferentes formas de conversión que definen el uso final del biocombustible. Algunos sistemas de conversión utilizan la biomasa directamente como combustible, mientras que otros tienen como objetivo almacenar la energía química de la biomasa en productos sólidos, líquidos o gaseosos. Estos productos presentan mayor densidad energética, mayor temperatura de combustión, mejores propiedades como combustible, menor emisión de productos contaminantes y mejores propiedades mecánicas [34]. En la Figura 2.1 se presenta un esquema con los diferentes sistemas de conversión.

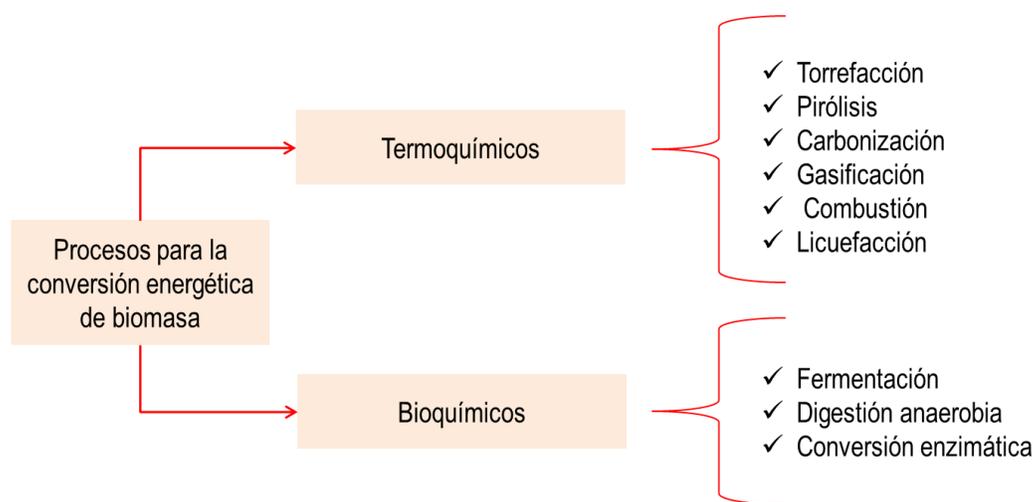


Figura 2.1. Procesos de conversión energética a partir de biomasa

La conversión termoquímica ha sido uno de los procesos de conversión más estudiados en la actualidad. Este tipo de conversión implica la combustión total o parcial del material y presenta diferentes aplicaciones. Entre las aplicaciones se tiene la generación de vapor usado en calderas, la obtención de productos gaseosos (CH_4 , CO , H_2), líquidos (metanol, etanol) y sólidos (biocarbón). A continuación se describen los procesos termoquímicos de conversión.

2.2. TORREFACCIÓN

La torrefacción es un proceso termoquímico que se realiza en un entorno de oxígeno limitado, donde la biomasa se calienta lentamente dentro de un rango de temperatura que puede variar entre 200-310 °C. La biomasa se mantiene a la temperatura especificada durante un tiempo de retención que puede variar desde minutos hasta horas. Las condiciones de temperatura y tiempo, deben provocar la mayor eliminación de compuestos o elementos que no agregan valor energético a la biomasa, como la hemicelulosa, el oxígeno y la humedad. Durante la torrefacción se examina el rendimiento másico y el rendimiento energético en el producto sólido, con el objetivo de maximizarlos [35][36][37].

La baja velocidad de calentamiento es una característica importante de la torrefacción. A diferencia de la pirólisis, la velocidad de calentamiento en la torrefacción debe ser lo suficientemente lenta para permitir la maximización del rendimiento sólido del proceso. Comúnmente, la velocidad de calentamiento de la torrefacción es inferior a 50 °C/min. Una mayor velocidad de calentamiento aumentaría el rendimiento de líquido a expensas de los productos sólidos como ocurre en la pirólisis [35][36][37].

2.2.1. Proceso de torrefacción

La torrefacción es un proceso térmico que se realiza cuando la biomasa entra en contacto con un medio de calentamiento o portador térmico. Una ilustración del proceso de torrefacción se muestra en la Figura 2.2, donde se puede observar cómo la masa y el contenido de energía de la biomasa cambia cuando se convierte en un producto torrefacto. El medio de calentamiento en la Figura 2.2, está representado por una llama, pero podría ser una sustancia caliente, seca o humedad [35]. De aquí se derivan dos vías para realizar la torrefacción, una vía húmeda y una vía seca. En la torrefacción húmeda, la biomasa se somete a calentamiento en agua caliente comprimida. Mientras, la torrefacción seca implica el calentamiento ya sea por un gas inerte o por calentamiento indirecto. En la actualidad, el proceso de torrefacción vía seca, es el método de torrefacción comercialmente aceptado dado que es más económico [38][39][40].

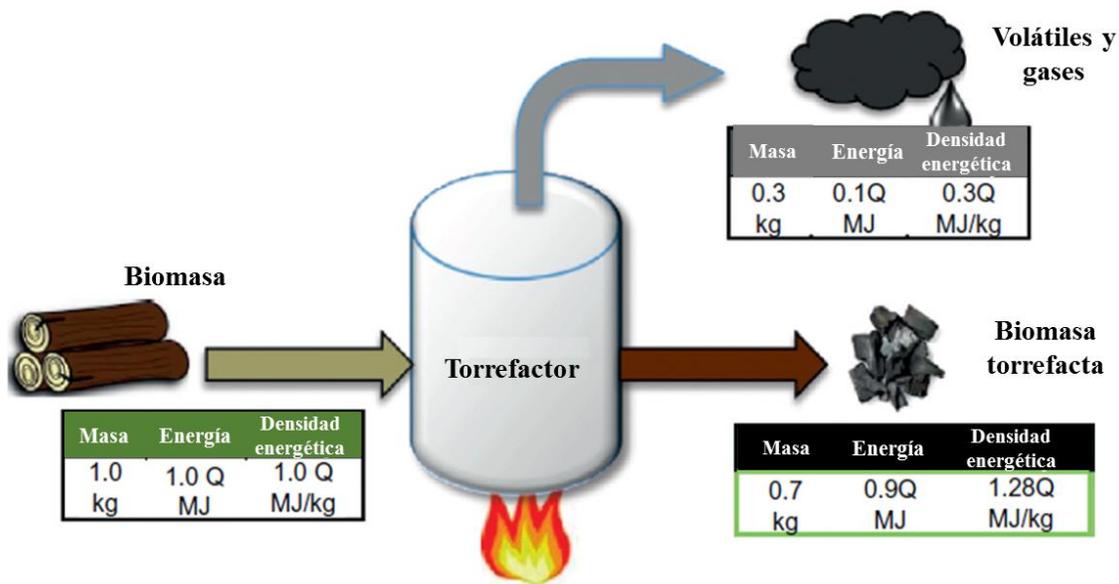


Figura 2.2. Variación de la masa y energía durante la torrefacción [35]

Durante la torrefacción algunos componentes de la biomasa se descomponen dando lugar a productos sólidos, líquidos y gaseosos, como se ilustra en la Figura 2.3. La fracción líquida corresponde a los productos condensables, como vapor de agua, terpenos, ceras, alcoholes y furanos. La fracción gaseosa corresponde los productos no condensables, como CO, CO₂ y CH₄ [41]. El producto sólido, es el producto más importante de la torrefacción y contiene esencialmente carbón, azúcares, estructuras poliméricas y cenizas.

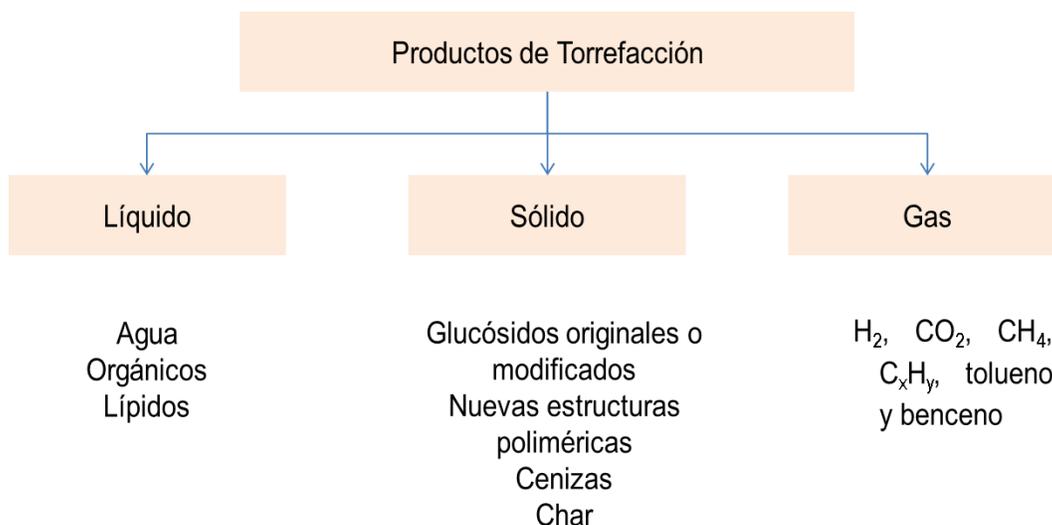


Figura 2.3. Productos de torrefacción

2.2.2. Etapas de la torrefacción

Se han definido cinco etapas a través de las cuales la biomasa se procesa durante la torrefacción. La ventaja de definir estas etapas es que se ofrece la posibilidad de comprender mejor lo que ocurre con las partículas de biomasa a través del proceso [42].

a) Calentamiento inicial

Se define como la fase en donde la biomasa se calienta inicialmente y el calor se utiliza únicamente para aumentar la temperatura. El fin de esta fase se alcanza cuando se produce una evaporación acelerada.

b) Secado I

Durante esta etapa, la temperatura de la biomasa y la velocidad de evaporación son constantes. Por lo tanto, la energía térmica de entrada al sistema se emplea por completo en la entalpía de vaporización. El fin de esta etapa está marcado por el contenido crítico de agua en base seca. Como se puede ver en la Figura 2.4, el contenido de agua en base seca disminuye linealmente en la fase de secado I, pero al final de la fase la función pasa por un punto de inflexión que marca el contenido crítico de agua en base seca.

c) Secado II y calentamiento intermedio

Cuando se evapora toda el agua superficial, la temperatura comienza a aumentar mientras el agua restante debe difundirse a través de los poros de la biomasa necesitando más energía y tiempo para superar las fuerzas capilares.

Finalmente, toda el agua unida físicamente se libera poco a poco hasta que la biomasa está prácticamente libre de humedad. En esta etapa, también los compuestos volátiles como terpenos pueden volatilizarse; es decir, los primeros compuestos se someten a una transición de fase al estado gaseoso, lo que afecta el rendimiento de masa. El final de esta etapa ocurre cuando el nivel de la temperatura alcanza los 200 °C.

d) Torrefacción

Siendo el núcleo de todo el proceso, esta etapa consiste en una fase de calentamiento, un período de temperatura relativamente constante y una fase de enfriamiento. Con un aumento de la temperatura de hasta 300 °C se produce la descomposición termoquímica de la biomasa, lo que da como resultado una reducción significativa de la masa y una densificación energética.

La Figura 2.4 muestra el tiempo de reacción (trea), que ha sido definido como la suma del tiempo de torrefacción desde 200 °C hasta la temperatura de torrefacción establecida (ttor, h) más el tiempo que se mantiene en la temperatura de torrefacción (ttor), dejando fuera el tiempo de enfriamiento en torrefacción (ttor, c) a pesar de que pertenece al proceso mismo de torrefacción.

e) El enfriamiento de sólidos

Durante este período se ha completado el enfriamiento a la temperatura final deseada. En cualquier caso, esto debe ejecutarse en ausencia de oxígeno debido a los peligros de ignición o incluso de explosión del polvo de alta reactividad.

2.2.3. Descomposición de la biomasa por torrefacción

Los cambios termoquímicos en la biomasa durante la torrefacción pueden ser divididos en cinco regímenes [42] [44].

1. Régimen A (50-120 °C): Este es un régimen de secado no reactivo donde hay una pérdida de humedad física en la biomasa pero ningún cambio en su composición química. La biomasa se contrae, pero puede recuperar su estructura si se vuelve a humedecer.
2. Régimen B (120-150 °C): Este régimen la lignina sufre un ablandamiento, lo que hace que sirva de aglutinante.

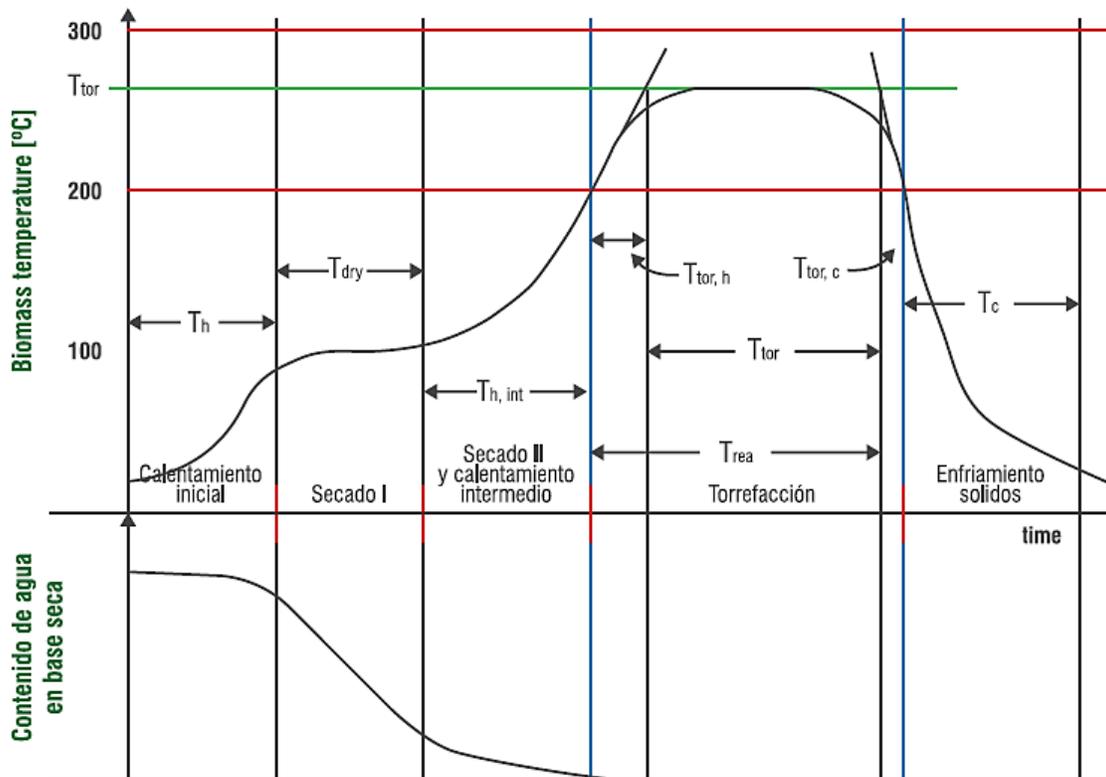


Figura 2.4. Perfil de temperatura en un proceso de torrefacción [43]

3. Régimen C (150-200 °C): Esto se denomina régimen de "secado reactivo" que resulta en deformidad estructural de la biomasa que no puede recuperarse al humedecerse. Esta etapa inicia la rotura de los enlaces de hidrógeno-carbono y despolimerización de la hemicelulosa y sustancias extractivas. Esto produce polímeros de menor tamaño que se condensan dentro de estructuras sólidas.
4. Régimen D (200-250 °C): Este régimen junto con el régimen (E) constituye la zona de torrefacción para hemicelulosa. Este régimen se caracteriza por una volatilización y carbonización limitada de la estructura de sólidos formados en el régimen (C). Como resultado, se produce la ruptura de la mayoría enlaces de hidrógeno inter e intra moleculares, los enlaces C-C y C-O forman líquidos condensables y gases no condensables.
5. Régimen E (250-300 °C): Esta es la parte más alta del proceso de torrefacción. Se produce una extensa descomposición de la hemicelulosa en productos volátiles y

sólidos. Por otra parte, la lignina y la celulosa experimentan una volatilización y carbonización muy limitada. Finalmente, la estructura celular de la biomasa es destruida por completo en este régimen y la biomasa se hace frágil y no fibrosa.

En general, los principales constituyentes de la pared celular se descomponen a diferentes temperaturas. La degradación de las sustancias extractivas se produce entre 150-240 °C, la hemicelulosa entre 200-250 °C, la celulosa entre 240-350 °C y la lignina entre 280-500 °C [36].

2.2.4. Importancia de la torrefacción

La biomasa torrefacta muestra incrementos en la cantidad de carbono, un descenso en el contenido de oxígeno e hidrógeno, mientras que el contenido de nitrógeno y azufre, no sufren mayores cambios. Otros cambios se producen en la composición química, se reduce el contenido de celulosa y sustancias extractivas, mientras aumenta el contenido de lignina. En cuanto al análisis próximo, se reduce el contenido de material volátil, mientras que aumenta el contenido de carbono fijo. Las cenizas también aumentan debido a la reducción de otros componentes de la biomasa. Estos cambios, producen un incremento sustancial en el poder calorífico de la biomasa torrefacta [10] [26].

Los residuos agrícolas son térmicamente inestables, lo que puede conducir a la formación de alquitranes condensables dentro de los gasificadores. Por lo tanto, la estabilidad térmica es una característica deseable en un material para llevar a cabo su conversión termoquímica mediante gasificación. La baja estabilidad térmica de la biomasa se puede atribuir a altos valores en las relaciones atómicas hidrógeno-carbono (H/C) y oxígeno-carbono (O/C), sin embargo, la torrefacción disminuye en gran medida estas relaciones atómicas y mejora las propiedades térmicas de la biomasa [32][45].

La biomasa vegetal tiene un carácter fibroso y tenaz en su forma natural. Sus fibras superficiales a menudo se enlazan entre sí, formando un tejido tipo velcro. Esto aumenta enormemente la fricción entre partículas y disminuye su capacidad de molienda, lo cual se evidencia con un bajo HGI. La torrefacción degrada la matriz de hemicelulosa y deja las

fibras más sueltas, por lo que disminuye la tenacidad y mejora la capacidad de molienda de la biomasa [27] [31].

La humedad en la biomasa es otro factor a tener en cuenta, dado que la humedad favorece la degradación biológica de la biomasa y aumenta los costos de transporte y manipulación de la biomasa. Además, el secado podría no ser una solución dado que el carácter higroscópico de la biomasa le permite recuperar la humedad después de ser expuesta al medio exterior. Por tanto, la torrefacción se postula como un tratamiento adecuado, debido a que cambia el carácter higroscópico por hidrófobo [30].

La baja densidad energética de la biomasa aumenta los costos de transporte y almacenamiento, debido a que es necesario disponer de grandes cantidades de biomasa para obtener cantidades significativas de energía. La torrefacción aumenta sustancialmente la densidad energética, mejora la capacidad de compactación y la formación de pellet de la biomasa [28] [24].

La heterogeneidad de los residuos vegetales es una característica que dificulta procesar, a través de un mismo sistema de conversión energética, varios tipos de biomasa [10][26][27]. A través de la torrefacción se podrían obtener combustibles con propiedades similares, cuya conversión se podría llevar a cabo en un mismo sistema de conversión.

2.3. PIRÓLISIS

La pirólisis se define como el proceso de descomposición térmica de un material en atmósfera inerte a temperaturas cercanas a 500 °C. La descomposición térmica se produce a través de una compleja serie de reacciones químicas, procesos de transferencia de materia y calor. La pirólisis de biocombustibles sólidos genera tres productos principales: una fracción gaseosa, formada por CO, CO₂, H₂, CH₄ y otros hidrocarburos no condensables; una fracción líquida, formada por compuestos orgánicos de diversa naturaleza que se condensan al disminuir la temperatura, denominado bio-aceite o bio-crudo; una fracción sólida, constituida por un sólido carbonoso que se forma tras la eliminación de los compuestos volátiles en la biomasa, este residuo carbonoso es denominado *char* [46][47].

Existen dos formas de realizar la pirólisis de biomasa: pirólisis rápida y pirólisis lenta. El tipo de pirólisis está íntimamente relacionada con el producto final que se desea obtener en mayor proporción. En términos generales cuando se habla de “pirólisis” se refiere a la pirólisis rápida.

La pirólisis rápida permite obtener la fracción líquida en mayor proporción, sus principales aplicaciones son: la producción de energía y productos químicos tales como biocombustibles líquidos, metanol, etanol, hidrógeno, entre otros. Este proceso se realiza a temperaturas alrededor de 500 °C, con altas velocidades de calentamiento de la biomasa (1000 °C/s) y tiempos de residencia entre 0.5 y 2 s [46].

2.4. CARBONIZACIÓN

La carbonización es el nombre usado para referirse a la pirólisis lenta, este tipo de pirólisis permite obtener en mayor proporción la fracción sólida. El producto que se obtiene es un residuo sólido carbonoso, el cual puede ser usado como combustible o para obtener mediante un tratamiento adicional sólidos adsorbentes (carbón activado). Este proceso se realiza a temperaturas relativamente bajas, alrededor de 400 °C, y el tiempo de residencia varía desde minutos hasta días [47].

2.5. GASIFICACIÓN

La gasificación es la conversión térmica de biomasa en una mezcla de gas combustible obtenida por la oxidación parcial de la biomasa a altas temperaturas (800-900 °C). La gasificación es un proceso que se lleva a cabo en 4 etapas como se muestra en la Figura 2.5. En cada etapa se produce un cambio en la estructura química del combustible mediante diversas reacciones químicas homogéneas y heterogéneas. El principal objetivo de la gasificación es la obtención de un gas denominado, gas de gasificación o gas de síntesis. Este gas puede ser empleado como combustible, especialmente en calderas para la generación de calor, en motores de combustión interna o en turbinas de gas para generar electricidad [48].

El gas de síntesis está compuesto básicamente por monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, metano y otros hidrocarburos. La calidad, composición y poder calorífico del gas depende de las condiciones del proceso, tales como; agente de gasificación, lecho de gasificación, temperatura, presión, etc. Los tipos de lecho utilizados en la gasificación se describen a continuación.

2.5.1. Gasificación de lecho fijo en corriente ascendente

En estos gasificadores el sólido y el gas producto se mueven dentro del lecho en sentido opuesto, es decir, el sólido se mueve en sentido descendente y el gas en sentido ascendente, como se detalla en la Figura 2.6a. La biomasa se debe triturar e introducir por la parte superior del gasificador, por efectos de gravedad las partículas descienden lentamente en contracorriente con los gases generados por la adición de agentes gasificantes (aire, oxígeno o vapor) desde el fondo del gasificador. A medida que el sólido desciende, va encontrando temperaturas más altas, de modo que inicialmente se seca y después sufre una pirólisis o descomposición térmica. Los gases generados ascienden con el resto de los gases, escapando también parte de los alquitranes y los vapores condensables generados. El *char* obtenido en la pirólisis sigue descendiendo, encontrándose con los gases de combustión y el propio agente gasificantes, y en la zona central sufre el proceso de reducción o gasificación. Al seguir descendiendo hasta la zona inferior, el sólido remanente encuentra la corriente del agente gasificante (oxígeno), llevándose a cabo la oxidación o combustión. Es en esta zona, donde se alcanzan las temperaturas más altas dentro del gasificador [46].

2.5.2. Gasificación de lecho fijo en corriente descendente

En estos gasificadores, el sólido y el gas se mueven en el mismo sentido, normalmente descendente, como se puede apreciar en la Figura 2.6b. El sólido que entra por la parte superior sufre consecutivamente los procesos de secado y pirólisis a medida que va descendiendo en el lecho, donde va encontrando temperaturas altas. Este aumento de temperatura se debe al calor proporcionado por la combustión de los productos de pirólisis (*char* y alquitranes) en el inferior del gasificador. Estos productos se queman en la zona de combustión, sin embargo, una parte del *char* sigue sin quemarse, y continúa descendiendo

hasta llegar a la etapa de reducción o gasificación al reaccionar con los productos de combustión. Los gases producto se obtienen por la parte inferior del gasificador [49].

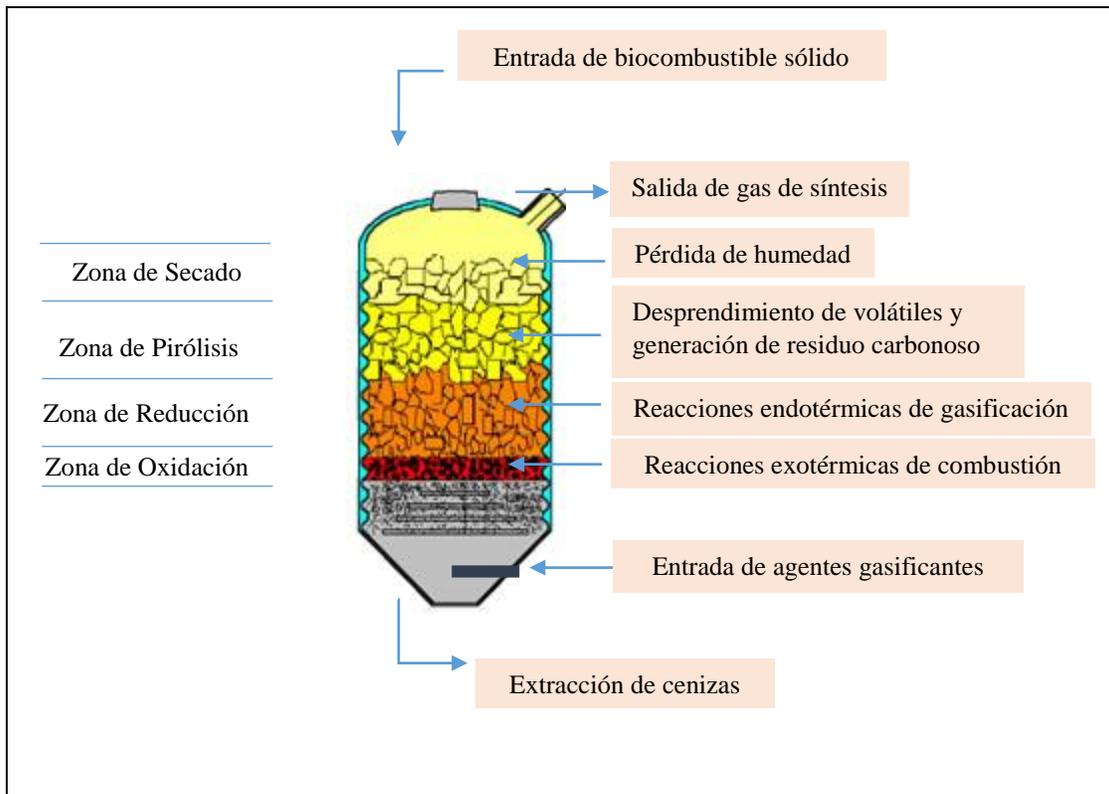


Figura 2.5. Etapas del proceso de gasificación.

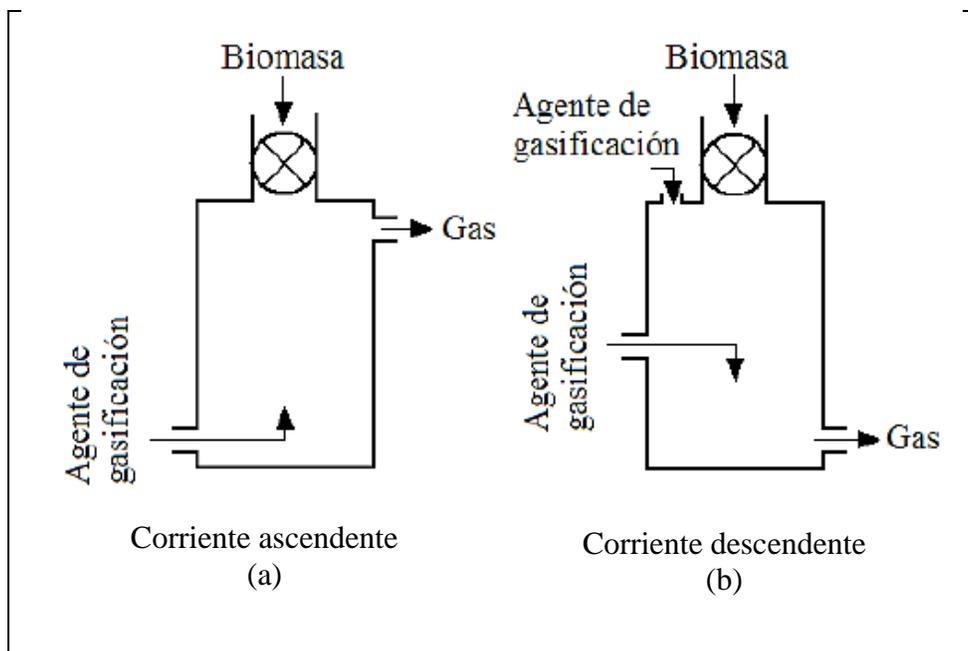


Figura 2.6. Gasificadores de flujo a) ascendente, (b) descendente [48]

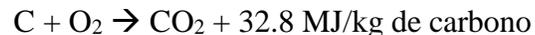
2.5.3. Gasificadores de lecho fluidizado

En estos reactores no existen zonas definidas donde se llevan a cabo las diferentes etapas. El secado, la reducción (gasificación), la oxidación y la carbonización (pirólisis) tienen lugar simultáneamente en todos los puntos del reactor. Cuando una partícula de combustible entra en el reactor, experimenta al instante y simultáneamente todos los procesos mencionados, por tanto, coexisten los productos de pirólisis, oxidación y reducción. Esto provoca que la temperatura y el grado de conversión sean homogéneos en todo el reactor.

En los reactores de lecho fluidizado se presentan elevadas velocidades de reacción y buenas condiciones de contacto entre el agente de reacción y el material carbonizado. El sólido fluidizado se comporta como un líquido en ebullición. Las partículas que escapan con la corriente gaseosa se separan en un ciclón y generalmente son recirculadas en el lecho. Dentro de los problemas más comunes de este tipo de reactores se encuentra la pérdida de fluidez debido a la sinterización del lecho, la cual depende en alto grado de las propiedades térmicas de la ceniza. Entre los gasificadores de lecho fluidizado se tiene los gasificadores de lecho burbujeante y de lecho circular [48] [49].

2.6. COMBUSTIÓN

La combustión se basa en la transformación de la energía intrínseca de la materia, para la generación de energía térmica a través de la oxidación total del combustible con un agente oxidante, generalmente oxígeno del aire. Las principales reacciones de oxidación que tienen lugar es la combustión son las siguientes.



La combustión de biomasa produce gases calientes a temperaturas alrededor de 800-1000 °C, esta energía térmica puede ser convertida en energía mecánica o eléctrica utilizando los

diversos elementos del sistema térmico por ejemplo, estufas, hornos, calderas, turbinas de vapor, turbogeneradores, etc. [50]. Entre las tecnologías de combustión tenemos:

2.6.1. Calderas de lecho fijo o parrilla

El combustible, en astillas o trozos de varios centímetros, se introduce sobre unas placas vibrantes o parrillas inclinadas, en las que se quema al tiempo que se desplaza hacia un colector de cenizas en el extremo opuesto a la inyección.

2.6.2. Calderas de lecho fluido

El combustible se reduce a tamaños menores (milímetros típicamente), la fuerza del aire es tal que mantiene en suspensión las partículas de combustibles junto con las partículas de arena (lecho). En ocasiones se añade al lecho un ciclón y el flujo es circulante, para regresar partículas de material no quemando. En las calderas de lecho fluido la combustión se completa en la parte inmediatamente superior al lecho.

2.6.3. Calderas de combustible pulverizado o lecho arrastrado

El combustible es molido hasta tamaños típicamente menores de un milímetro, y se introduce en la caldera a través de quemadores junto con el aire de combustión. Las partículas se van quemando a lo largo de la caldera, y salen junto con los gases hacia las etapas de filtrado y limpieza.

2.7. CO-COMBUSTIÓN

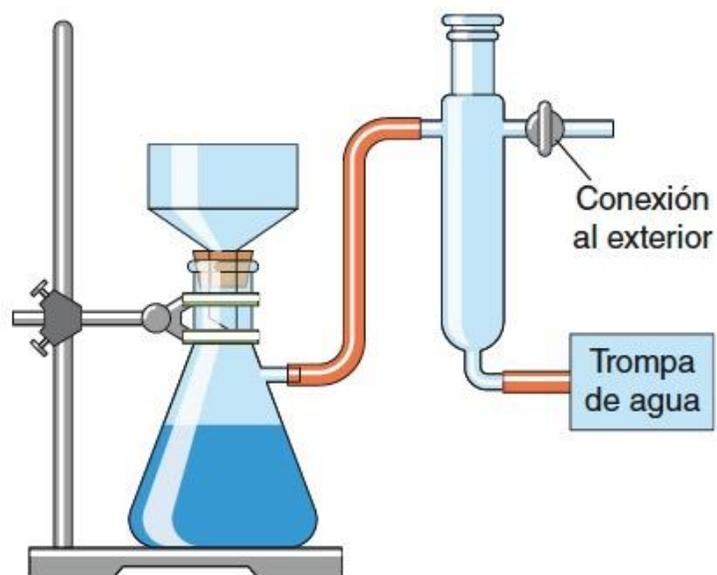
El término co-combustión se utiliza para designar la combustión de dos o más combustibles diferentes en una misma caldera. En el caso de la biomasa, el biocombustible se introduce en una caldera alimentada, en esencia, con carbón o un combustible similar, sustituyendo parte de la potencia del hogar (10-20%) [47].

2.8. LICUEFACCIÓN

En la licuefacción las grandes moléculas de la biomasa son descompuestas en moléculas más pequeñas. Este proceso permite obtener un producto líquido (aceitoso) con baja contenido en oxígeno y se desarrolla a temperaturas comprendidas entre 300-350 °C, durante un periodo superior a 30 min. La presión también juega un papel determinante y puede variar entre 12-20 MPa [48].

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS



BlinkLearning

En este capítulo se describe el procedimiento utilizado para llevar a cabo la torrefacción de las diferentes biomásas. Se presentan las variables independientes y dependientes del proceso. Se establecen parámetros óptimos y se describen los procedimientos para el estudio de las características fisicoquímicas, propiedades cinéticas y propiedades combustibles de la biomasa, antes y después del proceso de torrefacción.

3.1. MUESTRAS

3.1.1. Recolección de Muestras

El material vegetal fue colectado en diferentes lugares del Estado de Baja California, México. Las muestras de paja de trigo y vara de algodón, fueron colectadas en el Ejido Benito Juárez, Municipio de Mexicali. Las podas de Eucalipto fueron tomadas en la unidad deportiva de la Universidad Autónoma de Baja California, Campus Mexicali. En cuanto a las podas de vid, estas fueron colectadas en la vinícola el Cielo del Valle de Guadalupe, Municipio de Ensenada.

3.1.2. Muestras para Torrefacción

Las muestras para el proceso de torrefacción fueron cortadas a un tamaño promedio entre 15 y 16 cm. Luego, se dejaron secar a temperatura ambiente durante 20 días y posteriormente fueron almacenadas en un lugar seco y fresco, manteniendo una temperatura menor a 28 °C. En la Figura 3.1 se presentan las muestras de las biomásas antes de la torrefacción.

3.1.3. Muestras para el Análisis de Propiedades

Para el análisis de propiedades combustibles, las muestras fueron trituradas y tamizadas, recolectando la fracción de masa entre los tamices ASTM N° 50 y N° 60, los cuales corresponden a partículas con tamaños entre 0.29 y 0.25 mm, respectivamente. Las muestras de carbón sub-bituminoso utilizadas en los análisis comparativos fueron proporcionadas por el Laboratorio de Carbones de la Universidad Nacional de Colombia.



a. paja de trigo



b. podas de vid



c. vara de algodón



d. podas de eucalipto

Figura 3.1. Biomasa vegetal antes de la torrefacción

3.2. PROCESO DE TORREFACCIÓN

3.2.1. Sistema de torrefacción

El diagrama esquemático del sistema de torrefacción utilizado en este trabajo se muestra en la Figura 3.2. El sistema se divide en tres partes principales: la primera parte corresponde al suministro de gases (1), el cual consta de válvulas (2) y puntos (3) para el control y la medición de los gases que conforman la atmósfera de reacción. La segunda parte, está compuesta por un horno (4) y un reactor (5), donde se lleva a cabo la descomposición termoquímica de la muestra (6). La tercera parte consta de un intercambiador de calor (7),

por el que circula el producto gaseoso liberado en el reactor. Este producto se separa en dos fracciones, una fracción condensable (8) y una fracción no condensable (9).

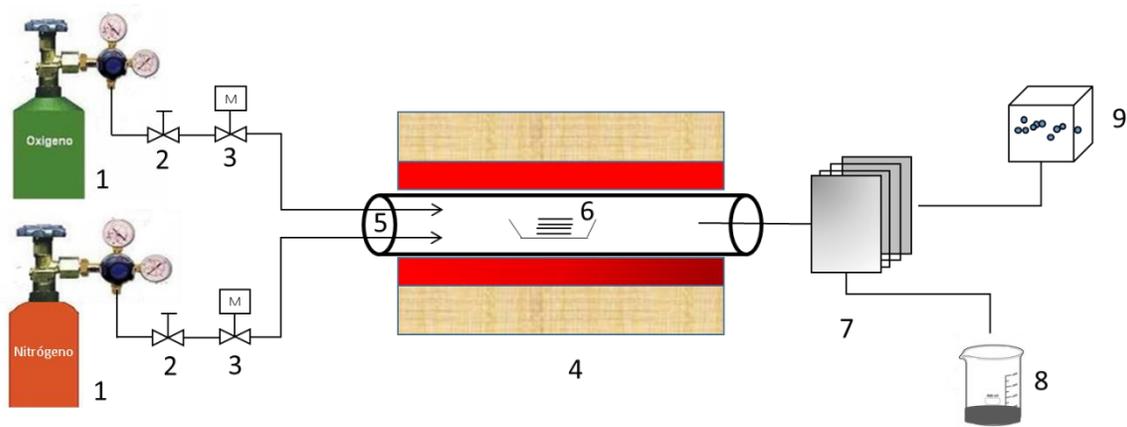


Figura 3.2. Diagrama esquemático del sistema de torrefacción

3.2.2. Diseño Experimental

Se estudió el comportamiento de las propiedades combustibles de cuatro residuos lignocelulósicos, cuando se someten a torrefacción bajo diferentes condiciones de reacción. Los residuos estudiados son paja de trigo, vara de algodón, podas de eucalipto y podas de vid.

a. Diseño Factorial

Se consideraron tres factores en un diseño factorial ($3^2 \times 4$) mixto y completo. El primer factor fue la temperatura de reacción, a cuatro niveles (230, 255, 280, 305 °C). El segundo factor fue el tiempo de residencia, a tres niveles (20, 40, 60 min). El tercer factor fue la composición de la atmósfera de reacción, expresado como una relación de N_2/O_2 a tres niveles (15:0; 15:0.47; 15:0.96 mL). Otra forma de expresar la composición de la atmósfera de reacción es considerar que los valores anteriores representan un porcentaje de oxígeno equivalente a 0, 3 y 6 %, respectivamente.

b. Tratamiento de Datos

Las variables de respuesta fueron el rendimiento sólido, el rendimiento energético y el porcentaje de mejora del poder calorífico superior. Para optimizar el proceso se utilizó la metodología de superficie de respuesta, la cual permitió identificar respuestas máximas y mínimas durante el proceso. Además, esta metodología permitió estimar coeficientes de regresiones polinómicas de segundo grado y modelar superficies de respuesta cuadrática. De esta manera, se obtuvieron modelos matemáticos que describen el comportamiento de cada rendimiento de torrefacción.

Los experimentos se realizaron por duplicado y de forma aleatoria para equilibrar el efecto de condiciones externas o no controlables que pudieran influir en los resultados experimentales [51]. Se realizaron 72 corridas por cada material vegetal, obteniendo un total de 288 corridas para los cuatro residuos.

Se evaluó el nivel de significación de cada factor y su combinación. Los modelos matemáticos obtenidos, el Análisis de Varianza (ANOVA) y el tratamiento estadístico de los datos se realizaron utilizando el software estadísticos Minitab 17.1.0.

3.2.3. Rendimientos de Torrefacción

La eficiencia del proceso de torrefacción se evaluó en función de tres índices de rendimiento, lo cuales se detallan a continuación.

a. Rendimiento Másico

El rendimiento sólido o másico es utilizado para evaluar la influencia de la torrefacción en la pérdida de masa. Este rendimiento se define de acuerdo con la Ecuación 3.1, y corresponde a la fracción de la masa original de biomasa que permanece en el material vegetal después de la torrefacción.

Dado que la torrefacción realiza cambios en el contenido de hidrocarburos de la biomasa, una definición simple basada en una proporción de la masa del producto y la masa original

puede no proporcionar una imagen real del proceso. Es importante que este indicador venga acompañado de otros indicadores como el rendimiento energético o el porcentaje de mejora, para llegar a conclusiones más cercanas al comportamiento real del proceso [52] [53].

b. Rendimiento Energético

El rendimiento energético corresponde a la fracción de la energía original contenida en la biomasa, que es retenida en el material vegetal después de la torrefacción. Durante la torrefacción, la mayoría de los componentes ricos en energía permanecen en la biomasa, sin embargo, otra parte se pierden. Esto conduce a una cierta pérdida en el contenido de energía total de la biomasa, aunque se produce un aumento en la densidad de energía [54] [35].

Entonces el rendimiento energético se define de acuerdo con la Ecuación 3.2, como la relación entre un aumento del poder calorífico y una disminución en el peso de la biomasa. Por lo tanto, para lograr un mayor rendimiento energético, la pérdida de peso de la biomasa deberá superarse mediante un aumento en el poder calorífico [55].

c. Porcentaje de Mejora

El tercer indicador es el porcentaje de mejora, el cual es una modificación a expresiones matemáticas como el factor de mejora [11] y densidad energética relativa [26] usadas en investigaciones previas. El porcentaje de mejora se define de acuerdo con la Ecuación 3.3 y expresa el incremento porcentual del poder calorífico superior de la biomasa torrefacta respecto a la biomasa sin tratamiento.

$$\% \text{ Rendimiento sólido} = \frac{W_t}{W_c} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.1}$$

$$\% \text{ Rendimiento energético} = \frac{W_t \cdot PCS_t}{W_c \cdot PCS_c} \times 100 \quad \text{Ecuación 3.2}$$

$$\% \text{ Mejora} = \left(\frac{PCS_t}{PCS_c} - 1 \right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 3.3}$$

Donde, W_c y W_t corresponden al peso de biomasa sin tratamiento y torrefacta. Mientras que PCS_c y PCS_t corresponden al poder calorífico superior de la biomasa sin tratamiento y torrefacta.

3.2.4. Condiciones Óptimas de Torrefacción

Se establecieron rangos deseables en los que deben permanecer los indicadores de rendimiento. Se busca que el porcentaje de mejora sea lo suficientemente alto para que el poder calorífico superior del sólido torrefacto alcance un valor dentro del rango de carbones sub-bituminosos dada la importancia comercial de este carbón. Este tipo de carbón presenta un poder calorífico entre 22.1-24.4 MJ/kg de acuerdo con ASTM D-388. Además, se consideró que el rendimiento sólido debe ser igual o superior a la suma del contenido de celulosa, lignina y ceniza de la biomasa sin tratamiento, dado que la humedad, la hemicelulosa y las sustancias extractivas se pierden normalmente en un proceso de torrefacción [56][57][58]. En cuanto al rendimiento energético, se tienen en cuenta los resultados de otras investigaciones que sugieren que el rendimiento energético debe superar en un 10% al rendimiento másico [56][57][58][59]. También, se estableció un orden de prioridad o importancia entre los indicadores de rendimiento, dicha importancia en orden descendente es: porcentaje de mejora, rendimiento energético y rendimiento másico.

3.2.5. Metodología para la Torrefacción

Para obtener el sólido torrefacto se pesó aproximadamente 20 g de material vegetal previamente seco, el cual fue depositado dentro del reactor. Luego, el reactor fue tapado y asegurado con dos tornillos laterales, como se ilustra en la Figura 3.3. Enseguida, el reactor fue llevado al interior de una mufla de la marca THERMO SCIENTIFIC, modelo F6010, donde se realizan las respectivas conexiones al sistema de gases como se muestra en la Figura 3.4. En esta imagen se puede observar que los gases antes de entrar al reactor pasan por una tubería de cobre ubicada en el interior del horno en forma de serpentín, cuya longitud es aproximadamente 1.2 m. Esto se realiza con el objetivo de precalentar los gases y evitar el choque térmico en el interior del reactor.



Figura 3.3. Reactor asegurado para entrar al horno



Figura 3.4. Conexiones al sistema de gases

Una vez realizadas las conexiones al sistema de gases y que el reactor está en el interior del horno, se cierra la puerta de dicho horno y se abren las válvulas del sistema de gases. Inicialmente, se hace pasar una corriente de gas nitrógeno a 400 mL/min durante 20 min, para desplazar el oxígeno presente en el interior del reactor. Trascurrido este periodo, se

detiene el suministro de nitrógeno y se ajustan las válvulas del sistema de gases, de tal forma que se empieza a suministrar el gas que conforma la atmósfera de reacción, de acuerdo con el diseño de experimentos. El flujo es medido con un equipo electrónico de la marca PerkinElmer, modelo FlowMark PE 20103. La relación de gases que conforman la atmósfera de reacción se indica a continuación:

- ✚ Para una atmósfera de reacción con 0 % de oxígeno: se utiliza un flujo de 485 mL/min de gas nitrógeno y 0 mL/min de oxígeno.
- ✚ Para una atmósfera de reacción con 3 % de oxígeno: se utiliza un flujo de 485 mL/min de gas nitrógeno y 15 mL/min de oxígeno.
- ✚ Para una atmósfera de reacción con 6 % de oxígeno: se utiliza un flujo de 485 mL/min de gas nitrógeno y 31 mL/min de oxígeno.

Antes de empezar con el calentamiento, el gas de reacción se hace circular por el interior del reactor durante 10 min, con el fin de acondicionar la atmósfera de reacción en el interior del reactor. Transcurrido este periodo, se inicia el aumento lineal de la temperatura del horno a una velocidad de 10 °C/min, desde 30 °C hasta la temperatura de torrefacción deseada. Una vez se alcanza la temperatura de torrefacción, la biomasa permanece en estas condiciones durante un tiempo establecido en el diseño de experimento. Cuando el tiempo de retención es alcanzado, se detiene el calentamiento y el reactor se deja enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente, manteniendo el flujo de gas para impedir que oxígeno del exterior entre al reactor y evitar la ignición de la muestra. Finalmente, las muestras son retiradas del reactor y almacenadas en bolsas herméticas para posteriores análisis.

La temperatura de torrefacción se mide en dos puntos específicos. La primera temperatura es medida en el interior de la cámara de calentamiento por un sensor incorporado al equipo. Esta temperatura es mostrada, monitoreada y controlada desde la pantalla digital del horno. Una segunda medición de la temperatura se realiza con un dispositivo electrónico móvil externo de la marca Signstek, modelo 6802 II. Este equipo tiene una sonda con la que se verifica la temperatura en el interior del horno y la temperatura en el interior del reactor. La sonda se introduce por el orificio del reactor diseñado para el escape de los gases generados en la torrefacción.

3.3. ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES COMBUSTIBLES

Se realizó un amplio estudio de las propiedades combustibles de la biomasa cruda y torrefacta y una comparación con el carbón de referencia. Las biomásas torrefactas objeto de investigación fueron aquellas cuya torrefacción se llevó a cabo bajo condiciones óptimas de tiempo de retención, atmósfera de reacción y temperatura de reacción. Todos los análisis se realizaron por triplicado y se consideraron reproducibles cuando obtuvieron un error menor al 3%. Un resumen de los análisis realizados se presenta en la Figura 3.5.

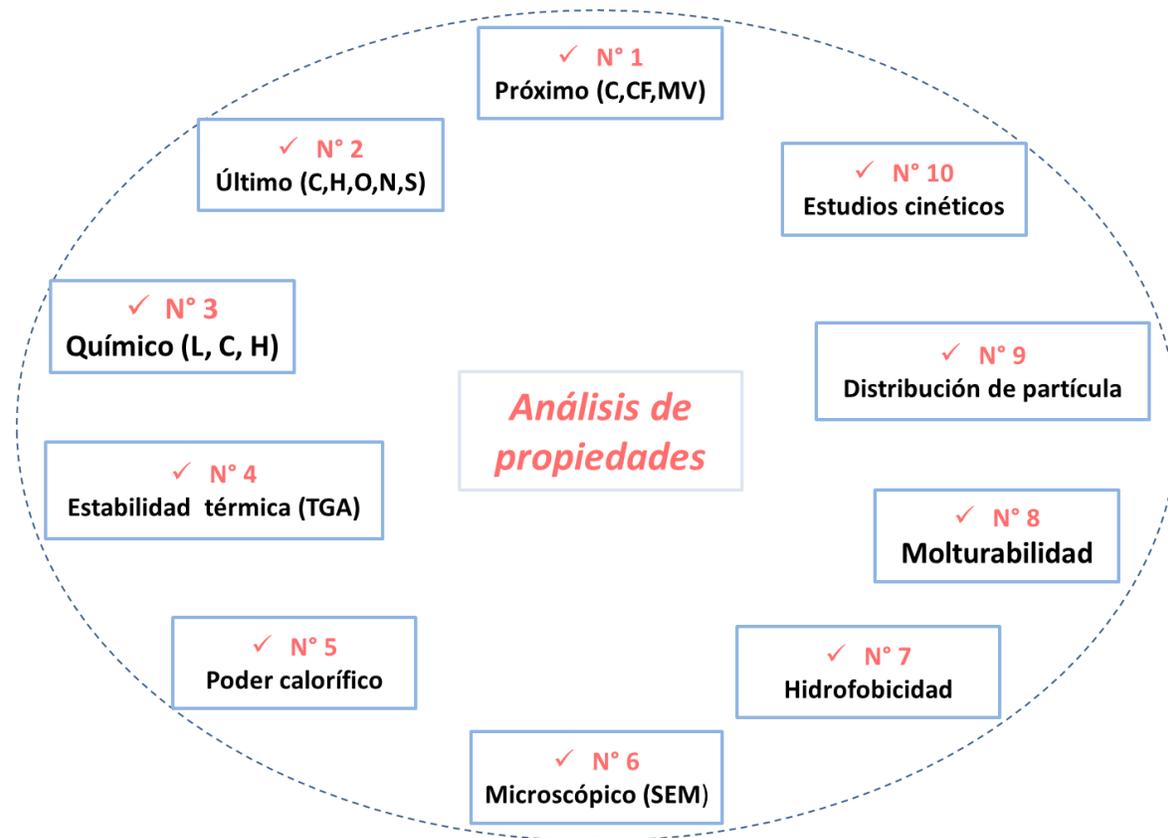


Figura 3.5. Resumen de los análisis realizados

3.3.1. Análisis próximo

Para el análisis próximo se pesó aproximadamente 1 g de muestra en un crisol de porcelana previamente seco y de peso conocido. Este análisis se realizó de acuerdo con el estándar ASTM 870-82 [60].

a. Humedad

El crisol que contiene la muestra se sometió a calentamiento controlado en la mufla a 105 °C durante 6 h, hasta alcanzar peso contante. Este análisis se llevó a cabo bajo condiciones estrictamente controladas de temperatura, tiempo, especificaciones de peso y equipos. El porcentaje de humedad se determinó por la pérdida de peso en la muestra de acuerdo con la norma ASTM E 871 [61], Ecuación 3.4

$$\%H = [(A - B)/A] \times 100 \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Donde, %H es el porcentaje de humedad, A es la masa de la muestra usada y B es la masa de la muestra después del calentamiento.

b. Materia volátil

Después de retirar la humedad en la muestra, ésta se sometió a altas temperaturas dentro de una mufla. El calentamiento se realizó en ausencia de aire a 950 °C durante 7 min. Luego, la muestra se retira de la mufla y se deja enfriar durante 5 min, antes de pasarla al desecador donde alcanza temperatura ambiente. Posteriormente, los crisoles fueron pesados para determinar la pérdida de peso en la muestras tras el calentamiento. La pérdida de peso se calculó de acuerdo con la Ecuación 3.5, establecida en la norma ASTM E872 [62].

$$\%C = [(A - B)/A] \times 100 \quad \text{Ecuación 3.5}$$

Donde, %C es el porcentaje de peso perdido, A es la masa de la muestra seca y B es la masa de la muestra después del calentamiento. Finalmente, el porcentaje de materia volátil se determina mediante la Ecuación 3.6.

$$\%MV = \%C - \%H \quad \text{Ecuación 3.6}$$

Donde, %MV es el porcentaje de material volátil, %C es el porcentaje de peso perdido y %H es el porcentaje de húmeda.

c. Cenizas

En contenido de cenizas se determinó en la muestra libre de humedad y material volátil. El material remanente en el crisol se sometió a un proceso de oxidación dentro de una mufla a 580 °C durante 4 h. Trascurrido este tiempo, se retira el crisol de la mufla y se deja enfriar durante 5 min, antes de pasarlo al desecador donde alcanza temperatura ambiente. Luego, se pesó el crisol para determinar el peso de residuo remanente, el cual corresponde a las cenizas. El porcentaje de cenizas se determinó según la Ecuación 3.7, establecida en la ASTM E830 [68].

$$\%CE = [A/C] \times 100 \quad \text{Ecuación 3.7}$$

Donde, %CE es el porcentaje de cenizas, A es la masa del residuo después del calentamiento y C es la masa de muestra usada.

d. Carbono fijo

El contenido de carbono fijo expresado en base seca, se calculó restando el contenido de materia volátil y ceniza, al peso inicial de la muestra según la Ecuación 3.8.

$$\%CF = 100 - [\%MV + \%CE] \quad \text{Ecuación 3.8}$$

Donde, %CF es el porcentaje de carbono fijo, %MV es el porcentaje de materia volátil y %CE es el porcentaje de cenizas.

3.3.2. Análisis Último

La determinación del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, se realizó por el método de óxido reducción con cobre. Se utilizó un Thermo Flash 2000, mostrado en la Figura 3.6. El reactor del equipo fue operado a 950 °C y la temperatura del horno fue 65 °C. Se utilizó una columna de 2 m de longitud y el gas de acarreo fue helio a un flujo 140 mL/min. Este análisis se realizó de acuerdo con las normas ASTM: E777-08 (hidrógeno y

carbono) [69], E778-08 (nitrógeno) [70], E775-08 (azufre) [71] y el oxígeno se determinó por diferencia como se indica en la Ecuación 3.9.

$$\%O_2 = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \%cenizas) \quad \text{Ecuación 3.9}$$



Figura 3.61. Thermo Flash 2000

3.3.3. Análisis de Composición Química

Las muestras utilizadas en el análisis de composición químicas se secaron previamente, los diferentes análisis que constituyen el estudio de la composición química se describen a continuación

a. Sustancias extractivas

La determinación de la cantidad de sustancias extractivas en una muestra de biomasa se realiza en dos etapas. En la primera etapa se determina la cantidad de sustancias extraíbles solubles en solvente orgánico, y en la segunda etapa se determina la cantidad de sustancias extraíbles en agua caliente. El porcentaje de sustancias extractivas se determina como la suma de sustancias extraíbles en ambas etapas.

La extracción en solvente orgánico se realiza utilizando un dedal de celulosa previamente seco, libre de extracto y de peso conocido. En el dedal se agregan aproximadamente 10 g de muestra y en la parte superior del dedal se coloca papel filtro para evitar pérdida de muestra. Luego, se introduce el dedal en el equipo de extracción Soxhlet, como se muestra en la Figura 3.7. La extracción se realizó con 200 mL de acetona durante 8 h, manteniendo el solvente en ebullición rápida de tal manera que se generaban más de 6 sifones por hora.

Al finalizar la extracción, se retira el dedal celulosa del equipo de extracción Soxhlet y es secado a 105 °C durante 3 h, donde se eliminaron completamente, los restos de cetona en las muestras. Trascurrido este periodo, el dedal se retira de la mufla y se deja reposar cinco minutos, antes de ser llevado al desecador, donde alcanza temperatura ambiente. Finalmente, se pesa el dedal y se determina el porcentaje de material extraíble en solvente orgánico según la Ecuación 3.10, establecida en la metodología de la norma TAPPI T264 [72].

$$\%Ex_1 = [(A - B)/A] \times 100 \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Donde, %Ex₁ es el material extraíble en cetona, A es la masa seca de la muestra y B es la masa de la muestra después de la extracción.

La segunda etapa del análisis de sustancias extractivas, es la extracción con agua caliente. Para este análisis se realizó el montaje mostrado en la Figura 3.8. En un matraz Erlenmeyer de 500 mL se agregó aproximadamente 4 g de muestra extraída en cetona y 200 mL de agua destilada. El matraz se conectó a un condensador de reflujo y se colocó en un baño de agua hirviendo durante 3 h. Durante este tiempo se aseguró que el nivel de agua del baño se mantuviese por encima del nivel de la muestra en el matraz. Finalizado el tiempo de calentamiento, el contenido del matraz se filtró al vacío en un embudo Buchner y papel filtro N° 3, como se muestra en la Figura 3.9. La muestra se lavó con 200 mL de agua caliente y se dejó secar a 105 °C durante 4 h, hasta alcanzar peso constante. El contenido de material extraíble en agua caliente, se determinó según la Ecuación 3.11, establecida en la metodología de la norma TAPPI 207 [73].

$$\% Ex_2 = [(A - B)/A] \times 100 \quad \text{Ecuación 3.11}$$

Donde, %Ex₂ es el material extraíble en agua caliente, A es la masa seca de la muestra y B es la masa de la muestra después de la extracción.

b. Determinación de lignina

En un vaso de precipitado de 50 mL se pesó 1 g de muestra seca libre de extraíbles totales (extraíbles en cetona y en agua caliente). Al vaso se le agregaron 15 mL de H₂SO₄ al 72% a 13 °C y se agitó vigorosamente durante 1 minuto. Luego, se dejó reposar durante 2 h, con agitación frecuente, a una temperatura de 19 °C. La mezcla resultante se trasvasó a un matraz Erlenmeyer de 1L, y se diluyó la concentración del ácido a 3% mediante la adición de 560 mL de agua destilada. El matraz se llevó a ebullición durante 4 h con un condensador de reflujo, como se muestra en la Figura 3.10.

Trascurrido el periodo indicado, la mezcla contenida en el Erlenmeyer se dejó enfriar y reposar hasta que el material insoluble decantó. Luego, se filtró al vacío usando un papel filtro seco N° 3. El precipitado se lavó con 500 mL de agua caliente hasta quedar libre de ácido. El papel filtro y su contenido se secaron en el horno durante 4 h a 105 °C. Posteriormente, se retiró el papel filtro del horno y se dejó enfriar en un desecador por 3 h. Tras alcanzar peso constante, se pesó el papel filtro y se determinó el contenido de lignina usando la Ecuación 3.12 propuesta por la ASTM D 1106 [74].

$$\% Lignina = [(A - B)/C] \times 100 \quad \text{Ecuación 3.12}$$

Donde, A es el peso del residuo secado al horno más el papel filtro, B es el peso del papel filtro secado al horno y C es el peso de la muestra libre de extractos secada al horno.



Figura 3.72. Equipo de extracción Soxhlet



Figura 3.8. Extracción en agua caliente



Figura 3.9. Filtración al vacío de los extractos cetónicos



Figura 3.10. Determinación de lignina insoluble en ácido

c. Determinación de Holocelulosa

El porcentaje de holocelulosa está constituido por la suma del contenido de celulosa y hemicelulosa, de acuerdo con la norma ASTM D1104 [75]. Para la determinación se realizó el montaje mostrado en la Figura 3.11. Inicialmente, se agregaron 2 g de muestra libre de extraíbles totales en un matraz de 250 mL, enseguida se adicionaron 150 mL de agua

destilada, 0.2 mL de ácido acético a 15 °C y 1 g de clorito sódico. Luego, el matraz se colocó en baño de agua a 75 °C durante 5 h, donde cada hora se le añadieron 0.22 mL de ácido acético a 15 °C y 1 g de clorito sódico, agitando constantemente. Transcurridas las 5 h, se sacó el matraz del baño de agua caliente y se colocó en un baño de hielo hasta que la temperatura del frasco alcanzó 10 °C.

Finalmente, se filtró el contenido del matraz con un papel filtro N° 2 previamente seco y de peso conocido. El residuo se lavó con 500 mL de agua fría hasta quedar libre de clorito. Se observó un cambio de color en el residuo, el cual pasó de amarillo a blanco. Luego, el papel filtro se secó en horno a 105 °C y se enfrió en un desecador. Tras alcanzar peso constante se determinó el porcentaje de holocelulosa según la Ecuación 3.13.

$$\% \text{ Holocelulosa} = [(A - B)/C] \times 100 \quad \text{Ecuación 3.13}$$

Donde, A es el peso del residuo secado al horno más el papel filtro, B es el peso del papel filtro secado al horno y C es el peso de la muestra libre de extractos secada al horno.

d. Determinación de celulosa

Se tomaron 3 g de muestra de holocelulosa y se agregó en un matraz Erlenmeyer de 250 mL con tapón de vidrio. El matraz se colocó en un baño de agua que se mantuvo a 20 °C. Luego, se adicionaron 50 mL de NaOH 17.5% y se mezcló vigorosamente durante 1 min. La muestra se dejó reaccionar con la solución de hidróxido durante 29 min. Enseguida, se añadieron 50 mL de agua destilada agitando durante un minuto, y se dejó reaccionar durante 5 min más.

El contenido del matraz se filtró al vacío con un papel filtro N° 2 previamente seco y de peso conocido. El residuo resultante se lavó cuatro veces: primero se lava con 50 mL de una solución al 8.3% de NaOH; segundo con 60 mL de agua; tercero con 40 mL de ácido acético al 10%; Cuarto, con 200 mL de agua caliente. Posterior a los lavados, el papel filtro junto con el residuo, fueron secados en un horno a 105 °C durante 4 h. Luego, se retiró el papel filtro del horno y se llevó a un desecador, donde alcanzó temperatura ambiente y se

pesó. El porcentaje de celulosa se calcula de acuerdo a la Ecuación 3.14 de la norma ASTM D1103 [76].

$$\% \text{ Celulosa} = [(A - B)/C] \times 100 \quad \text{Ecuación 3.14}$$

Donde, A es el peso del residuo secado al horno más el papel filtro, B es el peso del papel filtro secado al horno y C es el peso de la muestra de holocelulosa secada al horno.



Figura 3.11. Montaje para la determinación del porcentaje de Holocelulosa

e. Determinación de hemicelulosa

La hemicelulosa se determinó por diferencia, es decir, se restó el porcentaje de celulosa al porcentaje de holocelulosa, Ecuación 3.15.

$$\text{Hemicelulosa} = \% \text{ Holocelulosa} - \% \text{ Celulosa} \quad \text{Ecuación 3.15}$$

3.3.4. Poder calorífico

Se determinó el poder calorífico superior y el poder calorífico inferior de las muestras sin tratamiento y las muestras torrefactas. Antes de realizar este análisis las muestras de biomasa fueron peletizadas.

a. Obtención de pellet

Las muestras con el tamaño de partícula entre 0.29 y 0.25 mm, fueron comprimidas en una prensa hidráulica 769YP-15A de la marca KEQI, mostrada en la Figura 3.12. La presión aplicada fue 25 MPa durante 1 min. Los comprimidos mostrados en la Figura 3.13 fueron secados antes de determinar el poder calorífico.



Figura 3.12. Prensa hidráulica 769YP-15A



Figura 3.13. Comprimidos de biomasa

b. Poder calorífico superior (PCS)

La determinación del poder calorífico superior se realizó utilizando una bomba calorimétrica marca IKA C2000, mostrada en la Figura 3.14. Este procedimiento se realizó de acuerdo con el estándar ASTM 711. Se pesó aproximadamente 1 g de muestra peletizada y se llevó a la bomba calorimétrica. Se utilizó el método isoperibólico y la cubeta de agua del calorímetro se trabajó a 25 °C. El método isoperibólico se basa en que la camisa del calorímetro se mantiene a temperatura constante. Cuando la muestra se quema, el calor generado en la combustión eleva la temperatura de la cubeta y de la bomba, entonces, el equipo determina la variación de la temperatura del agua y calcula la energía liberada por la combustión. El pequeño flujo de calor, entre la cubeta y su entorno, es registrado por el microprocesador que determina continuamente, el efecto de cualquier intercambio de calor y aplica la corrección adecuada continuamente [78].

c. Poder calorífico inferior (PCI)

El Poder calorífico inferior se calculó usando la Ecuación 3.16, que relaciona el contenido de hidrógeno (H) en el material vegetal con su PCS y PCI [46].

$$PCI = PCS - (9 \times 0.02443 \times H) \quad \text{Ecuación 3.16}$$



Figura 3.14. Bomba Calorimétrica IKA C2000

3.3.5. Molturabilidad

La capacidad de molienda fue evaluada con la prueba del índice de molienda Hardgrove (HGI) descrita por [31], usando un molino de bolas Retsch PM100. La curva de calibración requerida para este análisis se realizó con cuatro carbones de grado HGI (32, 49, 66, 92).

3.3.6. Distribución del tamaño de partícula

Esta prueba se realizó con el fin de proporcionar una evaluación más exhaustiva del comportamiento de molienda de la biomasa pretratada térmicamente en comparación con el carbón de referencia y la biomasa sin tratamiento. Se utilizaron 10 g de cada muestra estandarizada de acuerdo con la sección 3.1c. Luego, las muestras se trituraron en un molido de bolas durante 1.5 min y se tamizaron en cuatro fracciones (<0.18 mm, 0.18–0.35 mm, 0.35–1mm y >1 mm) con la ayuda de un agitador vibratorio durante 10 min. La distribución del tamaño de partícula se evaluó por el porcentaje en peso de cada fracción.

3.3.7. Hidrofobicidad (reabsorción de humedad)

Se colocó 0.5 g de cada muestra estandarizada de acuerdo con la sección 3.1c en crisoles previamente secos de 50 mL. Los crisoles se llevaron al horno a 105 °C durante al menos 4 h para eliminar humedad. El peso de las muestras secas se tomó como el peso inicial en las pruebas de reabsorción de humedad. Las muestras secas se sumergieron en agua desionizada a temperatura ambiente durante 2 h, luego se dejaron secar al aire durante 1 h y finalmente se determinó su contenido de humedad. El aumento en peso fue tomado como la humedad reabsorbida por las muestras [79][80][81].

3.3.8. FT-IR análisis

La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) se realizó para estudiar los cambios en los grupos funcionales en la biomasa torrefacta utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum One con dispositivo ATR espectrómetro. El espectro se registró en el rango de longitud de onda de 4,000–650 cm^{-1} con una resolución de 8 cm^{-1} .

3.3.9. Análisis SEM

Se realizó un análisis de microscopía electrónica de barrido (JEOL JSM- 6360) para investigar la microestructura y la morfología de las muestras de biomásas sin tratamiento y torrefactas. El SEM fue operado con los mismos parámetros para muestras de biomásas no tratadas y torrefactas, como la tensión de aceleración de 15 kV y un vacío de 50 Pa.

3.3.10. Estabilidad térmica

La estabilidad térmica es la resistencia de una sustancia a los cambios permanentes en las propiedades causados únicamente por el calor. La temperatura de descomposición es una medida comúnmente utilizada para evaluar la estabilidad térmica. En este caso la descomposición térmica se llevó a cabo en analizador termogravimétrico (STA 6000, Perkin Elmer). La temperatura de calentamiento en el analizador osciló entre 25 y 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. En cada prueba, la biomasa se trabajó bajo un flujo de gas nitrógeno de 100 mL/min.

3.3.11. Cinética de torrefacción

La cinética del proceso de torrefacción se estudia en dos etapas, una etapa no isotérmica que corresponde al aumento gradual de la temperatura hasta alcanzar la temperatura deseada de torrefacción, y otra etapa isotérmica que corresponde al tiempo que permanece el material vegetal a la temperatura de torrefacción.

a. Torrefacción No-isotérmica

En general la velocidad de reacción de la descomposición no isotérmica de una muestra es [82] [83].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n \quad \text{Ecuación 3.17}$$

Donde k es la constante de velocidad de reacción, n es el orden de reacción y α es la conversión de la muestra, definida por:

$$\alpha = \frac{W_i - W_t}{W_i - W_f} \quad \text{Ecuación 3.18}$$

Donde, W_i , W_t y W_f son la masa inicial de la muestra, la masa de la muestra oxidada y la masa residual final, respectivamente. De acuerdo con la correlación de Arrhenius, la constante de velocidad:

$$k = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad \text{Ecuación 3.19}$$

Donde A es el factor de frecuencia, E es la energía de activación, R la constante de gas y T es la temperatura de reacción. Por lo tanto, podemos escribir la Ecuación 3.17 como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] (1 - \alpha)^n \quad \text{Ecuación 3.20}$$

La forma logarítmica de la ecuación 3.20 es:

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln A + \ln \alpha - \frac{E}{RT} \quad \text{Ecuación 3.21}$$

La energía de activación se puede determinar a partir de la pendiente que resulta de la relación entre $\ln(d\alpha/dt)$ y $1/T$, donde la pendiente es igual a $-E_a/R$. Cuando se asume que el orden de reacción aparente es 0°, 1° o 2°, el factor pre-exponencial o de frecuencia se puede obtener a partir de la siguiente ecuación:

$$\ln A\alpha^n = \ln A + n \ln \alpha \quad \text{Ecuación 3.22}$$

b. Torrefacción isotérmica

Para la torrefacción isotérmica, la conversión de una muestra se expresa como [84] [85]:

$$\ln \left[\frac{1 - \alpha_0}{1 - \alpha} \right] = k(t - t_0) \text{ si } n = 1 \quad \text{Ecuación 3.23}$$

$$(1 - \alpha)^{1-n} - (1 - \alpha_0)^{1-n} = k(n - 1)(t - t_0) \text{ si } n \neq 1 \quad \text{Ecuación 3.24}$$

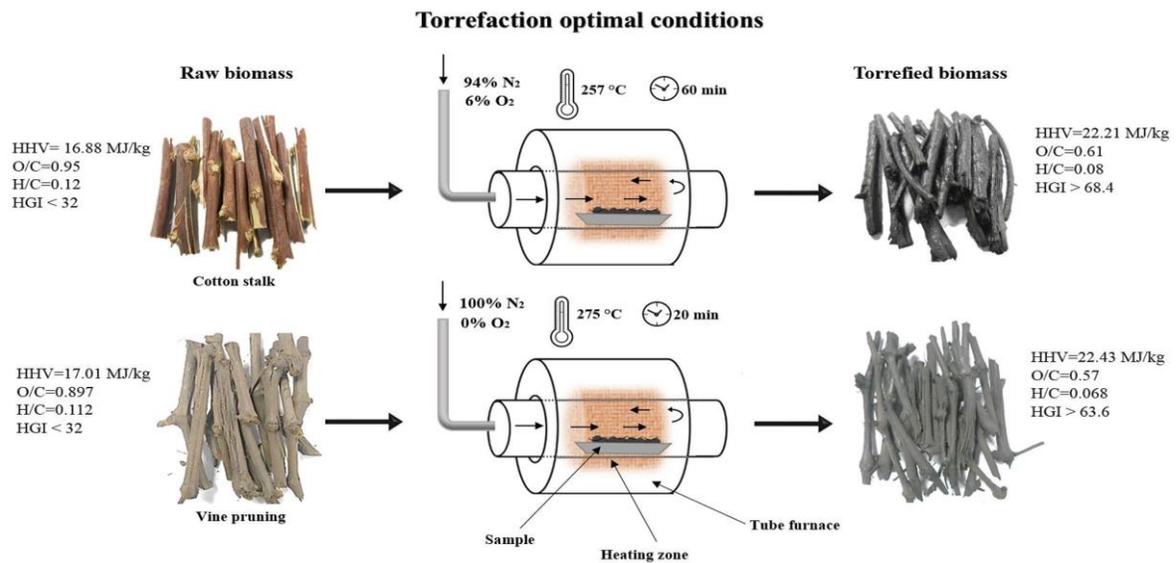
Donde α_0 es la conversión de la muestra al comenzar de la torrefacción ($t = t_0$). En la condición de $n = 1$ (Ecuación 3.23), se puede generar una gráfica de $\ln(1 - \alpha)^{-1}$ versus el tiempo de torrefacción ($t - t_0$) el cual da una línea recta con la pendiente igual a la constante de velocidad k . Si el orden de reacción no es la unidad ($n \neq 1$), el gráfico de $(1 - \alpha)^{-1}$ versus el tiempo de torrefacción da una línea recta cuya pendiente es igual a $(n-1)k$. Para un material dado a varias temperaturas de torrefacción, se puede obtener un conjunto de datos de constante de velocidad. La relación entre la constante de velocidad de reacción y la temperatura de reacción normalmente obedece la ley de Arrhenius, Ecuación 3.19, y la forma logarítmica de esta ecuación es:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Ecuación 3.25}$$

Cuando se obtiene un conjunto de constantes de velocidad de reacción y temperatura de torrefacción, la gráfica $\ln k$ versus $1/T$ da una línea recta con la pendiente igual a $-E_a/R$ y la intersección igual a $\ln A$. Entonces, a partir de la pendiente y la intersección, se obtiene la activación y el factor pre-exponencial.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS



4.1. RENDIMIENTO DE TORREFACCIÓN

Se estudió el comportamiento del porcentaje de mejora, el rendimiento másico y energético de las muestras torrefactas en función de la temperatura, el tiempo y la atmósfera de reacción. En la Tabla 4.1 se presentan los resultados para el tallo de algodón y podas de vid, y en la Tabla 4.2 se presentan los resultados para podas de eucalipto y paja de trigo. Para el tallo de algodón, el porcentaje de mejora, el rendimiento másico y energético fluctuaron entre 4.57-50.99%, 38.30-76.19%, 55.59-83.43%, respectivamente. En podas de vid los porcentajes oscilaron entre 6.71-49.35%, 39.96-80.43% y 53.50-93.89%, respectivamente. En podas de eucalipto fluctuaron entre 2.85-38.32%, 41.96-86.69% y 50.14-84.57%, respectivamente. En paja de trigo fluctuaron entre 8.06-54.24%, 37.19-82.12% y 57.36-91.39%, respectivamente.

El tallo de algodón obtuvo el máximo rendimiento másico con las condiciones más suaves de torrefacción (0% O₂, 230 °C, 20 min), y el máximo rendimiento energético se obtuvo bajo condiciones similares pero con un tiempo de reacción de 60 min. En el caso de las podas de vid, el máximo rendimiento másico y energético se obtuvo a condiciones relativamente suaves (0% O₂, 230 °C, 40 min). En cuanto a podas de eucalipto, el máximo rendimiento másico se logró en las condiciones más suaves de torrefacción, mientras que el máximo rendimiento energético se alcanzó a temperatura relativamente baja con alto contenido de oxígeno (6% O₂, 230 °C, 40 min). Finalmente, la paja de trigo alcanzó su máximo rendimiento másico y rendimiento energético, en las condiciones más suaves de torrefacción. En cuanto al porcentaje de mejora, el máximo valor se alcanzó con las condiciones más severas de torrefacción para los cuatro residuos estudiados (6% O₂, 305 °C, 60 min).

Los datos experimentales de los rendimientos de torrefacción presentados en la Tabla 4.1 y la Tabla 4.2 fueron analizados usando el software estadístico Minitab 17 y se ajustaron a modelos cuadráticos de superficie de respuesta. A continuación, se presentan los modelos reducidos con los términos de mayor significancia, donde A es la atmósfera de reacción, B es la temperatura y C el tiempo.

4.1.1. Modelos matemáticos para tallo de algodón

$$R. \text{ Másico} = 462.7 - 0.384A - 2.614B - 0.0811C + 0.004082B^2 \quad \text{Ecuación 4.1}$$

$$R. \text{ Energético} = 257.8 + 0.782A - 1.162B + 0.0529C + 0.001637B^2 - 0.02017AC \quad \text{Ecuación 4.2}$$

$$\% \text{ Mejora} = -330.5 - 3.34A + 2.22B + 0.17C - 0.0034B^2 + 0.01606AB \quad \text{Ecuación 4.3}$$

4.1.2. Modelos matemáticos para podas de vid

$$R. \text{ Másico} = 409.6 - 3.63A - 2.119B - 0.0855C + 0.003018B^2 + 0.01240AB \quad \text{Ecuación 4.4}$$

$$R. \text{ Energético} = 313.7 - 11.29A - 1.312B + 0.001518B^2 + 0.04040AB \quad \text{Ecuación 4.5}$$

$$\% \text{ Mejora} = -137.2 - 14.14A + 0.988B + 0.0639C + 0.2525A^2 - 0.001401B^2 + 0.04474AB + 0.01872AC \quad \text{Ecuación 4.6}$$

4.1.3. Modelos matemáticos para podas de vid

$$R. \text{ Másico} = 336.3 - 2.72A - 1.436B - 0.616C + 0.2693A^2 + 0.001646B^2 + 0.01682AC + 0.001719BC \quad \text{Ecuación 4.7}$$

$$R. \text{ Energético} = 77 - 2.013A + 0.322B - 0.0617C + 0.3654A^2 - 0.001275 B^2 \quad \text{Ecuación 4.8}$$

$$\% \text{ Mejora} = -200 - 1.46A + 1.283B + 0.0943C - 0.3175A^2 - 0.001826B^2 + 0.01762AB \quad \text{Ecuación 4.9}$$

4.1.4. Modelos matemáticos para paja de trigo

$$\begin{aligned} R. \text{ Másico} = & 504.4 - 9.245A - 2.757B - 0.801C + 0.1266A^2 + 0.004077B^2 \\ & + 0.02884AB - 0.00176AC + 0.00264BC \end{aligned} \quad \text{Ecuación 4.10}$$

$$\begin{aligned} R. \text{ Energético} = & 375.8 - 11.79A - 1.788B - 0.804C + 0.1459A^2 - 0.00248B^2 \\ & + 0.03606AB - 0.002519BC \end{aligned} \quad \text{Ecuación 4.11}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Mejora} = & -225.4 - 5.096A + 1.542B - 0.2431C - 0.002181B^2 + 0.00345C^2 \\ & + 0.01965AB + 0.02491AC \end{aligned} \quad \text{Ecuación 4.12}$$

El resumen de ajuste de los modelos cuadráticos se presenta en la Tabla 4.3 y el análisis de varianza se incluye en la Tabla 4.4. Se observa que los modelos de superficie de respuesta están de acuerdo con los datos reales obtenidos de forma experimental. Esto se puede justificar con los coeficientes de regresión, los cuales son altos y están dentro del rango de coeficientes reportados para este tipo experimentos [59][11][86][87][88].

El nivel de significancia de los parámetros relacionados con los diferentes modelos se presenta en la Tabla 4.5 y Tabla 4.6. Se observa que los factores: atmósfera, temperatura y tiempo fueron significativos en la mayoría de los modelos, con excepción del modelo que describe el rendimiento energético en el tallo de algodón, donde, la atmósfera y el tiempo no fueron significativos.

La fuerza del efecto de dos parámetros significativos del proceso de torrefacción sobre los diferentes indicadores de rendimiento se observa en los gráficos de superficie de respuesta. La Figura 4.1 y Figura 4.2 presentan los gráficos de superficie para tallo de algodón, la Figura 4.3 y Figura 4.4 para podas de vid, la Figura 4.5 y Figura 4.6 para podas de eucalipto, y la Figura 4.7 y Figura 4.8 para paja de trigo.

En los gráficos de superficies se puede observar un comportamiento similar del rendimiento másico en los residuos estudiados. Se produce una pérdida importante de masa con el aumento de la temperatura y la concentración de oxígeno. Además, se observa una fuerte influencia del tiempo de retención sobre el rendimiento másico a bajas temperaturas, sin

embargo, a temperaturas más altas esta influencia es menor. Entre los parámetros estudiados, la temperatura fue el factor con mayor influencia seguida de la atmósfera de reacción y el tiempo de residencia.

Tabla 4.1. Rendimiento de torrefacción para el tallo de algodón y podas de vid

O ₂	0%			3%			6%		
	Temperatura								
	Tiempo (min)								
°C	20	40	60	20	40	60	20	40	60
Tallo de Algodón									
R. Sólido									
230	76.19	73.50	73.39	73.58	72.02	70.22	73.57	71.53	70.87
255	62.52	59.37	58.22	62.98	56.40	55.85	61.32	56.73	50.62
280	45.79	46.41	45.73	46.36	45.21	45.56	45.72	45.62	43.27
305	41.76	41.80	41.84	42.66	41.90	41.11	41.48	39.81	38.30
% Mejora									
230	5.32	6.92	13.68	4.57	9.42	10.78	6.88	8.50	10.61
255	14.14	18.27	23.06	19.34	22.83	25.65	20.86	28.57	30.43
280	31.14	32.81	35.52	31.47	34.15	40.89	35.34	40.29	42.05
305	33.11	38.96	41.31	39.06	40.23	41.36	43.48	45.13	50.99
R. Energético									
230	80.25	78.59	83.43	76.95	78.81	77.79	78.63	77.62	78.39
255	71.36	70.23	71.65	75.16	69.27	70.17	74.12	72.94	66.02
280	60.05	61.63	61.97	60.96	60.65	64.19	61.88	64.00	61.47
305	55.59	58.08	59.13	59.32	58.75	58.11	59.51	57.77	57.83
Podas de Vid									
R. Sólido									
230	77.22	80.43	75.73	78.29	74.26	73.40	75.55	73.10	72.06
255	64.49	63.12	62.26	64.89	62.86	60.45	62.54	59.78	56.93
280	49.11	47.68	46.13	51.59	47.79	44.95	48.40	46.43	45.28
305	42.02	40.12	40.62	42.07	41.66	39.96	43.55	41.63	40.91
% Mejora									
230	17.54	16.74	21.87	9.35	13.10	13.32	7.48	6.71	12.55
255	25.25	24.83	27.03	18.99	20.24	25.96	19.28	23.39	28.95
280	30.45	34.97	34.24	29.72	32.31	34.07	32.98	36.89	38.78
305	37.43	33.34	36.96	37.11	40.10	42.60	42.49	48.77	49.35
R. Energético									
230	90.76	93.89	92.29	85.61	83.99	83.18	81.20	78.00	81.10
255	80.77	78.79	79.09	77.22	75.58	76.14	74.59	73.77	73.42
280	64.06	64.36	61.93	66.92	63.23	60.26	64.37	63.55	62.84
305	57.75	53.50	55.64	57.69	58.37	56.99	62.06	61.93	61.10

Tabla 4.2. Rendimiento de torrefacción para podas de eucalipto y paja de trigo

O ₂ Temperatura °C	0%			3%			6%		
	Tiempo (min)								
	20	40	60	20	40	60	20	40	60
<i>Podas de Eucalipto</i>									
R. Sólido									
230	86.69	81.29	78.81	84.45	79.52	78.89	83.51	83.37	79.01
255	76.28	71.79	67.59	71.13	66.84	66.30	68.67	67.56	64.35
280	63.25	54.22	55.24	53.65	52.62	50.15	54.43	54.15	53.69
305	48.06	48.63	46.99	45.16	41.96	43.56	45.88	47.23	45.94
% Mejora									
230	3.27	2.85	4.38	3.30	3.65	8.42	3.85	7.91	9.21
255	9.55	10.96	13.20	20.35	16.72	24.26	18.80	16.61	23.96
280	17.46	20.47	23.48	23.43	25.65	31.11	25.25	30.34	28.82
305	23.18	25.29	25.94	35.42	35.67	34.80	36.79	37.09	38.32
R. Energético									
230	81.36	79.49	78.09	82.07	77.24	76.25	81.53	84.57	80.83
255	78.09	74.11	75.58	73.90	72.38	70.84	78.7	72.95	73.57
280	65.84	63.22	64.92	60.05	59.84	59.19	66.31	63.98	62.72
305	53.04	54.66	52.88	54.38	50.14	51.98	57.81	54.56	56.63
<i>Paja de Trigo</i>									
R. Sólido									
230	82.12	78.01	76.37	73.63	68.93	62.35	69.00	63.88	55.58
255	64.87	62.30	59.40	58.94	53.14	50.64	54.20	52.34	45.71
280	48.28	47.75	46.38	47.03	45.03	43.84	46.43	43.11	41.36
305	43.91	43.39	42.65	43.00	41.63	40.46	41.48	38.89	37.19
% Mejora									
230	11.29	8.06	9.96	11.67	11.34	15.64	11.38	10.61	16.45
255	21.72	22.04	26.02	22.11	23.36	29.08	23.40	27.51	33.07
280	32.29	32.04	33.27	33.13	35.72	37.48	37.58	41.49	43.38
305	40.43	36.34	39.96	40.75	43.74	46.24	47.38	50.16	54.24
R. Energético									
230	91.39	84.30	83.98	82.22	76.74	72.10	76.85	70.66	64.72
255	78.96	76.03	74.85	71.98	65.54	65.37	66.88	66.74	60.83
280	63.87	63.05	61.81	62.62	61.12	60.27	63.88	61.00	59.31
305	61.66	59.16	59.70	60.52	59.84	59.17	61.14	58.39	57.36

El rendimiento energético en función de la atmósfera de reacción y la temperatura, presenta un comportamiento diferente en cada residuo. En tallo de algodón y podas de vid, se observa que a bajas temperaturas el rendimiento energético disminuye con el aumento de la concentración de oxígeno, mientras que a temperaturas más altas, el comportamiento se

invierte y la concentración de oxígeno favorece sustancialmente el incremento de este rendimiento. Este efecto es más evidente en podas de vid que en tallo de algodón. En podas de eucalipto y paja de trigo, el rendimiento energético aumenta con la concentración de oxígeno, la cual varía de 0 a 3%. Luego, desciende entre 3 y 4.5%, y vuelve a incrementar entre 4.5% y 6%. En cuanto al efecto del tiempo sobre el rendimiento energético, el comportamiento es similar para todos los residuos estudiados, observando una leve disminución de este rendimiento a medida que se incrementa el tiempo de retención.

Tabla 4.3. Resumen estadístico de los rendimientos de torrefacción

Modelos	R ² (%)	R ² – ajustada (%)	RECM
<i>Tallo de Algodón</i>			
R. Másico	98.36	98.15	1.72379
R. Energético	95.29	94.51	1.97105
% Mejora	98.28	97.99	1.92930
<i>Podas de Vid</i>			
R. Másico	98.87	98.68	1.56337
R. Energético	97.09	96.71	2.06382
% Mejora	98.54	98.18	1.53678
<i>Podas de Eucalipto</i>			
R. Másico	98.64	98.16	1.92101
R. Energético	97.45	96.57	1.95680
% Mejora	97.33	96.40	2.12605
<i>Paja de Trigo</i>			
R. Másico	99.04	98.71	1.40350
R. Energético	97.26	96.31	1.70385
% Mejora	99.16	98.87	1.38462

RECM es la raíz del error cuadrático medio

En cuanto al porcentaje de mejora, evaluado en función de la temperatura y la atmósfera de reacción, se observa un incremento pronunciado a medida que aumenta la concentración de oxígeno y la temperatura, en el tallo de algodón y podas de eucalipto. En podas de vid y paja de trigo este rendimiento disminuye con el aumento de la concentración de oxígeno a bajas temperaturas, mientras que a altas temperaturas, el aumento de la concentración de oxígeno conduce a un aumento en el porcentaje de mejora.

Tabla 4.4. Análisis de varianza para los modelos de rendimientos

Modelo	DF	SS	MS	F-Valor	Prob. >F
Tallo de Algodón					
R. Másico	9	5544.38	616.04	220.31	<0.0001
Error	26	72.70	2.80		
Total	35	5617.08			
R. Energético	9	2370.90	263.43	64.76	<0.0001
Error	26	105.79	4.07		
Total	35	2476.66			
% Mejora	9	6368.45	707.61	172.51.80	<0.0001
Error	26	106.65	4.10		
Total	35	6475.10			
Podas de Vid					
R. Másico	9	6403.94	711.55	270.80	<0.0001
Error	26	68.32	2.63		
Total	35	6472.26			
R. Energético	9	4423.61	491.51	118.11	<0.0001
Error	26	108.20	4.16		
Total	35	4531.81			
% Mejora	9	4479.98	497.78	202.87	<0.0001
Error	26	60.80	2.45		
Total	35	4543.78			
Podas de Eucalipto					
R. Másico	9	6940.76	771.20	208.98	<0.0001
Error	26	95.95	3.69		
Total	35	7036.70			
R. Energético	9	3811.10	423.46	110.59	<0.0001
Error	26	99.56	3.83		
Total	35	3910.66			
% Mejora	9	4282.52	475.84	105.27	<0.0001
Error	26	117.52	4.52		
Total	35	4400			
Paja de Trigo					
R. Másico	9	5283.26	587.03	298.01	<0.0001
Error	26	51.22	1.97		
Total	35	5334.48			
R. Energético	9	2680.87	297.87	102.61	<0.0001
Error	26	75.48	2.90		
Total	35	2756.35			
% Mejora	9	5882.86	653.65	340.95	<0.0001
Error	26	49.85	1.92		
Total	35	5932.71			

Los gráficos de superficie del porcentaje de mejora evaluado en función de la temperatura y el tiempo, presenta un comportamiento similar en los residuos estudiados. Se observa que el porcentaje de mejora incrementa a medida que aumenta la temperatura de reacción y el tiempo de residencia.

Un análisis más detallado de los resultados mostrados en la Tabla 4.1, la Tabla 4.2, los modelos matemáticos y las gráficas de superficie de respuesta, permite comprender cómo la constitución de la atmósfera de reacción ayuda a reducir el tiempo o la temperatura de reacción, para alcanzar un determinado poder calorífico. En la torrefacción del tallo de algodón a 280 °C, se observa que un tiempo de 60 min y 0% de oxígeno, provoca el mismo efecto sobre el porcentaje de mejora que 20 min y 6% de oxígeno. De igual forma, en la torrefacción de podas de vid durante 60 min, se observa que una temperatura de 305 °C y 0% de oxígeno, tiene un efecto similar en el porcentaje de mejora que 280 °C y 6% de oxígeno.

En podas de eucalipto, el efecto sobre el porcentaje de mejora que produce 0% O₂, 40 min y 305 °C, es muy similar al efecto que produce la torrefacción a 6%, O₂, 20 min y 280 °C. La atmósfera de reacción también acusa un efecto perceptible, sobre el porcentaje de mejora en paja de trigo. Se observó que la torrefacción a 6% O₂, 20 min y 255 °C, produce un efecto comparable que la torrefacción a 0%, O₂, 60 min y 280 °C.

Comprender el efecto de la constitución de la atmósfera de reacción sobre la reducción de la temperatura de torrefacción, es importante para el diseño y operación de sistemas termoquímicos, especialmente en regiones con climas extremadamente secos, como es el caso de Baja California. Este estado, presenta temperaturas cercanas a 50 °C y radiación solar hasta de 1059 W/m², lo cual podría favorecer el aprovechamiento de la energía solar a través de sistemas como los hornos solares. En dichos sistemas se podría realizar la torrefacción de biomasa asistida con una adecuada constitución de la atmósfera de reacción, para reducir los requerimientos de energía en la torrefacción. De esta forma, se obtendría un proceso más eficiente, económico, competitivo y aumentaría la participación de la biomasa en el sistema energético nacional.

Tabla 4.5. Nivel de significancia de todos los términos usados en los modelos para tallo de algodón y podas de vid

Biomasa	<i>Tallo de Algodón</i>			<i>Podas de Vid</i>		
	RM	RE	% M	RM	RE	% M
Rendimiento	P > t	P > t	P > t	P > t	P > t	P > t
Términos						
Atmósfera	0.002	0.858	<0.0001	0.008	0.002	0.372
Temperatura	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Tiempo	<0.0001	0.716	<0.0001	<0.0001	0.068	<0.0001
Atmósfera ²	0.871	0.914	0.308	0.507	0.248	<0.0001
Temperatura ²	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	0.010	0.002
Tiempo ²	0.562	0.675	0.948	0.961	0.606	0.416
Atmósfera x temperatura	0.517	0.139	0.003	0.004	<0.0001	<0.0001
Atmósfera x tiempo	0.086	0.024	0.775	0.306	0.939	0.008
Temperatura x tiempo	0.098	0.717	0.818	0.553	0.517	0.609

Tabla 4.6. Nivel de significancia de todos los términos usados en los modelos para tallo de algodón y podas de vid

Biomasa	<i>Tallo de Eucalipto</i>			<i>Poja de Trigo</i>		
	RM	RE	% M	RM	RE	% M
Rendimiento	P > t	P > t	P > t	P > t	P > t	P > t
Términos						
Atmósfera	0.003	0.191	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Temperatura	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Tiempo	<0.0001	0.005	<0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Atmósfera ²	0.001	<0.0001	0.001	0.03	0.038	0.422
Temperatura ²	0.003	0.022	0.003	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Tiempo ²	0.421	0.191	0.275	0.869	0.271	0.009
Atmósfera x temperatura	0.758	0.894	0.002	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Atmósfera x tiempo	0.045	0.637	0.809	0.006	0.119	<0.0001
Temperatura x tiempo	0.021	0.283	0.417	<0.0001	<0.0001	0.857

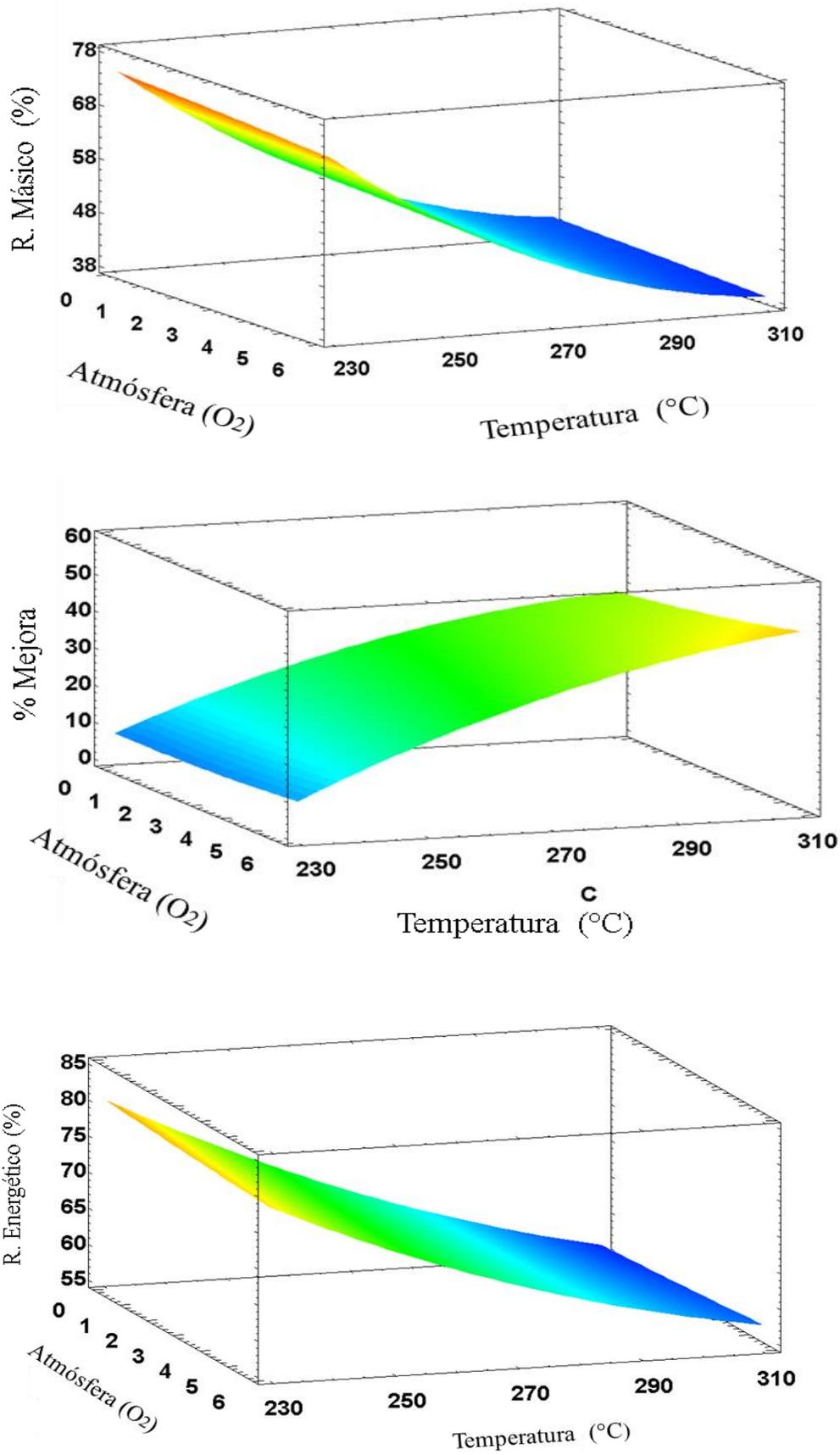


Figura 4.1. Rendimientos de torrefaccion para tallo de algodón, t = 40 min

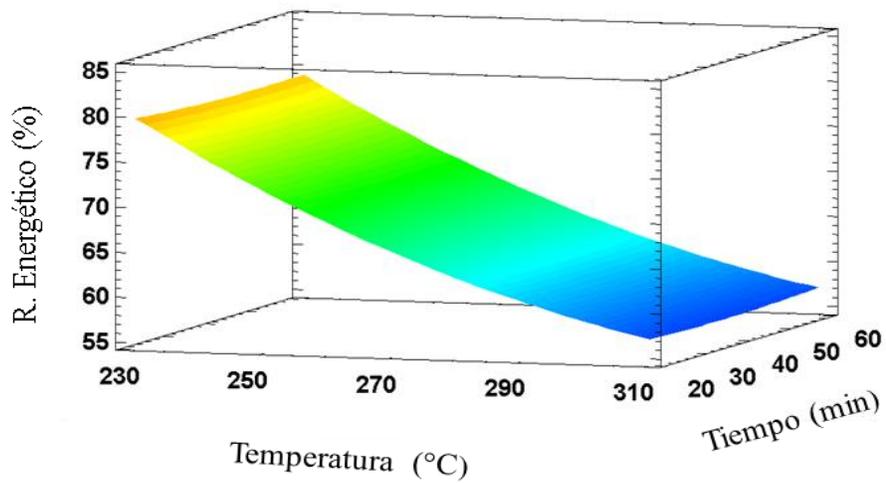
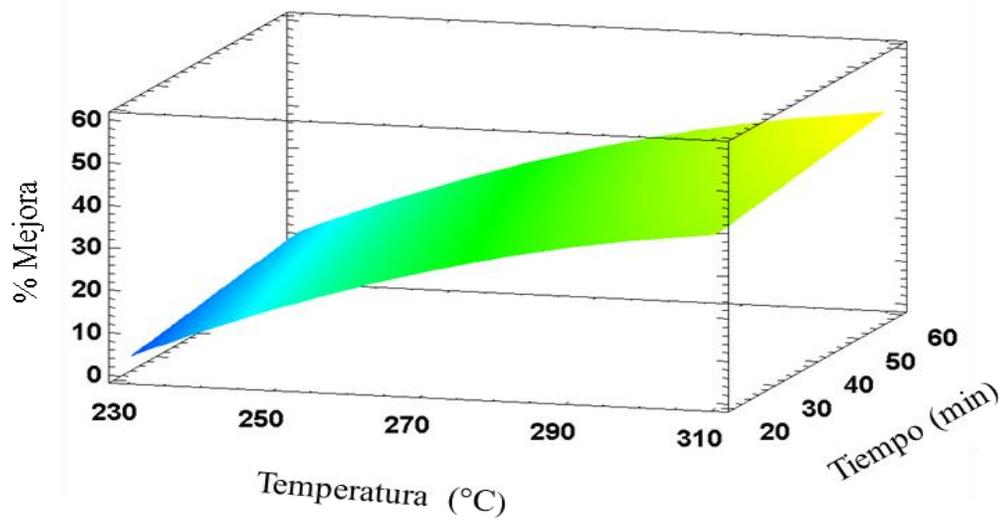
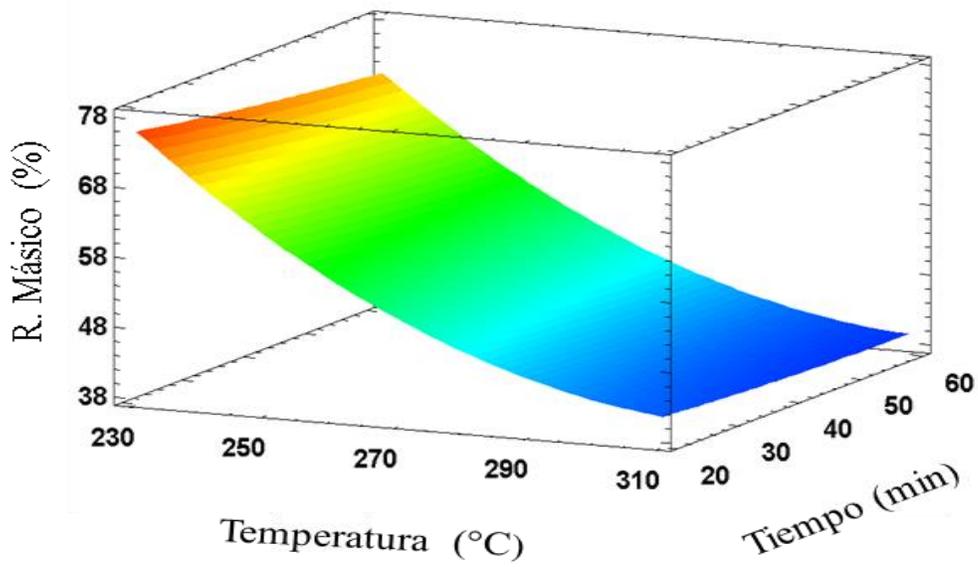


Figura 4.2. Rendimientos de torrefacción para tallo de algodón, atmósfera = 3 %

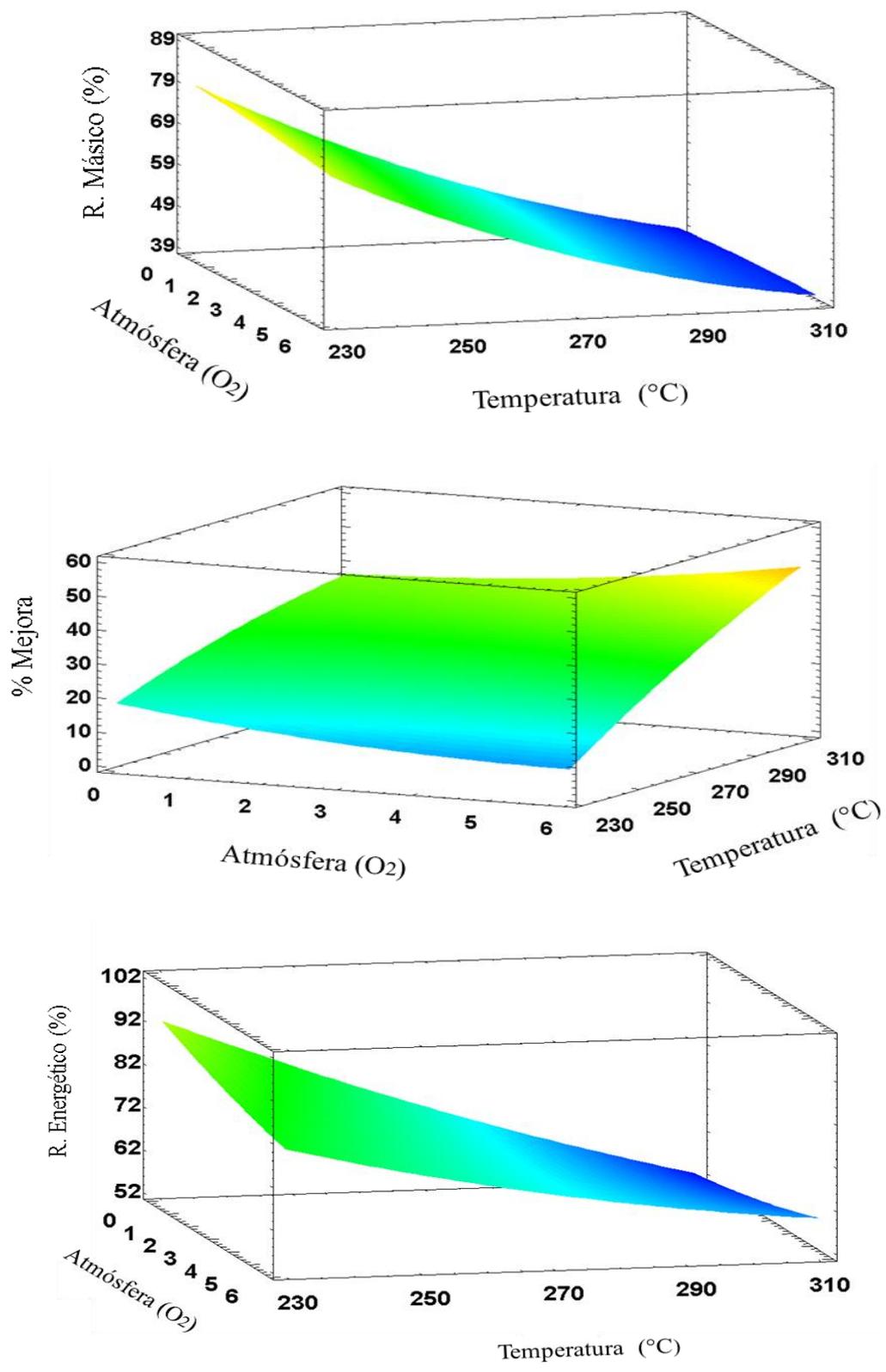


Figura 4.3. Rendimientos de torrefaccion para podas de vid, t = 40 min

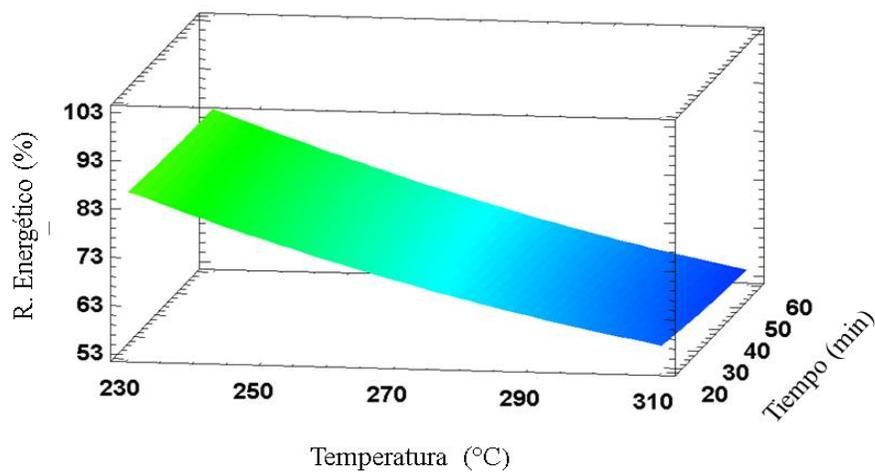
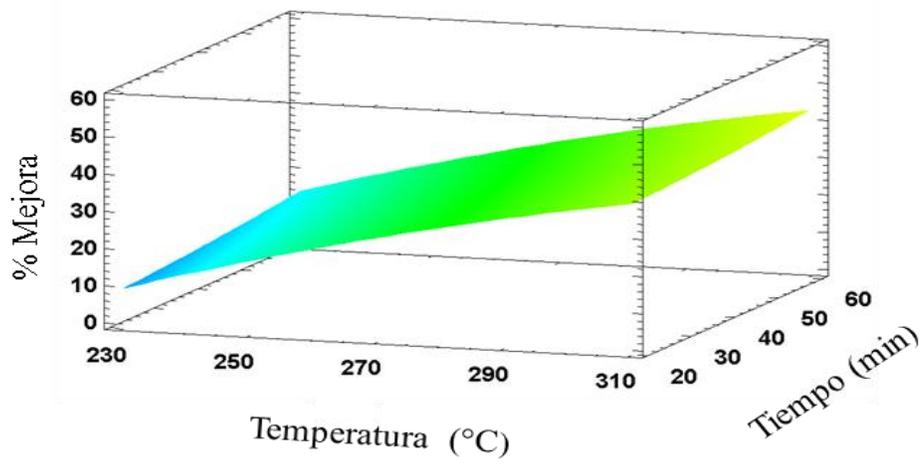
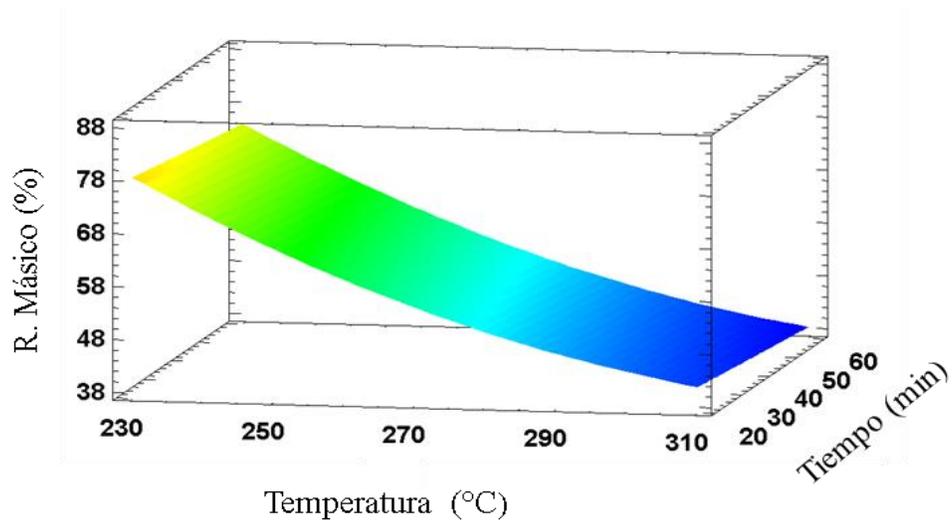


Figura 4.4. Rendimientos de torrefaccion para podas de vid, atmósfera = 3 %

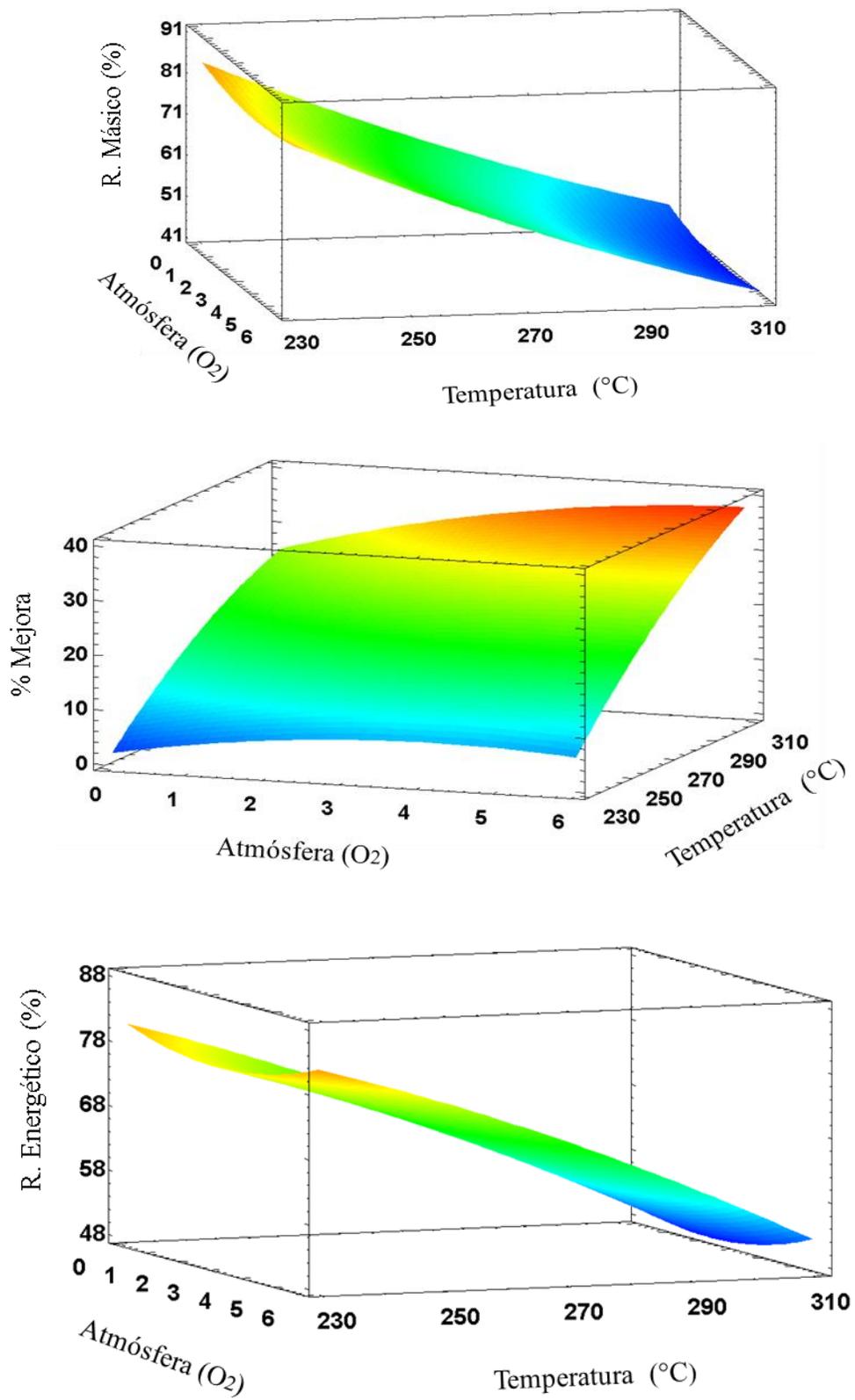


Figura 4.5. Rendimientos de torrefaccion para podas de eucalipto, t = 40 min

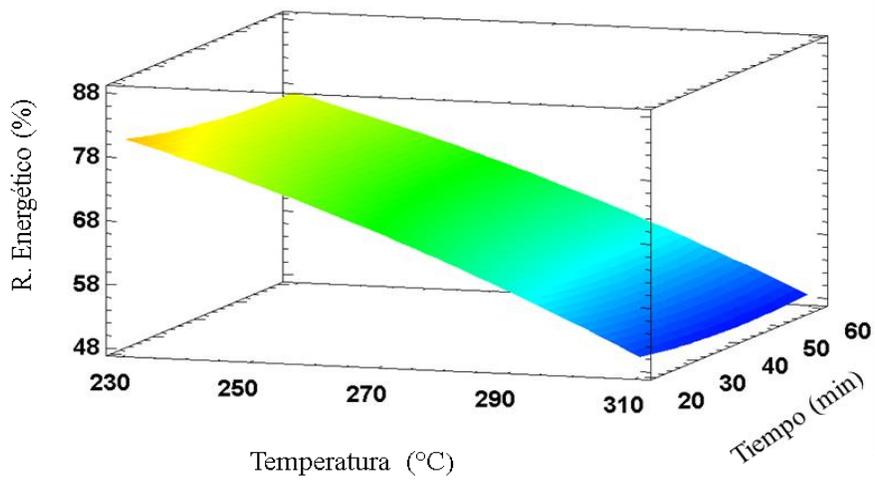
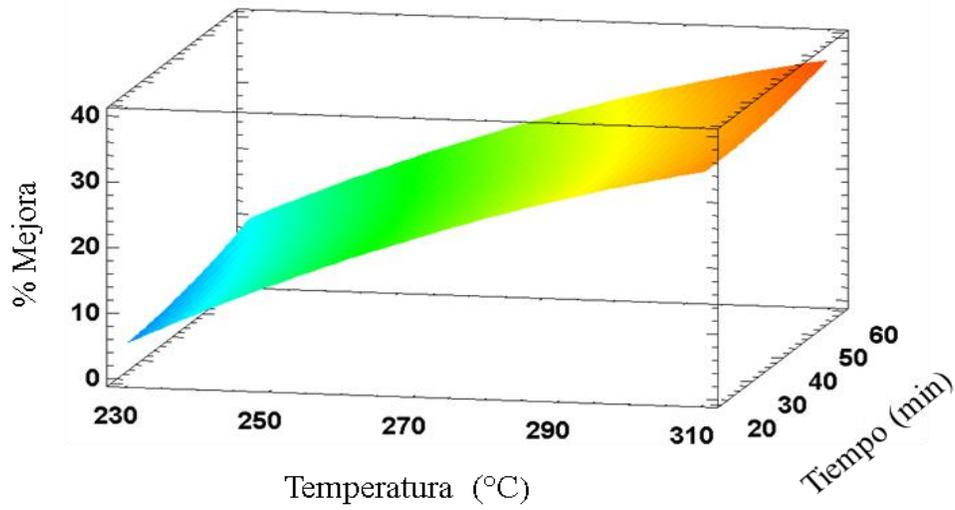
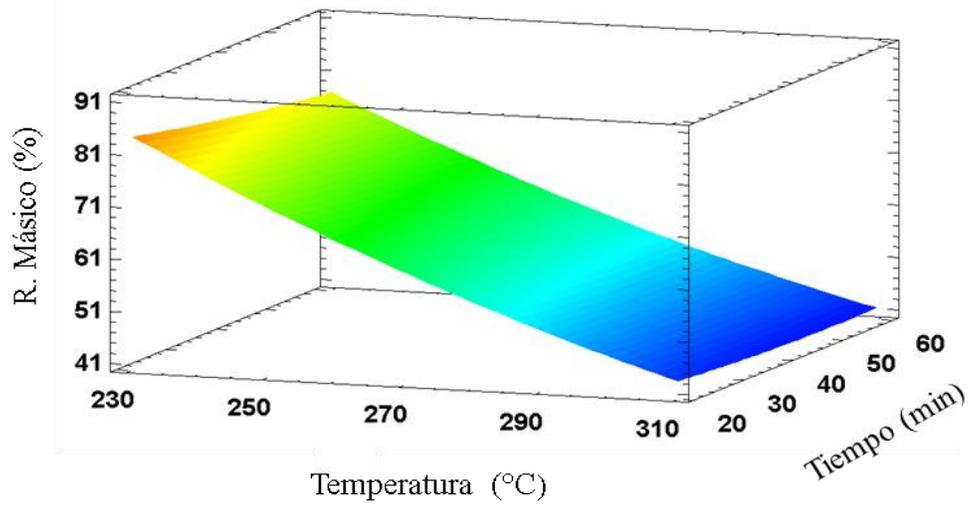


Figura 4.6. Rendimientos de torrefaccion para podas de eucalipto, atmósfera = 3 %

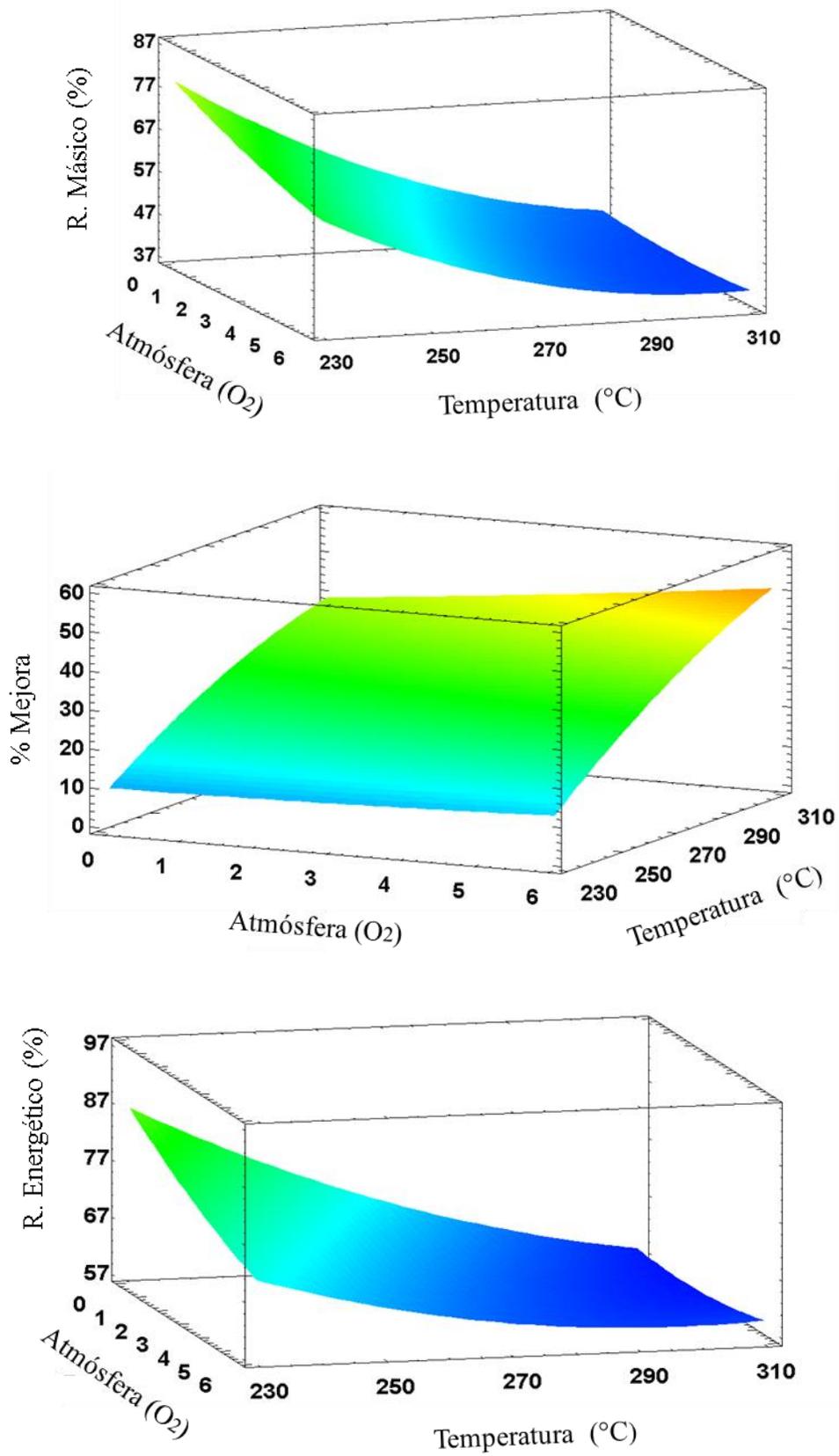


Figura 4.7. Rendimientos de torrefaccion para paja de trigo, t = 40 min

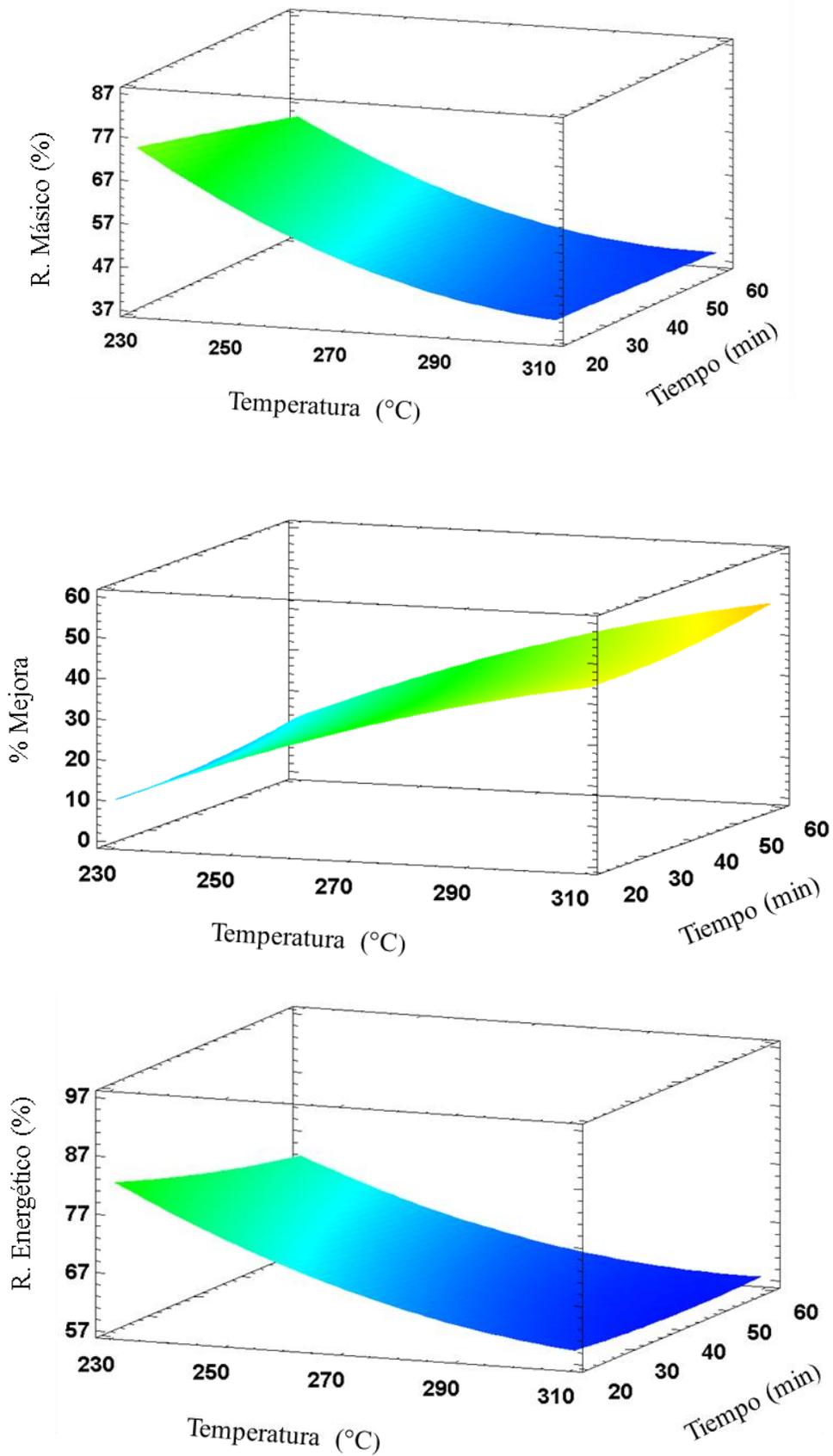


Figura 4.8. Rendimientos de torrefaccion para paja de trigo, atmósfera = 3 %

4.2. CONDICIONES ÓPTIMAS DE TORREFACCIÓN

En las Tablas 4.7 y 4.8, se muestran los resultados del análisis de composición química y el poder calorífico superior de las biomásas crudas. A partir de estos valores se calculó el incremento mínimo en el porcentaje de mejora para alcanzar el poder calorífico del carbón sub-bituminoso, de acuerdo con la norma ASTM D-388-12. Por otra parte, el rendimiento másico se calculó restando de la biomasa, el porcentaje de humedad, extraíbles y hemicelulosa. Los cálculos señalan que el incremento en el porcentaje de mejora debe ser 30.9% para tallo de algodón, 29.9% para podas de vid, 28.15% para podas de eucalipto y 39.65% para paja de trigo. En cuanto al rendimiento másico, este valor debe ser igual o superior a 58.81% en tallo de algodón, 56.57% en podas de vid, 63.97% en podas de eucalipto y 55.39% en paja de trigo. Finalmente, se calculó el valor deseado para el rendimiento energético, el cual es debe ser 68.81% en tallo de algodón, 66.57% en podas de vid, 73.97% en podas de eucalipto y 65.39% en paja de trigo.

Los modelos de superficie de respuesta fueron utilizados en la búsqueda de las condiciones óptimas de torrefacción. De acuerdo con los modelos, no es posible mantener al mismo tiempo los tres indicadores de rendimiento dentro de sus rangos deseables. Por lo tanto, se aplicó el orden de prioridad previamente establecido. Los modelos indican, que las condiciones óptimas de torrefacción para el tallo de algodón son 6% O₂, 257.8 °C y 60 min, las cuales generan un porcentaje de mejora de 30.90%, un rendimiento energético de 67.8% y un rendimiento másico de 53.0%. Las condiciones óptimas de torrefacción en podas de vid son 0% O₂, 275 °C y 20 min, lo cual produce un porcentaje de mejora de 29.9%, un rendimiento energético de 67.6% y un rendimiento másico de 53.3%. La condiciones óptimas para podas de eucalipto son 6% O₂, 271.9 °C y 60 min, generando un porcentaje de mejora de 28.15%, rendimiento energético de 67.69% y un rendimiento másico de 58.0%. La condiciones óptimas para paja de trigo son 6% O₂, 285.6 °C y 20 min, las cuales generan un porcentaje de mejora de 39.65%, rendimiento energético de 61.93% y un rendimiento másico de 45.0%.

Las condiciones óptimas de torrefacción descritas por los modelos fueron evaluadas de forma experimental. Bajo estas condiciones, el biocarbón producto de la torrefacción de tallo de algodón presentó un porcentaje de mejora de 31.7%, un rendimiento energético

68.5% y un rendimiento másico de 52.0%. En podas de vid, las condiciones óptimas generan un biocarbón con un porcentaje de mejora de 31.9%, un rendimiento energético de 72.9% y un rendimiento másico de 55.3%. En podas de eucalipto, las condiciones óptimas de torrefacción produjeron un incremento en el porcentaje de mejora de 28.24%, un rendimiento energético de 73.47% y un rendimiento másico de 57.25%. En paja de trigo, las condiciones óptimas de torrefacción produjeron un incremento en el porcentaje de mejora de 39.97%, un rendimiento energético de 62.03% y un rendimiento másico de 44.32%.

Tabla 4.7. Análisis comparativo para tallo de algodón y podas de vid

Análisis	Tallo de algodón		Podas de vid		Carbón de referencia
	No tratada	Torrefacta	No tratada	Torrefacta	
Próximo					
Carbono fijo	22.57	33.28	23.68	35.91	38.41
Material volátil	72.35	60.27	73.12	58.96	49.07
Cenizas	5.08	6.45	3.20	5.13	12.52
Elemental					
Carbono	47.91	58.53	49.28	60.4	63.05
Hidrógeno	5.66	4.69	5.53	4.09	5.65
Oxígeno	45.57	35.86	44.21	34.43	29.47
Azufre	0.11	0.07	0.14	0.1	1.03
Nitrógeno	0.75	0.85	0.84	0.98	0.8
O/C	0.951	0.613	0.897	0.570	0.467
H/C	0.118	0.080	0.112	0.068	0.090
Químico					
Celulosa	34.81	31.79	37.6	35.3	
Hemicelulosa	17.46	3.49	19.23	4.04	
Lignina	18.92	58.24	15.77	55.53	
Extraíbles	17.58		17.36		
Humedad	6.15		6.84		
PCS (MJ/kg)	16.88	22.17	17.01	22.45	23.62
PCI (MJ/kg)	15.64	21.14	15.80	21.55	22.34

Tabla 4.8. Análisis comparativo para podas de eucalipto y paja de trigo

Análisis	Podas de Eucalipto		Paja de trigo		Carbón de referencia
	No tratada	Torrefacta	No tratada	Torrefacta	
Próximo					
Carbono fijo	23.64	34.76	21.49	33.78	38.41
Material volátil	70.95	58.61	71.49	57.10	49.07
Cenizas	5.41	6.63	7.02	9.12	12.52
Elemental					
Carbono	45.09	60.76	43.74	58.60	63.05
Hidrógeno	5.26	4.02	5.54	4.82	5.65
Oxígeno	48.8	34.21	49.73	35.39	29.47
Azufre	0.18	0.09	0.15	0.19	1.03
Nitrógeno	0.67	0.83	0.84	1.00	0.8
O/C	1.082	0.5630	1.137	0.6047	0.467
H/C	0.117	0.0661	0.127	0.0823	0.090
Químico					
Celulosa	37.21	34.68	34.06	30.81	
Hemicelulosa	14.85	4.07	13.11	1.37	
Lignina	22.35	54.62	14.32	58.74	
Extraíbles	14.06		25.92		
Humedad	6.12		5.58		
PCS (MJ/kg)	17.33	22.19	14.86	22.20	23.62
PCI (MJ/kg)	16.17	31.30	13.64	21.14	

4.3. ANÁLISIS COMPARATIVOS DE LAS PROPIEDADES COMBUSTIBLES

En la Figura 4.9 se puede observar el efecto de la torrefacción en la biomasa, esta imagen muestra el antes y el después de la torrefacción bajo condiciones óptimas. Se puede observar que la torrefacción cambia la apariencia física de la biomasa, el color del material vegetal se hace más oscuro y brillante. Los cambios físicos que provocaron cada una de las condiciones de torrefacción sobre las diferentes biomásas estudiadas, pueden ser observados en las imágenes del Anexo A.

La biomasa torrefacta objeto de estudio y comparación, es aquella que se obtuvo bajo condiciones óptimas. A continuación, se presentan los resultados comparativos entre la biomasa no tratada, la biomasa tratada y el carbón de referencia.



Figura 4.9. Condiciones óptimas de torrefacción para diferentes biomásas

4.3.1. Análisis Próximo

El análisis próximo es uno de los análisis más comunes utilizados en la industria de combustibles sólidos, dado que la información suministrada está relacionada con el tiempo en que la biomasa tarda en quemarse (carbono fijo), la cantidad y altura de llama en la caldera (material volátil) y la cantidad de cenizas producto de la combustión. En los residuos vegetales estudiados, los valores del análisis próximo están dentro del rango de valores reportados en la literatura para cada tipo de biomasa.

Tras el proceso de torrefacción los valores del análisis próximo cambiaron drásticamente, como se puede observar en la Tabla 4.7 y la Tabla 4.8. Se observó un aumento en el contenido de carbono fijo en la biomasa torrefacta, este parámetro alcanzó valores entre 33.28% y 35.91%. El incremento más alto fue de 12.29% en el residuo paja de trigo y el menor fue en vara de algodón 10.71%.

El contenido de volátiles se redujo como producto del tratamiento térmico de la biomasa, este valor varió entre 70.95-73.12% en biomasa sin tratamiento y 57.10-60.27% en biomasa torrefacta. En cuanto al contenido de cenizas, se produjo un aumento en la biomasa torrefacta debido a la pérdida de materia orgánica durante la torrefacción. La tendencia de la disminución de materia volátil y el aumento del contenido de carbono fijo a medida que las condiciones de torrefacción se vuelven más severas, ha sido observada por otros investigadores [59][26][89][90].

El contenido de carbono fijo de los bio-carbones alcanzó valores cercanos al carbón de referencia, pero el contenido del material volátil fue mayor en las biomásas torrefactas. En cuanto al contenido de cenizas, la biomasa torrefacta sigue manteniendo valores menores al carbón de referencia.

4.3.2. Análisis elemental

La composición elemental de la biomasa cambió tras el proceso de torrefacción como se observa en la Tabla 4.7 y la Tabla 4.8. Se produjo un incremento en el contenido de carbono elemental de 47.91% a 61.53% en tallo de algodón y de 49.28% a 63.4% en podas

de vid. Investigaciones previas reportan que la torrefacción de tallo de algodón a 260 °C, 30 min y en atmósfera produjo un incremento en el contenido de carbono de 47.43% a 57.87% [91]. Dado que la torrefacción del tallo de algodón en este trabajo fue menor 260 °C, se puede atribuir a la composición de la atmósfera reacción o el tiempo de retención, una mayor eliminación de compuestos volátiles y el incremento en el contenido de carbono elemental [92]. En el caso de poda de vid, estos valores no pudieron ser comparados dado que la información expuesta en la literatura es escasa.

Para podas de eucalipto las condiciones óptimas (6% O₂, 272 °C y 60 min) permitieron incrementar en 14.86% el contenido de carbono, este valor está cercano al valor reportado por Cardona, *et al.*, quién realizó la torrefacción a 275 °C, 20 min en atmósfera de nitrógeno, logrando un incremento del 12.4% [93]. Con respecto al residuo paja de trigo, se produjo un aumento del 14.86% en el contenido de carbono elemental. Este valor es mayor al reportado por Xiaopeng, *et al.*, quién informó un incremento de 12.94% en el contenido de carbono para la torrefacción de paja de trigo a 300 °C, 30 min en atmósfera inerte [94].

El elemento que presentó la mayor reducción fue el oxígeno, esta reducción superó el 14% en todos los residuos estudiados. Los valores en el contenido de oxígeno de las muestras torrefactas están alrededor de 35%, lo cual está acorde con investigaciones previas [88][95][96]. Se ha informado que el contenido de oxígeno en paja de trigo y podas de eucalipto después de la torrefacción ha disminuido hasta alcanzar valores entre 34 y 36% [92][93]. Otro elemento que disminuyó su porcentaje, aunque en menor proporción fue el hidrógeno, este valor fluctuó entre 5.26-5.66% en muestras sin tratamiento, y entre 4.02-4.82% en muestras torrefactas. Otras investigaciones atribuyen la disminución del contenido de hidrógeno y oxígeno a una reducción de grupos hidroxilo durante la torrefacción [91].

Los elementos del análisis elemental que son de gran interés ambiental son el nitrógeno y el azufre. El porcentaje de estos elementos en la biomasa no tratada, está dentro del rango de valores reportados para biomásas lignocelulósicas [97][41]. Además, tras el proceso de torrefacción, el contenido de azufre disminuye en ambos residuos, alcanzando valores entre 0.07% y 0.91%, en el biomasa torrefacta. Estos valores son menores al valor encontrado en el carbón sub-bituminoso de referencia. Por otra parte, se observó un aumento en el

contenido de nitrógeno en los residuos después de la torrefacción, alcanzando valores cercanos al contenido de nitrógeno en el carbón.

Las relaciones atómicas H/C y O/C son usadas en la actualidad como un indicador importante para evaluar la densidad energética de los combustibles [87]. En la Tabla 4.7 y la Tabla 4.8, se puede observar una reducción de estos índices, como consecuencia del aumento de la cantidad de carbono elemental y la disminución de hidrógeno y oxígeno. Esto mejora las características de combustión de la biomasa al reducir las pérdidas termodinámicas (over-oxidation), la generación de humo y el vapor de agua [92] [98].

4.3.3. Análisis de composición química

Los cambios en la composición química de la biomasa se ilustran en la Tabla 4.7 y la Tabla 4.8. El proceso termoquímico de torrefacción redujo drásticamente el contenido de hemicelulosa. La paja de trigo torrefacta, fue el residuo que alcanzó el contenido de hemicelulosa más bajo, equivalente a 2.37%. Sin embargo, la mayor descomposición de la hemicelulosa se produjo en el residuo podas de vid, cuyo valor pasó de 19.23% a 4.04%.

La celulosa sufrió una degradación menor en comparación con la hemicelulosa. El porcentaje de degradación de la celulosa fue menor a 3.5% para todos los residuos investigados. Por otro parte, la lignina alcanzó valores muy cercanos a 56% en la biomasa torrefacta, con aumentos que superan los 42% en caso de la paja de trigo y 33% en podas de eucalipto. El incremento del contenido de lignina en la biomasa torrefacta ha sido investigado previamente. Se reporta que podas de eucalipto torrefacta a 300 °C, 30 min y atmósfera inerte, aumentaron el contenido de lignina de 21.7% en muestras sin tratamiento a 70.4% en muestras tratadas [89].

Estudios previos han informado el rango de temperaturas de descomposición para hemicelulosa (200-250 °C), celulosa (240-350 °C) y lignina (280-500 °C) [99]. Dado que la temperatura de torrefacción aplicada en los residuos aquí investigados superó los 300 °C, la hemicelulosa fue el componente más reactivo de la biomasa que sufrió la mayor degradación térmica, seguida de la celulosa. El incremento en el contenido de lignina se

atribuye a la disminución de las proporciones de otros constituyentes de la biomasa. Los resultados obtenidos están de acuerdo con investigaciones previas [41][100].

4.3.4. Poder calorífico superior

El poder calorífico superior del material vegetal aumentó tras la torrefacción como se puede observar en las Tablas 4.7 y 4.8. El tallo de algodón incrementó su poder calorífico superior de 16.88 MJ/kg a 22.21 MJ/kg y la poda de vid de 17.01 MJ/kg a 22.43 MJ/kg. Otras investigaciones han reportado la torrefacción de tallo de algodón a 290 °C, 60 min y atmósfera inerte, observando un aumento de 16.90 MJ/kg a 23.13 MJ/kg (incremento de 36.86%) [101] y de 18.31 MJ/kg a 25.43 MJ/kg (incremento de 38.89%) [91]. De acuerdo con los modelos matemáticos aquí propuestos, la torrefacción a 290 °C, 60 min y 6% de oxígeno generaría un incremento de 45.56% en el poder calorífico superior del tallo del algodón.

En podas de eucalipto se observó un incremento en el poder calorífico, el cual pasó de 17.33 MJ/kg a 22.19 MJ/kg. Pérez, *et al.*, reportó un aumento en el poder calorífico superior de podas de eucalipto de 18.7 MJ/kg a 20.7 MJ/kg, cuando la torrefacción se realizó a 265 °C, 22 min y atmósfera de nitrógeno [102]. Por otra parte, la paja de trigo sin tratamiento presentó el poder calorífico superior más bajo entre los residuos estudiados, su valor fue 14.86 MJ/kg. Después de la torrefacción la paja de trigo alcanzó un poder calorífico de 22.25 MJ/kg.

El poder calorífico superior alcanzado en los sólidos torrefactos fue menor al carbón sub-bituminoso usado como referencia, el cual presentó un poder calorífico de 24.62 MJ/kg. Sin embargo, el valor alcanzado por cada residuo después del proceso de torrefacción está por encima del límite inferior para carbonos sub-bituminosos de acuerdo con la norma ASTM D-388-12. Este incremento en el poder calorífico se puede atribuir a incrementos significativos en el carbono fijo, el carbono elemental y la lignina. Estos resultados están de acuerdo con otras investigaciones donde se evalúan diversos tipos de biomasa [26][11][87].

4.3.5. Molturabilidad

El HGI es la prueba de molienda más común para carbones y se ha convertido en uno de los índices de mayor importancia comercial para establecer especificaciones en contratos. Por lo tanto, es un indicador válido para hacer comparaciones entre biocombustibles sólidos y el carbón fósil [31].

Para calcular el grado HGI de las muestras se realizó una curva de calibración con cuatro carbones de diferentes grados HGI (32, 49, 66, 92). La curva de calibración se presenta en la Figura 4.10. Los resultados de molienda indican que las muestras de biomasa sin tratamiento tienen una alta resistencia a la trituración, lo cual se evidencia con un grado HGI menor a 32 y equivale a un mal comportamiento en la molienda.

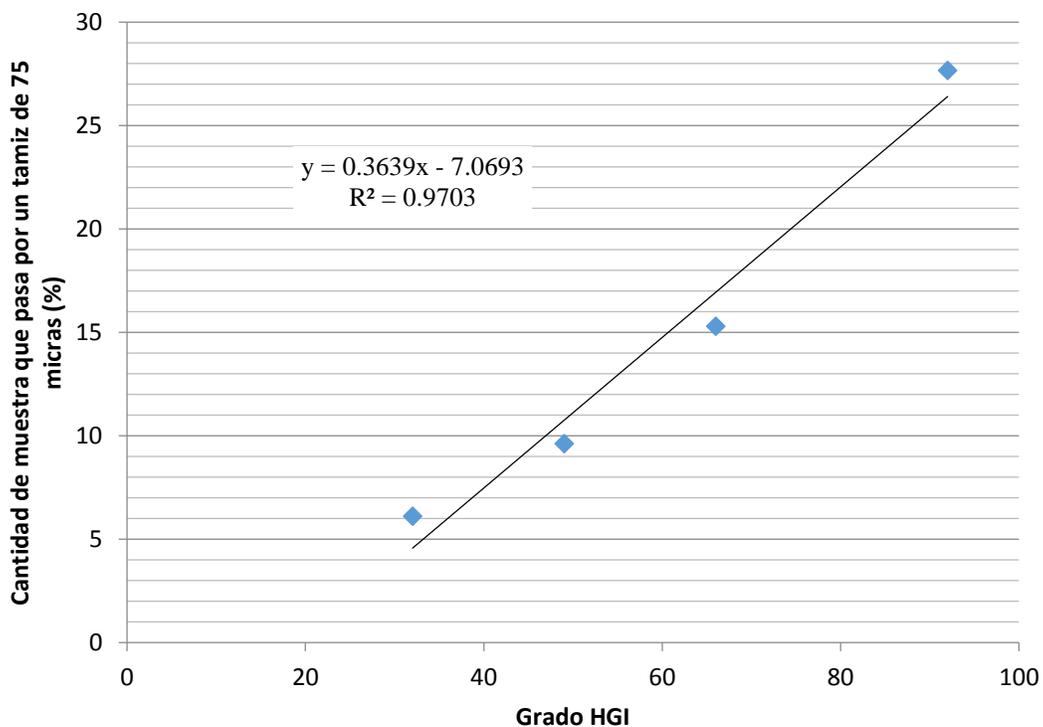


Figura 4.10. Curva de calibración para calcular el grado HGI

Tras el proceso de torrefacción bajo condiciones óptimas, el índice de molienda de las muestras aumentó, indicando un aumento de las propiedades de friabilidad de las muestras. En muestras torrefactas el índice HGI fue: 68.4 para tallo de algodón, 63.6 para podas de

vid, 66.3 para podas de eucalipto; 64.1 para paja de trigo y 70.5 para el carbón de referencia. Estos resultados surgieron que la torrefacción ha mejorado la capacidad, el rendimiento y los requisitos de energía para la molienda de dichos residuos. Resultados similares han sido divulgados sobre el HGI en eucalipto, maderas blandas y duras, donde el índice pasó de menos de 32 en muestras crudas, a 79.6, 63.3 y 69.2 en muestras torrefactas respectivamente, cuando la torrefacción se realizó a 290 °C y 30 min [103]. Este índice también se ha evaluado en torrefacción de Sause y Miscanthus a 290 °C y 60 min, reportando grados HGI de 51 y 79 respectivamente [31].

4.3.6. Distribución del tamaño de partícula

El efecto de la torrefacción en la distribución del tamaño de partícula se muestra en la Figura 4.11 y la Figura 4.12. En las muestras sin tratamiento, la molienda del tallo de algodón generó la menor cantidad de partículas gruesas (>1 mm). Sin embargo, la mayor cantidad de partículas finas (<0.18 mm) se generaron en la molienda de paja de trigo, con un porcentaje equivalente a 18.6%. Dada la distribución de partícula de cada uno de los residuos estudiados, se puede decir que, las podas de eucalipto y podas de vid, necesitan más tiempo de molienda para generar partículas finas.

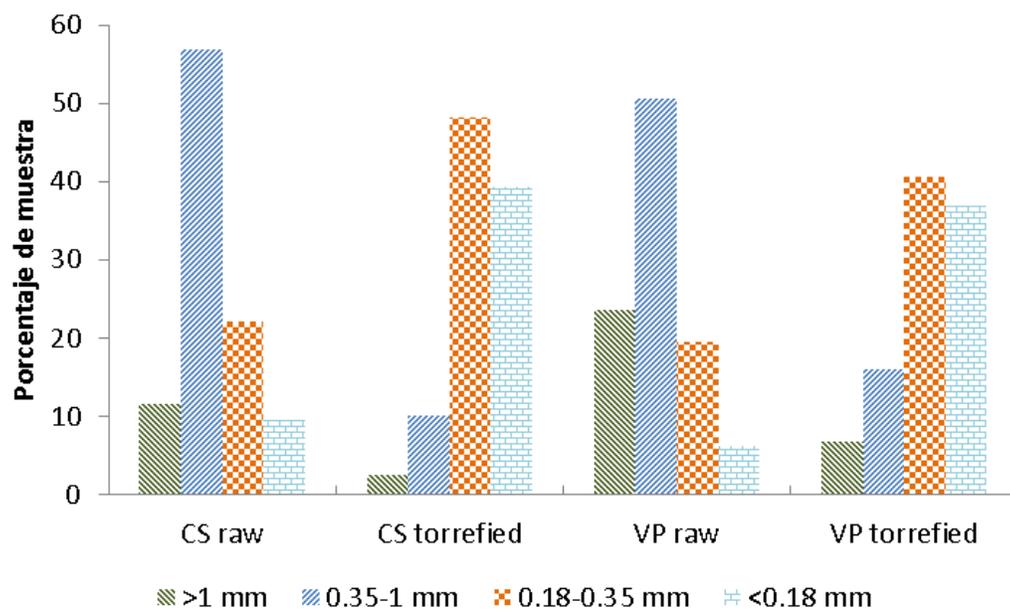


Figura 4.11. Distribución de partícula para tallo de algodón y podas de vid

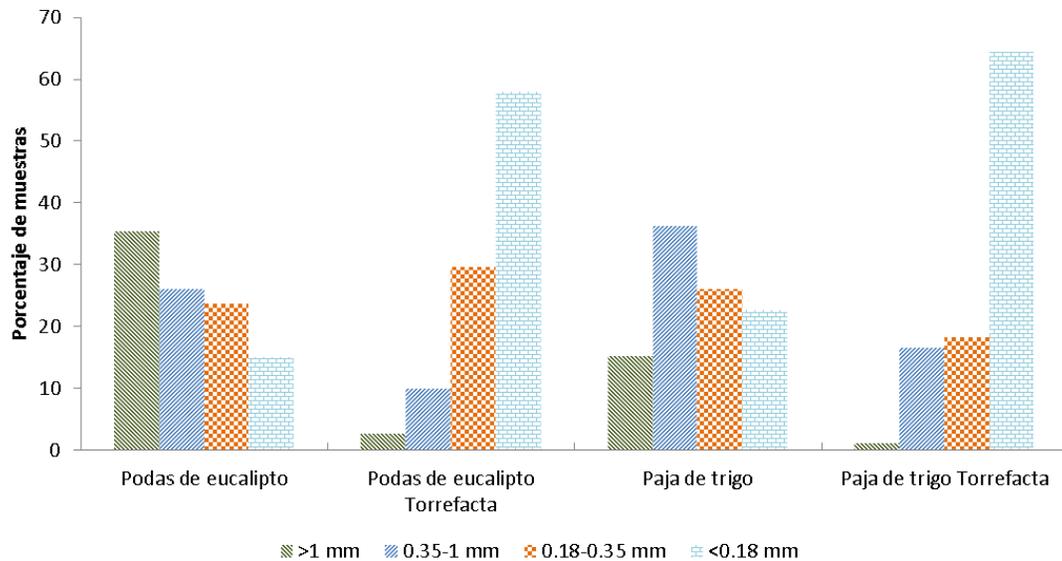


Figura 4.12. Distribución de partícula para podas de eucalipto y paja de trigo

La torrefacción tiene una influencia importante sobre el porcentaje de partícula que es retenida en los diferentes rangos de tamaños. La molienda y tamizado de las muestras sin tratamiento produjo un máximo de partículas retenidas en el rango 1.0-0.38 mm, equivalente al 56.78% para tallo de algodón, 50.57% para podas de vid y 36.22% para paja de trigo. En podas de eucalipto, el máximo de partículas se retuvo en rango >1 mm, equivalente a 35.41%. Después de la torrefacción, el máximo de partículas retenidas cambió a un rango de tamaño más pequeño, entre 0.38 - 0.18 mm, equivale a 48.16% para tallo de algodón y 40.52% para podas de vid. En el caso de paja de trigo y podas de eucalipto, el máximo de partículas se retuvieron en el rango más pequeño (>0.18 mm), con un porcentaje de 57.93% y 64.33%, respectivamente.

Una comparación entre la cantidad de partículas finas y gruesas que resultan de la molienda de muestras crudas y torrefactas, permite atribuir a la torrefacción el aumento de la cantidad de partículas retenidas en rangos de tamaño más pequeños. Por lo tanto, se han mejorado las características de tallo de algodón y de las podas de vid mediante la torrefacción, lo cual permite disminuir el consumo de energía en la molienda. Resultados similares se reportan en la distribución de partícula tras la torrefacción de pino, tallo de madera, corteza de tocón y paja de trigo [26][30][27][86].

4.3.7. Hidrofobicidad (reabsorción de humedad)

Durante el tiempo de inmersión en agua, el tallo de algodón absorbió el 86.4% de su peso, las podas de vid el 75.9%, las podas de eucalipto el 90.5% y la paja de trigo el 96.1%. Tras el proceso de torrefacción, la absorción de agua disminuyó drásticamente en ambos residuos. El tallo de algodón torrefacto absorbió 14.8%, las podas de vid el 9.2%, las podas de eucalipto el 7.4% y la paja de trigo el 19.7%. La alta absorción de agua en paja de trigo comparada con los otros residuos estudiados, se podría atribuir a la forma cilíndrica de este residuo, cuyo interior es hueco.

A partir de estos hallazgos, se demuestra que la torrefacción realizada bajo las condiciones óptimas encontradas en este trabajo, mejoran significativamente las propiedades físicas de la biomasa al aumentar su hidrofobicidad. Estos resultados están de acuerdo con otras investigaciones donde se evaluó la hidrofobicidad de varios residuos agrícolas [92][103], como el bagazo de caña, cuya absorción inicial fue 185.9% y tras su torrefacción a diferentes temperaturas (250, 270, 300 °C), se observó una disminución de la humedad absorbida (7.6, 3.7, 2.8%) a medida que aumentaba la temperatura de torrefacción [104]. Se ha confirmado que la torrefacción retarda la capacidad de la biomasa para reabsorber la humedad, debido a la eliminación de grupos funcionales que tienen la capacidad de formar enlaces de hidrógeno con el agua [53].

4.3.8. Análisis SEM

Entre las macromoléculas que conforman la pared celular de las plantas, la hemicelulosa es la responsable de mantener unidas las fibras de celulosa y la lignina, formando una matriz compleja conocida como lignocelulosa [105]. En análisis SEM, se realizó en muestras sin tratamiento y muestras torrefactas para dos residuos; tallo de algodón y podas de vid. Las imágenes SEM de la Figura 4.13a, muestra la organización estructural de las biomasas sin tratamiento. La torrefacción produjo cambios en la estructura de la biomasa, debido a la eliminación sustancial de la hemicelulosa y descomposición parcial de la celulosa. Estos cambios en la organización estructural se pueden apreciar en la Figura 4.13b, correspondientes a las muestras torrefactas. También, se puede ver que los parámetros de torrefacción provocaron un mayor deterioro en el tallo de algodón que en podas de vid. La

ruptura de las cadenas poliméricas y los cambios en la estructura de la pared celular, mejoran la capacidad de molienda y aumentan la cantidad de partículas que son retenidas en rango de tamaños más pequeños [105], como se observó en esta investigación.

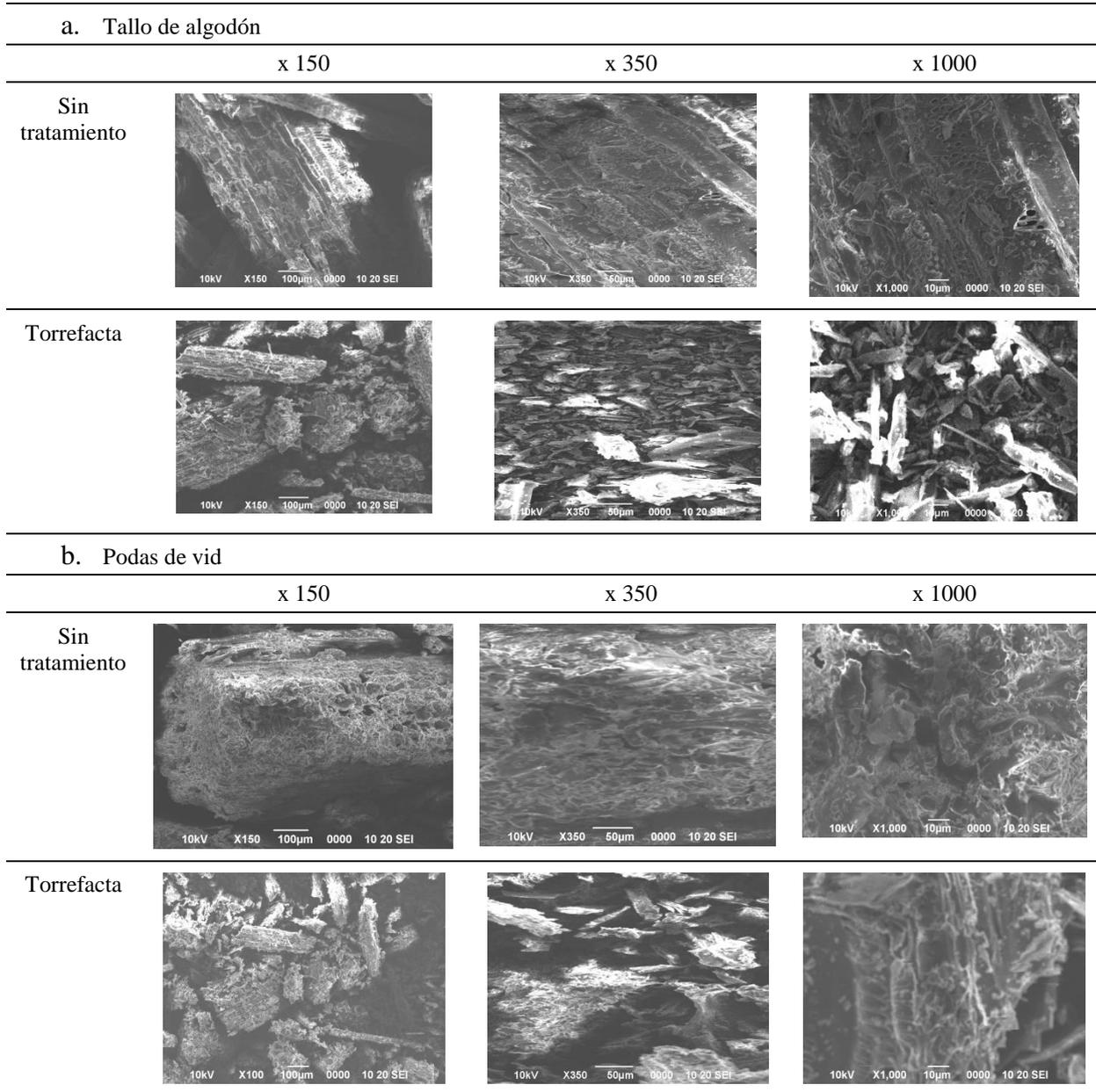


Figura 4.13. Imágenes SEM de biomasa residual, antes y después de la torrefacción

4.3.9. Estabilidad térmica

El perfil TGA de los residuos sin tratamiento se muestra en la Figura 4.14. El tallo de algodón y podas de vid mostró una primera descomposición térmica entre 50-130 °C, que produjo una reducción en el peso de las muestras equivalente a 3.9% en tallo de algodón y 5.8% en podas de vid. Esta reducción es atribuida a la evaporización del agua libre en la biomasa [106]. La descomposición térmica continuó de manera suave hasta alcanzar 250 °C, en este rango de temperatura se descomponen gran parte de los sustancias extractivas de la biomasa [45][107]. Luego, se observó una fuerte reducción de masa, alrededor de 30% entre 250-310 °C, lo cual representó la despolimerización y volatilización de la hemicelulosa [99][101]. La pérdida de masa continuó severamente dando lugar a la descomposición de la celulosa hasta alcanzar 350 °C en tallo de algodón y 370 °C en podas de vid, provocando una pérdida de masa equivalente a 55.2% y 55.9%, respectivamente. En cuanto a la lignina, otros autores reportan un amplio rango de temperaturas en la que ocurre su descomposición [108], sin embargo, su degradación es evidente cuando la temperatura supera 360 °C.

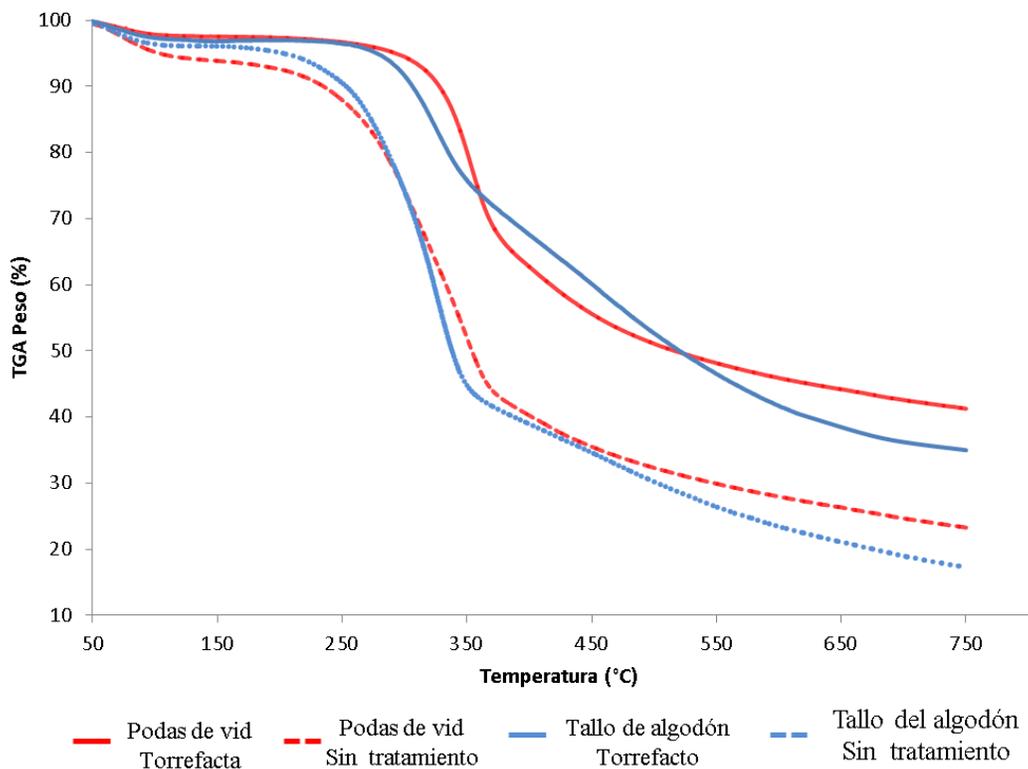


Figura 4.14. Perfiles TGA de muestras tratadas y sin tratamiento

El perfil TGA de los residuos torrefactos de tallo de algodón y podas de vid, mostraron cambios significativos respecto a los perfiles TGA de los residuos crudos, como se aprecia en la Figura 4.14. En las muestras torrefactas, la pérdida de peso atribuida a la humedad se observa entre 50-130 °C, alcanzó valores menores al 2% en ambos residuos. La descomposición térmica severa ocurre entre 280-350 °C en tallo de algodón y 300-370 °C en podas de vid, alcanzando un porcentaje de pérdida de peso equivalente a 24.1% y 30.8%, respectivamente. Esta descomposición se debe a la fracción de celulosa remanente en la biomasa después de la torrefacción. Tras alcanzar los 350 °C se observa la descomposición relativamente suave de la lignina hasta alcanzar 750 °C, donde se detuvo el calentamiento.

La comparación entre los perfiles TGA de las biomásas sin tratamiento y torrefactas, muestra que la fracción de masa remanente tras alcanzar 750 °C, es mucho mayor en biomásas torrefactas que en biomásas sin tratamiento. Este comportamiento ha sido explicado y atribuido a la disminución del contenido de volátiles, lo cual aumenta el tiempo que tarda la biomasa en quemarse completamente [109]. Por lo tanto, se puede concluir que las condiciones óptimas de torrefacción usadas en este trabajo aumentaron la estabilidad térmica y las características de combustión de la biomasa. Estos resultados están de acuerdo con investigaciones previas [106][107][108][109].

4.3.10. Análisis cinético

a. Cinética no-isotérmica

Los parámetros cinéticos que describen el comportamiento de las diferentes biomásas durante el proceso de torrefacción se obtuvieron en dos etapas, una etapa isotérmica y otra no-isotérmica. En la etapa no-isotérmica se utilizó la metodología propuesta por Ozawa [86], la cual ha sido utilizada ampliamente en diversas investigaciones [110][111]. Esta metodología permitió obtener una distribución de las energías de activación para un amplio espectro de conversión de material.

En la Tabla 4.9 se muestra la variación de la energía de activación y los factores pre-exponenciales calculados de acuerdo con el orden de reacción (cero, primero o segundo) y

en función del nivel de conversión, comprendido entre 10% a 50%. Los parámetros cinéticos de los proceso oxidativos de biomasa son usualmente comparados a un nivel de conversión del 50% [110]. En este nivel, el tallo de algodón obtuvo una energía de activación de 141.5 kJ/mol, la cual es superior a los valores reportados para tallo de algodón por Munir *et al.*, 113 kJ/mol [112], Sun *et al.*, 108 kJ/mol [113] y Jiménez *et al.*, [114] 119.90 kJ/mol. El valor de energía de activación del tallo de algodón estudiado en este trabajo, es muy cercano al valor reportado para bagazo de caña a 50% de conversión, con una energía de activación de 140 kJ/mol [111]. Otros autores como Kumar *et al.*, [115] y Sun *et al.*, [113] reportaron un rango entre 57–139 kJ/mol para otros residuos agrícolas.

Tabla 4.9. Parámetros cinéticos para la torrefacción de podas de vid y tallo de algodón

Cinética	Biomasa	Parámetro	n	Conversión						
				10	20	30	40	50		
No isotérmica	Tallo de algodón	Ea		30.90	39.96	62.7	102.87	141.53		
		A	0	4.88E4	3.16E5	6.26E7	7.64E11	5.46E15		
			1	4.88E5	1.58E6	2.08E8	1.91E12	1.09E16		
			2	4.88E6	7.91E6	6.69E8	4.78E12	2.18E16		
		R ²		0.9992	0.9885	0.9923	0.9968	0.9977		
	Podas de vid	Ea		45.97	80.57	140.85	252.89	373.08		
		A	0	4.12E6	1.13E10	1.67E16	5.02E27	5.64E39		
			1	4.12E7	5.66E10	5.58E6	1.25E28	1.12E40		
			2	4.12E8	2.83E11	1.86E17	3.13E28	2.25E40		
			R ²		0.9127	0.9786	0.9912	0.9997	0.9908	
Isotérmica	Tallo de algodón		Ea	58.96	A	3.12E4	R ²	0.9867	n	1
	Podas de vid		Ea	41.39	A	3.42E2	R ²	0.9992	n	1

En el caso de podas de vid, los valores de la energía de activación no pudieron ser respaldados por la literatura, dado que no se encontraron reportes al respecto. Sin embargo, a un nivel de conversión del 50% este material presentó una energía de activación de 373.08 kJ/mol y un factor pre-exponencial de 5.64E39 min⁻¹. Estos valores son similares a

los valores reportados para mimosa al 50% de conversión, el cual mostró una energía de activación de 370.46 kJ/mol y un factor pre-exponencial de $7.16E26 \text{ s}^{-1}$ [83].

En cuanto la cinética no-isotérmica para podas de eucalipto y paja de trigo, los resultados se presentan en la Tabla 4.10. Para podas de eucalipto se ha informado la energía de activación no-isotérmica bajo la metodología The Coats-Redfern's, dicha energía fue 113.6 kJ/mol y el factor pre-exponencial es $9.1E4 \text{ s}^{-1}$ [102]. En este trabajo se encontró la energía de activación para eucalipto es 125.05 kJ/mol y el factor pre-exponencial es $4.11E14 \text{ min}^{-1}$.

Para paja de trigo, la energía de activación a un nivel de conversión del 50% fue 96.29 kJ/mol y el factor pre-exponencial fue $6.75E10 \text{ min}^{-1}$. Otras investigaciones han reportado diferentes energías activación para la torrefacción no-isotérmica de paja de trigo, Simkovic *et al.*, reportó 111 kJ/mol [116], Shang *et al.*, informó 76.6 kJ/mol y un factor pre-exponencial de $3.48E4 \text{ s}^{-1}$ [117].

Tabla 4.10. Parámetros cinéticos para la torrefacción de podas eucalipto y paja de trigo

Cinética	Biomasa	Parámetro	n	Conversión				
				10	20	30	40	50
No isotérmica	Podas de eucalipto	Ea		40.62	68.55	83.19	104.30	125.04
		A	0	5.78E2	2.10E3	4.18E6	8.47E10	4.11E14
			1	5.78E3	3.65E4	1.50E6	2.73E10	1.56E15
			2	5.78E4	6.29E4	3.73E6	6.85E13	3.07E15
		R ²		0.9964	0.9870	0.9944	0.9916	0.9985
	Paja de trigo	Ea		35.87	48.60	72.37	85.74	96.29
		A	0	2.53E2	1.86E5	2.14E7	6.30E8	6.75E10
			1	2.53E3	4.99E5	5.16E7	2.04E9	1.23E11
			2	2.53E4	3.63E7	1.58E8	5.05E9	3.78E11
		R ²		0.9029	0.9804	0.9920	0.9984	0.9901
Isotérmica	Podas de eucalipto	Ea		80.74	1.86E4	0.9829	1	
	Paja de trigo	Ea		64.20	2.12E3	0.9991	1	

En general, se observó un aumento de la energía de activación a medida que se alcanzaban niveles de conversión más altos. Este comportamiento se puede atribuir a la ignición y oxidación de los residuos de carbón [118], influenciado por la transferencia de calor o masa a temperaturas más altas [83].

b. Cinética isotérmica

En la cinética de torrefacción isotérmica, la energía de activación y los factores pre-exponenciales fueron menores a los obtenidos en la cinética no isotérmica, lo cual está de acuerdo con otras investigaciones [85][119]. El tallo de algodón presentó una energía de activación de 58.96 kJ/mol y un factor pre-exponencial de $3.12E4 \text{ min}^{-1}$. Mientras, que las podas de vid presentaron una energía de activación de 41.39 kJ/mol y un factor pre-exponencial de $3.42E2 \text{ min}^{-1}$. Estos valores no pudieron ser comparados con la literatura, dado que no se encontraron reportes de energía de activación, de la torrefacción de dichos residuos en la etapa isotérmica. Sin embargo, estos valores son cercanos a los reportados para torrefacción isotérmica de la biomasa *S. obliquus*, con una energía de activación de 57.52 kJ/mol y un factor pre-exponencial de $3.03E3 \text{ min}^{-1}$ [85]. Otros investigadores han estudiado la cinética de la pirólisis de aceite de Fosterton mezclado con arena del embalse, y encontraron que la energía de activación en la cinética no-isotérmica fue 258 kJ/mol y en la cinética isotérmica fue 127 kJ/mol [120].

La energía de activación isotérmica de la paja de trigo fue 64.20 kJ/mol y el factor pre-exponencial fue $2.12E3 \text{ min}^{-1}$. Investigaciones previas han informado la energía de activación de paja de trigo, con un valor equivalente a 71.0 kJ/mol y factor pre-exponencial $4.43E3 \text{ s}^{-1}$ [117]. Los valores encontrados están cerca del valor de energía de activación informado por Zhang *et al.*, 70.52 kJ/mol [121]. En podas de eucalipto, la energía de activación isotérmica es mayor comparada con paja trigo. Este valor no puede ser contrastado con la literatura, dado que los informes científicos encontrados reportan su mayoría la energía de activación no-isotérmica del eucalipto.

4.4. COMBUSTIBLES SÓLIDOS A PARTIR DE BIOMASA RESIDUAL

Las características fisicoquímicas de un residuo vegetal pueden variar de una región a otra. Por tanto, las propiedades combustibles de la biomasa son sensibles a factores como el tipo de suelo, condiciones ambientales y climáticas. Cuando se tienen diferentes tipos de biomasa, las diferencias entre sus características fisicoquímicas son aún mayores. Estas diferencias entre las propiedades se pueden evidenciar en las Tablas 4.7 y Tabla 4.8. En dichas tablas también se puede apreciar cómo las condiciones óptimas de torrefacción, permitieron disminuir sustancialmente dichas diferencias.

Entre las propiedades más sobresalientes y relevantes en un combustible sólido se tiene el poder calorífico superior, el cual después de la torrefacción alcanzó un valor uniforme para los cuatro residuos estudiados, con un valor promedio de 22.25 MJ/kg. Otra propiedad es la relación atómica O/C, la cual después de la torrefacción se mantuvo en un valor muy cercano a 0.6. Mientras que la relación atómica H/C se mantuvo alrededor de 0.07. La reducción en el contenido de oxígeno, el incremento en el contenido de carbono fijo y la disminución en el contenido de volátiles, convierten a los residuos vegetales en combustibles sólidos con valor energético comparable con el carbón sub-bituminoso C [122].

Como se muestra en la Figura 4.15, la torrefacción permitió en primera instancia, la maximización de las propiedades combustibles de las podas de vid, tallo de algodón, podas de eucalipto y paja de trigo. Además, la torrefacción permitió homogeneizar o estandarizar las propiedades dichas biomasa. Esta disminución de la heterogeneidad de la biomasa facilitará su aprovechamiento en procesos como gasificación, pirólisis y co-combustión.

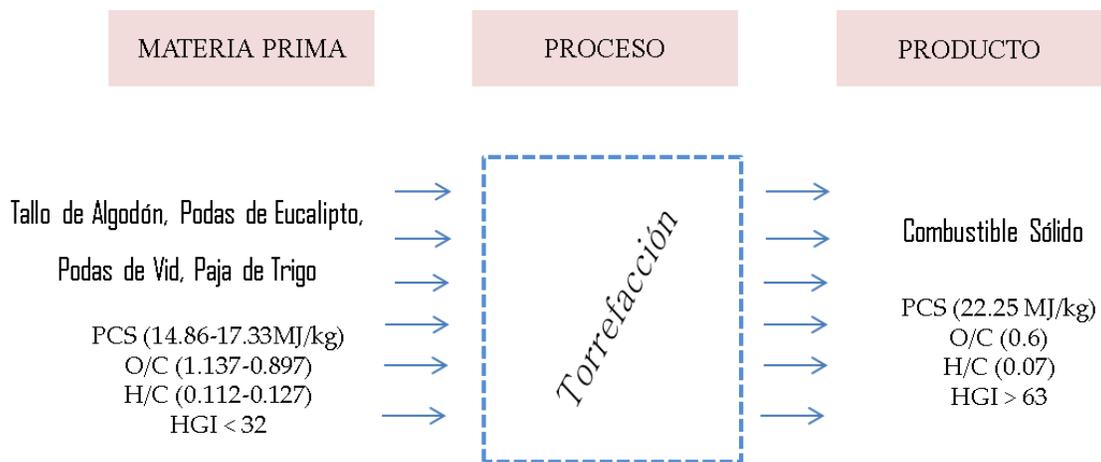
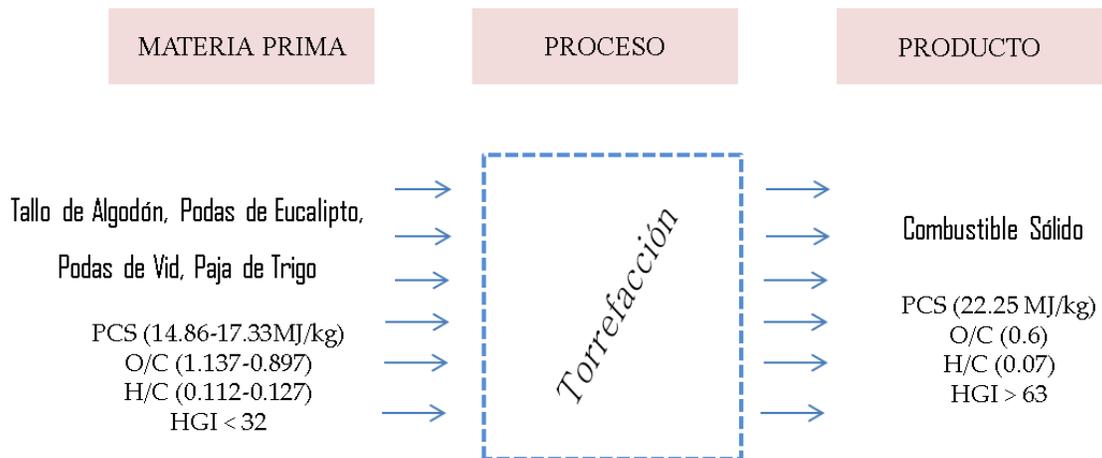


Tabla 4.11. Obtención de combustible sólido a partir de diferentes biomásas

CONCLUSIONES



A partir de los resultados obtenidos y descritos en la Memoria de esta Tesis doctoral se ha llegado a las siguientes conclusiones:

1. Las propiedades fisicoquímicas de los residuos vegetales estudiados fueron muy variadas. El valor del poder calorífico superior osciló entre 14.86 a 17.3 MJ/kg. La paja de trigo presentó el poder calorífico más pequeño, sin embargo, es el residuo de mayor abundancia en la región. La biomasa sin tratamiento presentó un contenido de carbono fijo menor a 24% y material volátil mayor a 70%. La suma de los contenidos de hemicelulosa y las sustancias extraíbles varió entre 28.91 y 39.03%. Se evidenció el carácter higroscópico y mal comportamiento en la molienda de la biomasa sin tratamiento.
2. Los modelos matemáticos que relacionan los parámetros de torrefacción con los indicadores de rendimientos, presentaron altos coeficientes de regresión comparados con investigaciones similares.
3. El orden de los factores con mayor influencia en los rendimientos de torrefacción fueron la temperatura > atmósfera de reacción > tiempo de residencia. Tradicionalmente, los procesos de torrefacción han evaluado el efecto de la temperatura y el tiempo, usando atmósfera de nitrógeno. En esta investigación se encontró que modificar la atmósfera de reacción permite reducir la temperatura y el tiempo de tiempo residencia, lo cual hace que el proceso sea más económico y competitivo.
4. Las condiciones óptimas de torrefacción para el tallo de algodón fueron 6% O₂, 257.8 °C y 60 min; para podas de vid son 0% O₂, 275 °C y 20 min; para eucalipto fueron 6% O₂, 271.9 °C y 60 min; para paja de trigo fueron 6% O₂, 285.6 °C y 20 min.
5. Bajo las condiciones óptimas el tallo de algodón presentó un porcentaje de mejora de 31.7%, un rendimiento energético 68.5% y un rendimiento másico de 52.0%. En podas de vid, el porcentaje de mejora fue 31.9%, el rendimiento energético fue 72.9% y el rendimiento másico fue 55.3%. En podas de eucalipto, las condiciones

óptimas de torrefacción produjeron un incremento en el porcentaje de mejora de 28.24%, un rendimiento energético de 73.47% y un rendimiento másico de 57.25%. En paja de trigo, el porcentaje de mejora fue 39.97%, el rendimiento energético fue 62.03% y el rendimiento másico fue 44.32%.

6. Después de la torrefacción, las características fisicoquímicas en el producto torrefacto fueron más homogéneas y se logró maximizar las propiedades combustibles en las biomásas estudiadas. El poder calorífico superior alcanzó un valor promedio de 22.25 MJ/kg, las relaciones atómicas O/C y H/C se redujeron en promedio a 0.6 y 0.07, respectivamente. Se produjo una disminución sustancial del contenido de oxígeno, que vino acompañada de importantes incrementos en el contenido de carbono elemental y carbono fijo. También, se logró la descomposición y consecuente eliminación de la hemicelulosa, la cual incrementó el contenido de lignina.
7. La torrefacción permitió obtener un combustible sólido con características fisicoquímicas y propiedades energéticas similares. El valor energético del biocarbón obtenido es comparable con el carbón sub-bituminoso C.
8. El estudio de las propiedades cinéticas de algunos de los residuos investigados en este trabajo son completamente nuevos. La energía de activación para la cinética no-isotérmica y cinética isotérmica, fueron respectivamente: 141.53 kJ/mol y 58.96 kJ/mol para tallo algodón; 373.08 kJ/mol y 41.39 kJ/mol para podas de vid; 125.04 y 80.74 kJ/mol para podas de eucalipto; 96.29 y 64.20 para paja de trigo.
9. La torrefacción logró cambiar el carácter higroscópico por hidrófobo, además mejora de manera muy contundente los requisitos de energía en molienda, dado que el índice de HGI pasó de menor a 32 a mayor de 63.
10. Finalmente, se puede concluir que se cumplieron satisfactoriamente los objetivos de esta investigación y la hipótesis resultó verdadera.

REFERENCIAS



Universo Abierto

- [1] Nhuchhen, D. R., & Salam, P. A. (2012). Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. *Fuel*, 99, 55-63.
- [2] Energy Information Administration. International Energy Outlook 2010. National Energy Information Center, US Energy Information Administration, Washington, DC, <http://www.eia.gov/oiaf/ieo/pdf/0484%282010%29.pdf> [retrieved 26.09.14].
- [3] SIAP. (2013). Cierre de la producción agrícola por estado. Servicio de Información Alimentaria y Pesquera. Obtenido en: <http://www.siap.gob.mx>
- [4] SAGARPA. Secretaria de Agricultura, Ganadería Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación. Planeación Agrícola Nacional 2017-2030. (2017). URL <http://www.sagarpa.mx>
- [5] García, C. Montero, G. Coronado, M. Campbell, H. Valorización energética de los residuos provenientes de los recursos forestales. II simposio Iberoamericano de ingeniería de residuos, Barranquilla, 24 y 25 de septiembre de 2009.
- [6] Gucho, E., Shahzad, K., Bramer, E., Akhtar, N., & Brem, G. (2015). Experimental study on dry torrefaction of beech wood and miscanthus. *Energies*, 8(5), 3903-3923.
- [7] Prins, M. J., Ptasinski, K. J., & Janssen, F. J. (2006). More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy*, 31(15), 3458-3470.
- [8] Strandberg, M., Olofsson, I., Pommer, L., Wiklund-Lindström, S., Åberg, K., & Nordin, A. (2015). Effects of temperature and residence time on continuous torrefaction of spruce wood. *Fuel Processing Technology*, 134, 387-398.
- [9] Atienza-Martínez, M., Rubio, I., Fonts, I., Ceamanos, J., & Gea, G. (2017). Effect of torrefaction on the catalytic post-treatment of sewage sludge pyrolysis vapors using γ - Al_2O_3 . *Chemical Engineering Journal*, 308, 264-274.

- [10] Chen, W. H., Zhuang, Y. Q., Liu, S. H., Juang, T. T., & Tsai, C. M. (2016). Product characteristics from the torrefaction of oil palm fiber pellets in inert and oxidative atmospheres. *Bioresource technology*, 199, 367-374.
- [11] Zhang, C., Ho, S. H., Chen, W. H., Xie, Y., Liu, Z., & Chang, J. S. (2018). Torrefaction performance and energy usage of biomass wastes and their correlations with torrefaction severity index. *Applied energy*, 220, 598-604.
- [12] Bridgeman, T. G., Jones, J. M., Shield, I., & Williams, P. T. (2008). Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel*, 87(6), 844-856.
- [13] Shang, L., Ahrenfeldt, J., Holm, J. K., Sanadi, A. R., Barsberg, S., Thomsen, T., ... & Henriksen, U. B. (2012). Changes of chemical and mechanical behavior of torrefied wheat straw. *Biomass and Bioenergy*, 40, 63-70.
- [14] Renewables 2014 Global Status Report. REN21; 2018. <http://www.ren21.net>, Accessed 28th March 2019
- [15] Red mexicana de bioenergía, LA BIOENERGÍA EN MÉXICO Situación actual y perspectivas <http://rembio.org.mx/wp-content/uploads/2014/12/CT4.pdf>
- [16] Secretaria de energía (SENER). Balance Nacional de Energía 2016, Dirección General de Planeación e Información Energéticas. <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=IE14C01>
- [17] Montero, G., Coronado, M. A., Torres, R., Jaramillo, B. E., García, C., Stoytcheva, M. & Valenzuela, E. (2016). Higher heating value determination of wheat straw from Baja California, Mexico. *Energy*, 109, 612-619.
- [18] Gemtos, T. A., & Tsiricoglou, T. (1999). Harvesting of cotton residue for energy production. *Biomass and Bioenergy*, 16(1), 51-59.

- [19] INIFAP. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. Estudio estadístico-documental sobre variedades, grupos y calidad de trigo del Valle de Mexicali, 2008.
- [20] Di Blasi, C., Tanzi, V., & Lanzetta, M. (1997). A study on the production of agricultural residues in Italy. *Biomass and Bioenergy*, 12(5), 321-331.
- [21] Eduardo Peña, Eduardo Acuña. Residuos de la cosecha forestal: aprovechamiento. pp 156-168.
- [22] Coronado M.O., Montero G., García C., Pérez A., Pérez L.J. (2012). Emisiones de las quemadas de paja de trigo en el valle de Mexicali, 1987-2010. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 28(1), 117-124.
- [23] Bach QV, Skreiberg Ø. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: a review and comparison with dry torrefaction. *Renew Sust Energ Rev* 2016; 54:665–77.
- [24] Van der Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. A., & Ptasinski, K. J. (2011). Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and bioenergy*, 35(9), 3748-3762.
- [25] Sadaka, S., & Negi, S. (2009). Improvements of biomass physical and thermochemical characteristics via torrefaction process. *Environmental Progress & Sustainable Energy: An Official Publication of the American Institute of Chemical Engineers*, 28(3), 427-434.
- [26] Wang, L., Barta-Rajnai, E., Skreiberg, Ø., Khalil, R., Czégény, Z., Jakab, E., ... & Grønli, M. (2018). Effect of torrefaction on physiochemical characteristics and grindability of stem wood, stump and bark. *Applied Energy*, 227, 137-148.
- [27] Phanphanich, M., & Mani, S. (2011). Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass. *Bioresource technology*, 102(2), 1246-1253.

- [28] Couhert, C., Salvador, S., & Commandre, J. M. (2009). Impact of torrefaction on syngas production from wood. *Fuel*, 88(11), 2286-2290.
- [29] Mišljenović, N., Bach, Q. V., Tran, K. Q., Salas-Bringas, C., & Skreiberg, Ø. (2014). Torrefaction influence on pelletability and pellet quality of Norwegian forest residues. *Energy & Fuels*, 28(4), 2554-2561.
- [30] Chen, D., Zheng, Z., Fu, K., Zeng, Z., Wang, J., & Lu, M. (2015). Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products. *Fuel*, 159, 27-32.
- [31] Bridgeman, T. G., Jones, J. M., Williams, A., & Waldron, D. J. (2010). An investigation of the grindability of two torrefied energy crops. *Fuel*, 89(12), 3911-3918.
- [32] Basu, P., Sadhukhan, A. K., Gupta, P., Rao, S., Dhungana, A., & Acharya, B. (2014). An experimental and theoretical investigation on torrefaction of a large wet wood particle. *Bioresource technology*, 159, 215-222.
- [33] Nakagame, S., Chandra, R.P., Kadla, J.F., Saddler, J.N., 2004. Enhancing the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass by increasing the carboxylic acid content of the associated lignin. *Biotechnol. Bioeng.* 108, 538–548.
- [34] Wang, X., Hoekman, S. K., Han, Y., Chow, J. C., Watson, J. G., Wu, X., ... & Schuetzle, R. (2019). Potential emission reductions by converting agricultural residue biomass to synthetic fuels for vehicles and domestic cooking in China. *Particuology*.
- [35] Basu, P. (2013). *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory*. Academic Press. Pp. 47-86.
- [36] Ramos, Sergio; Martinez, Juan Daniel; Pérez, Juan F. Torrefaction of patula pine under air conditions: A chemical and structural characterization. *Industrial Crops and Products*, 2018, vol. 118, p. 302-310.

- [37] Chen, Wei-Hsin, *et al.* Non-oxidative and oxidative torrefaction characterization and SEM observations of fibrous and ligneous biomass. *Applied energy*, 2014, vol. 114, p. 104-113.
- [38] XU, Xiwei, *et al.* Influence of biomass pretreatment on upgrading of bio-oil: comparison of dry and hydrothermal torrefaction. *Bioresource technology*, 2018, vol. 262, p. 261-270.
- [39] Zhang, Deli, *et al.* Effect of pretreatment on chemical characteristic and thermal degradation behavior of corn stalk digestate: Comparison of dry and wet torrefaction. *Bioresource technology*, 2019, vol. 275, p. 239-246.
- [40] ACHARYA, Bimal; DUTTA, Animesh; MINARET, Jamie. Review on comparative study of dry and wet torrefaction. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2015, vol. 12, p. 26-37.
- [41] LI, Shu-Xian, *et al.* Torrefaction of corncob to produce charcoal under nitrogen and carbon dioxide atmospheres. *Bioresource technology*, 2018, vol. 249, p. 348-353.
- [42] Bergman, P.C.A. (2005b). Development of torrefaction for biomass co-firing in existing coalfired power stations, ECN report, ECN-C—05-013, Petten.
- [43] Schorr, C.; Muinonen, M.; Nurminen, F. (2012). Torrefaction of Biomass. Miktech, Mikkeli. Disponible en: <http://www.miktech.fi/getfile.php?file=161>
- [44] Tumuluru, J.S., Sokhansanj, S., Hess, J.R., Wright, C.J., Beardman, R.D., 2011a. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Ind. Biotechnol.* 7 (5), 384-491.
- [45] Wilk, M., Magdziarz, A., Kalemba, I., 2015. Characterisation of renewable fuels torrefaction process with different instrumental techniques. *Energy* 87, 259–269.

- [46] Nogués, F. S., García-Galindo, D., & Rezeau, A. (2010). *Energía de la Biomasa (volumen I)*. Universidad de Zaragoza. No 173. 125-180.
- [47] Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619-1640.
- [48] Castells, X. E. (2012). *Tratamiento y valorización energética de residuos*. Ediciones Díaz de Santos S.A. 119-134. ISBN 978-84-7978-694-6.
- [49] Bayer, J. F. P. (2009). *Gasificación de biomasa. Estudios teórico-experimentales en lecho fijo equicorriente*. Editorial Universidad de Antioquia. ISBN 978-958-714-263-1.
- [50] Martínez Lozano, S. (2009). *Evaluación de la biomasa como recurso energético renovable en Cataluña*. Universidad de Girona. ISBN 978-84-692-5161-4.
- [51] Douglas, M. (2002). *Diseño y análisis de experimentos*. Limusa Wiley, Segunda Edición, México.
- [52] Mamvura, T. A., Pahla, G., & Muzenda, E. (2018). Torrefaction of waste biomass for application in energy production in South Africa. *South African Journal of Chemical Engineering*, 25, 1-12.
- [53] Ohm, T. I., Chae, J. S., Kim, J. K., & Oh, S. C. (2015). Study on the characteristics of biomass for co-combustion in coal power plant. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 17(2), 249-257.
- [54] Correia, R., Gonçalves, M., Nobre, C., & Mendes, B. (2017). Impact of torrefaction and low-temperature carbonization on the properties of biomass wastes from *Arundo donax* L. and *Phoenix canariensis*. *Bioresource technology*, 223, 210-218.
- [55] Lee, S. M., & Lee, J. W. (2014). Optimization of biomass torrefaction conditions by the gain and loss method and regression model analysis. *Bioresource technology*, 172, 438-443.

- [56] Arias, B., Pevida, C., Feroso, J., Plaza, M. G., Rubiera, F., & Pis, J. J. (2008). Influence of torrefaction on the grindability and reactivity of woody biomass. *Fuel Processing Technology*, 89(2), 169-175.
- [57] Agarwal, A. K., Pandey, A., Gupta, A. K., Aggarwal, S. K., & Kushari, A. (Eds.). (2014). *Novel combustion concepts for sustainable energy development*. Springer India.
- [58] Wilén, C., Jukola, P., Järvinen, T., Sipilä, K., Verhoeff, F., & Kiel, J. (2013). *Wood torrefaction: pilot tests and utilisation prospects*. VTT.
- [59] Álvarez, A., Nogueiro, D., Pizarro, C., Matos, M., & Bueno, J. L. (2018). Non-oxidative torrefaction of biomass to enhance its fuel properties. *Energy*, 158, 1-8.
- [60] ASTM 870-82. (2013). *Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels. Volume: 05.06*. West Conshohocken, USA: ASTM International.
- [61] ASTM E871-82. (2006). *Standard test method for moisture analysis of particulate wood fuels*. West Conshohocken, USA: ASTM International.
- [62] ASTM E872-82. (2006). *Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels*. West Conshohocken, USA: ASTM International.
- [68] ASTM E830-87. (2004). *Standard test method for ash in the analysis sample of refuse derived fuel*. West Conshohocken, USA: ASTM International.
- [69] ASTM E777-08. (2008). *Standard test method for carbon and hydrogen in the analysis sample of refuse derived fuel*. West Conshohocken, USA: ASTM International.
- [70] ASTM E778-08. (2008). *Standard test methods for nitrogen in the analysis sample of refuse derived fuel*. West Conshohocken, USA: ASTM International.

- [71] ASTM E775-87. (2008). Standard test methods for total sulfur in the analysis sample of refuse derived fuel. West Conshohocken, USA: ASTM International.
- [72] TAPPI 264 cm-07. (2007). Preparation of wood for chemical analysis.
- [73] TAPPI T 207 cm – 99. (1999). Water solubility of wood and pulp.
- [74] ASTM D1106-96. (2007). Standard test method for acid-insoluble lignin in wood. West Conshohocken, USA: ASTM International.
- [75] ASTM D1104-56. (1978). Method of Test for Holocellulose in Wood (Withdrawn 1985). USA: ASTM International.
- [76] ASTM D1103-60. (1977). Method of test for alpha-cellulose in wood (withdrawn 1985). West Conshohocken, USA: ASTM International.
- [78] ASTM E711-87. (2004). Standard test method for gross calorific value of refuse derived fuel by the bomb calorimeter. West Conshohocken, USA: ASTM International.
- [79] Ibrahim RHH, Darvell LI, Jones JM, Williams A (2013) Physicochemical characterization of torrefied biomass. *J Anal Appl Pyrolysis* 103:21–30
- [80] Pimchuai A, Dutta A, Basu P (2010) Torrefaction of agricultural residues to enhance combustible properties. *Energy Fuels* 24:4638–4645
- [81] Na, B. I., Ahn, B. J., & Lee, J. W. (2015). Changes in chemical and physical properties of yellow poplar (*Liriodendron tulipifera*) during torrefaction. *Wood science and technology*, 49(2), 257-272.
- [82] Lu, K. M., Lee, W. J., Chen, W. H., & Lin, T. C. (2013). Thermogravimetric analysis and kinetics of co-pyrolysis of raw/torrefied wood and coal blends. *Applied energy*, 105, 57-65.

- [83] Wongsiriamnuay, T., & Tippayawong, N. (2010). Non-isothermal pyrolysis characteristics of giant sensitive plants using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, 101(14), 5638-5644.
- [84] Chen, W.H., Kuo, P.C., 2011. Isothermal torrefaction kinetics of hemicellulose, cellulose, lignin and xylan using thermogravimetric analysis. *Energy* 36, 6451– 6460.
- [85] Chen, W. H., Wu, Z. Y., & Chang, J. S. (2014). Isothermal and non-isothermal torrefaction characteristics and kinetics of microalga *Scenedesmus obliquus* CNW-N. *Bioresource technology*, 155, 245-251.
- [86] Kim, Y. H., Na, B. I., Ahn, B. J., Lee, H. W., & Lee, J. W. (2015). Optimal condition of torrefaction for high energy density solid fuel of fast growing tree species. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(8), 1547-1553.
- [87] Ho, S. H., Zhang, C., Chen, W. H., Shen, Y., & Chang, J. S. (2018). Characterization of biomass waste torrefaction under conventional and microwave heating. *Bioresource technology*, 264, 7-16.
- [88] Medic, D., Darr, M., Potter, B., & Shah, A. (2010). Effect of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading. In 2010 Pittsburgh, Pennsylvania, June 20- June 23, 2010 (p. 1). American Society of Agricultural and Biological Engineers.
- [89] da Silva, C. M. S., Vital, B. R., Angélica de Cássia, O. C., Costa, E. V., de Magalhães, M. A., & Trugilho, P. F. (2017). Structural and compositional changes in eucalyptus wood chips subjected to dry torrefaction. *Industrial crops and products*, 109, 598-602.
- [90] Azócar, L., Hermosilla, N., Gay, A., Rocha, S., Díaz, J., & Jara, P. (2019). Brown pellet production using wheat straw from southern cities in Chile. *Fuel*, 237, 823-832.
- [91] Chen, Y., Yang, H., Yang, Q., Hao, H., Zhu, B., & Chen, H. (2014). Torrefaction of agriculture straws and its application on biomass pyrolysis poly-generation. *Bioresource technology*, 156, 70-77.

- [92] Satpathy, S. K., Tabil, L. G., Meda, V., Naik, S. N., & Prasad, R. (2014). Torrefaction of wheat and barley straw after microwave heating. *Fuel*, 124, 269-278.
- [93] Cardona, S., Gallego, L. J., Valencia, V., Martínez, E., & Rios, L. A. (2019). Torrefaction of eucalyptus-tree residues: A new method for energy and mass balances of the process with the best torrefaction conditions. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 31, 17-24.
- [94] Bai, X., Wang, G., Sun, Y., Yu, Y., Liu, J., Wang, D., & Wang, Z. (2018). Effects of combined pretreatment with rod-milled and torrefaction on physicochemical and fuel characteristics of wheat straw. *Bioresource technology*, 267, 38-45.
- [95] Rodrigues, A., Loureiro, L., & Nunes, L. J. R. (2018). Torrefaction of woody biomasses from poplar SRC and Portuguese roundwood: Properties of torrefied products. *Biomass and Bioenergy*, 108, 55-65.
- [96] Chen, W. H., Kuo, P. C., Liu, S. H., & Wu, W. (2014). Thermal characterization of oil palm fiber and eucalyptus in torrefaction. *Energy*, 71, 40-48.
- [97] Granados, D. A., Velásquez, H. I., & Chejne, F. (2014). Energetic and exergetic evaluation of residual biomass in a torrefaction process. *Energy*, 74, 181-189.
- [98] Bergman, P. C., Boersma, A. R., Zwart, R. W. R., & Kiel, J. H. A. (2005). Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations. Energy Centre of Netherlands, Report No. ECN-C-05-013.
- [99] Fisher, T., Hajaligol, M., Waymack, B., & Kellogg, D. (2002). Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 62(2), 331-349.

- [100] Zhang, S., Dong, Q., Zhang, L., & Xiong, Y. (2016). Effects of water washing and torrefaction on the pyrolysis behavior and kinetics of rice husk through TGA and Py-GC/MS. *Bioresource technology*, 199, 352-361.
- [101] Nam, H., & Capareda, S. (2015). Experimental investigation of torrefaction of two agricultural wastes of different composition using RSM (response surface methodology). *Energy*, 91, 507-516.
- [102] Arteaga-Pérez, L. E., Grandón, H., Flores, M., Segura, C., & Kelley, S. S. (2017). Steam torrefaction of *Eucalyptus globulus* for producing black pellets: A pilot-scale experience. *Bioresource technology*, 238, 194-204.
- [103] Ibrahim, R. H., Darvell, L. I., Jones, J. M., & Williams, A. (2013). Physicochemical characterisation of torrefied biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, 21-30.
- [104] Pimchuai, A., Dutta, A., & Basu, P. (2010). Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties. *Energy & Fuels*, 24(9), 4638-4645.
- [105] Chen, W. H., Peng, J., & Bi, X. T. (2015). A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 44, 847-866.
- [106] Tan, I. A. W., Shafee, N. M., Abdullah, M. O., & Lim, L. L. P. (2017). Synthesis and characterization of biocoal from *Cymbopogon citrates* residue using microwave-induced torrefaction. *Environmental Technology & Innovation*, 8, 431-440.
- [107] Manals-Cutiño, E., Penedo-Medina, M., & Giralt-Ortega, G. (2011). Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. *Tecnología Química*, 31(2), 180-190.
- [108] Benavente, V., & Fullana, A. (2015). Torrefaction of olive mill waste. *Biomass and bioenergy*, 73, 186-194.

- [109] Nhuchhen, D. R., Basu, P., & Acharya, B. (2014). A comprehensive review on biomass torrefaction. *International Journal of Renewable Energy & Biofuels*, 2014, 1-56.
- [110] Granados, D. A., Ruiz, R. A., Vega, L. Y., & Chejne, F. (2017). Study of reactivity reduction in sugarcane bagasse as consequence of a torrefaction process. *Energy*, 139, 818-827.
- [111] Bianchi, O., Oliveira, R. V. B., Fiorio, R., Martins, J. D. N., Zattera, A. J., & Canto, L. B. (2008). Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami–Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements. *Polymer Testing*, 27(6), 722-729.
- [112] Munir, S., Daood, S. S., Nimmo, W., Cunliffe, A. M., & Gibbs, B. M. (2009). Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology*, 100(3), 1413-1418.
- [113] Sun, Z., Shen, J., Jin, B., & Wei, L. (2010). Combustion characteristics of cotton stalk in FBC. *Biomass and Bioenergy*, 34(5), 761-770.
- [114] Jiménez, L., Bonilla, J. L., & Ferrer, J. L. (1991). Exploitation of agricultural residues as a possible fuel source. *Fuel*, 70(2), 223-226.
- [115] Kumar, A., Wang, L., Dzenis, Y. A., Jones, D. D., & Hanna, M. A. (2008). Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock. *Biomass and Bioenergy*, 32(5), 460-467.
- [116] I. Simkovic, K. Csomorova Thermogravimetric analysis of agricultural residues: oxygen effect and environmental impact *Journal of Applied Polymer Science*, 100 (2006), pp. 1318-1322

- [117] Shang, L., Ahrenfeldt, J., Holm, J. K., Barsberg, S., Zhang, R. Z., Luo, Y. H., ... & Henriksen, U. B. (2013). Intrinsic kinetics and devolatilization of wheat straw during torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 100, 145-152.
- [118] Wongsiriamnuay, T., & Tippayawong, N. (2010). Thermogravimetric analysis of giant sensitive plants under air atmosphere. *Bioresource Technology*, 101(23), 9314-9320.
- [119] Di Blasi, C., & Lanzetta, M. (1997). Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40, 287-303.
- [120] Murugan, P., Mahinpey, N., Mani, T., & Freitag, N. (2009). Pyrolysis and combustion kinetics of Fosterton oil using thermogravimetric analysis. *Fuel*, 88(9), 1708-1713.
- [121] X. Zhang, M. Xu, R. Sun, L. Sun. Study on biomass pyrolysis kinetics. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 128 (2006), pp. 493-496.
- [122] ASTM D388-18, Standard Classification of Coals By Rank. West Conshohocken, USA: ASTM International.

ANEXO A

Evidencia fotográfica del cambio físico causado por el proceso termoquímico de torrefacción en diferentes biomasas vegetales

TORREFACCIÓN DE PAJA DE TRIGO





PT-230-20-0



PT-230-40-0



PT-230-60-0



PT-255-20-0



PT-255-40-0



PT-255-60-0



PT-280-20-0



PT-280-40-0



PT-280-60-0



PT-305-20-0



PT-305-40-0



PT-305-60-0



PT-230-20-3



PT-230-40-3



PT-230-60-3



PT-255-20-3



PT-255-40-3



PT-255-60-3



PT-280-20-3



PT-280-40-3



PT-280-60-3



PT-305-20-3



PT-305-40-3



PT-305-60-3



PT-230-20-6



PT-230-40-6



PT-230-60-6



PT-255-20-6



PT-255-40-6



PT-255-60-6



PT-280-20-6



PT-280-40-6



PT-280-60-6



PT-305-20-6



PT-305-40-6



PT-305-60-6

TORREFACCIÓN PODAS DE ECUCALIPTO





PE-230-20-0



PE-230-40-0



PE-230-60-0



PE-255-20-0



PE-255-40-0



PE-255-60-0



PE-280-20-0



PE-280-40-0



PE-280-60-0



PE-305-20-0



PE-305-40-0



PE-305-60-0



PE-230-20-3



PE-230-40-3



PE-230-60-3



PE-255-20-3



PE-255-40-3



PE-255-60-3



PE-280-20-3



PE-280-40-3



PE-280-60-3



PE-305-20-3



PE-305-40-3



PE-305-60-3



PE-230-20-6



PE-230-40-6



PE-230-60-6



PE-255-20-6



PE-255-40-6



PE-255-60-6



PE-280-20-6



PE-280-40-6



PE-280-60-6



PE-305-20-6



PE-305-40-6



PE-305-60-6

TORREFACCIÓN DE PODAS DE VID





PV-230-20-0



PV-230-40-0



PV-230-60-0



PV-255-20-0



PV-255-40-0



PV-255-60-0



PV-280-20-0



PV-280-40-0



PV-280-60-0



PV-305-20-0



PV-305-40-0



PV-305-60-0



PV-230-20-3



PV-230-40-3



PV-230-60-3



PV-255-20-3



PV-255-40-3



PV-255-60-3



PV-280-20-3



PV-280-40-3



PV-280-60-3



PV-305-20-3



PV-305-40-3



PV-305-60-3



PV-230-20-6



PV-230-40-6



PV-230-60-6



PV-255-20-6



PV-255-40-6



PV-255-60-6



PV-280-20-6



PV-280-40-6



PV-280-60-6



PV-305-20-6



PV-305-40-6



PV-305-60-6

TORREFACCIÓN DE VARA DE ALGODÓN





VA-230-20-0



VA-230-40-0



VA-230-60-0



VA-255-20-0



VA-255-40-0



VA-255-60-0



VA-280-20-0



VA-280-40-0



VA-280-60-0



VA-305-20-0



VA-305-40-0



VA-305-60-0



VA-230-20-3



VA-230-40-3



VA-230-60-3



VA-255-20-3



VA-255-40-3



VA-255-60-3



VA-280-20-3



VA-280-40-3



VA-280-60-3



VA-305-20-3



VA-305-40-3



VA-305-60-3



VA-230-20-6



VA-230-40-6



VA-230-60-6



VA-255-20-6



VA-255-40-6



VA-255-60-6



VA-280-20-6



VA-280-40-6



VA-280-60-6



VA-305-20-6



VA-305-40-6



VA-305-60-6

ANEXO B

Publicaciones y otros productos académicos

PUBLICACIONES

1. Montero, G., Coronado, M. A., **Torres, R.**, Jaramillo, B. E., García, C., Stoytcheva, M.,... & Valenzuela, E. (2016). Higher heating value determination of wheat straw from Baja California, Mexico. *Energy*, 109, 612-619. Valorization of Eucalyptus Leaves by Essential Oil Extraction as an Added Value Product in Mexico. ISSN 1877-2641.
2. **Ramos, R. T.**, Alpírez, G. M., Stillianova, M. S., Cabarcas, M. T. B., Palomar, L. T., & Pelayo, L. J. P. (2015). Lignina obtenida de residuos agrícolas como biocombustible de tercera generación. *Ciencia y tecnología*, (15), 151-163.
3. Palomar, L. T., Bautista, A. G. A., Alpírez, G. M., Díaz, L. C., **Ramos, R. T.**, Uscanga, E. R.,... & Velázquez, Á. G. (2015). Determinación simplificada del contenido de Lignina en paja de trigo por método volumétrico y su caracterización química. *Ciencia y tecnología*, (15), 113-124.
4. **Ricardo Torres**, Gisela Montero, Benjamin Valdez y Marcos A. Coronado (2017). Physicochemical characterization of lignin isolated from agricultural vegetable residues for the study of its properties as fuel and estimation of its energy potential. *Ecorfan Journal* (3), 24-34.
5. Montero, G., García, C., Coronado, M. A., Toscano, L., Stoytcheva, M., **Torres, R.**,... & Montes, D. G. (2017). SWOT analysis applied to wheat straw utilization as a biofuel in Mexico (pp. 483-493). *BoD—Books on Demand*.
6. Montero, G., Coronado, M. A., García, C., Campbell, H. E., Montes, D. G., **Torres, R.**,... & Ayala, J. R. (2018). Wheat Straw Open Burning: Emissions and Impact on Climate Change. *Global Wheat Production*, 67.
7. Cabarcas, M. T. B., Stoytcheva, M., Zlatev, R. K., Montero, G., **Torres, R.**, & Toscano, L. (2016). Fenitrothion: Structural features, applications, toxicity mechanisms and effects of exposure on human health-A Review. In

Organophosphorus Pesticides: Structural Characteristics, Mechanisms of Toxicity and Effects of Exposure on Health (pp. 91-126). Nova Science Publishers, Inc.

8. Coronado, M., Montero, G., García, C., **Torres, R.**, Vázquez, A., Ayala, R.,... & Romero, E. (2015). Cotton stalks for power generation in Baja California, Mexico by SWOT analysis methodology. WIT Transactions on Ecology and the Environment, 195, 75-86.
9. García, C., Montero, G., Coronado, M., **Torres, R.**, Vázquez, A. M., Ayala, J. R.,... & Sagaste, C. A. (2015). Power generation estimation from wheat straw in Mexico. WIT Trans. Ecol Environ, 195, 101-110.
10. Beleño, M. T., Stoytcheva, M., Zlatev, R., Montero, G., **Torres, R.**, & Jaramillo, B. (2015). Biosensors for atrazine determination: A review. Advances in Biosensors Research, 75.

OTROS PRODUCTOS ACADÉMICOS

Patente/modelo de Utilidad

1. Torres Ramos Ricardo, Beleno Cabarcas, Mary Triny, Montero Alpirez Gisela. Valdez Salas Benjamín., Coronado Ortega Marcos. Universidad Autónoma de Baja California (2019). Dispositivo termogravimétrico para la torrefacción simultánea de muestras vegetales en diferentes atmósferas de reacción. Número de patente: 13464. Fecha de solicitud: 21 de mayo de 2019.

Derechos de Autor

2. Disponibilidad de celulosa, hemicelulosa y lignina en baja california, México a partir del tallo de algodón.

3. Estudio de los principales componentes estructurales de la paja de trigo en baja california, México.
4. Taninos condensados en extractos etanólicos de paja de trigo como mecanismo para la valorización de residuos agrícolas.
5. Evidencia fotográfica del cambio físico causado por el proceso termoquímico de torrefacción en diferentes biomásas vegetales.

Estancias Internacionales

6. Estancia de investigación en la Universidad Nacional de Colombia. Grupo de investigación “Química de los Productos Naturales” Fecha: del 19 de febrero del 2018 al 5 de abril del 2018.

Participación en congresos

7. Ricardo Torres, Gisela Montero, Benjamín Valdez, Marcos A. Coronado. Physicochemical characterization of lignin isolated from agricultural vegetable residues for the study of its properties as fuel and estimation of its energy potential. Congreso Interdisciplinario de Cuerpos Académicos (CICA). Edición Internacional 2017.
8. Beleño Mary Triny, Stoytcheva Margarita, Zlatev Roumen, Montero Gisela, Valdés Benjamín, **Torres Ricardo**. Nuevo biosensor incorporado con MWCNTS e hidroxiapatita para la determinación de paraoxón. XXI Congreso internacional en ciencias agrícolas. Biotecnología y desarrollo sustentable: retos y oportunidades en el área agrícola 25 y 26 Octubre 2018. pp. 143-148. ISBN: 978-84-947996-6-2.

Cursos especializados

9. ¿Qué debes saber para producir pellets como combustible en México?. Red Temática de Bioenergía. Octubre del 2017.

10. Curso especializado sobre propiedad intelectual. Órgano de Propiedad Intelectual (OPI) de la universidad Autónoma de Baja California. Octubre del 2018.

ANEXO C

Constancias y certificados

CERTIFICADO

Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

AUTORES: BELEÑO CABARCAS MARY TRINY
CORONADO ORTEGA MARCOS ALBERTO
GARCIA GONZALEZ CONRADO
MONTERO ALPIREZ GISELA
TORRES RAMOS RICARDO
VALDEZ SALAS BENJAMIN

TITULO: DISPONIBILIDAD DE CELULOSA, HEMICELULOSA Y LIGNINA EN BAJA CALIFORNIA, MEXICO, A PARTIR DE TALLO DE ALGODON

RAMA: LITERARIA

TITULAR: UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA (CON FUNDAMENTO EN EL ARTICULO 83 DE LA L.F.D.A.)

Con fundamento en el artículo 3° de la Ley Federal del Derecho de Autor el presente certificado ampara única y exclusivamente la obra original Literaria.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracción I, II Y III de la Ley Federal del Derecho de Autor, no es objeto de protección como derecho de autor: las ideas en sí mismas, las fórmulas, soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo; el aprovechamiento industrial o comercial de las ideas contenidas en las obras; los esquemas, planes o reglas para realizar actos mentales, juegos o negocios.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 168 de la Ley Federal del Derecho de Autor, las inscripciones en el registro establecen la presunción de ser ciertos los hechos y actos que en ellas consten, salvo prueba en contrario. Toda inscripción deja a salvo los derechos de terceros. Si surge controversia, los efectos de la inscripción quedarán suspendidos en tanto se pronuncie resolución firme por autoridad competente.

Con fundamento en los artículos 2, 208, 209 fracción III y 211 de la Ley Federal del Derecho de Autor; artículos 64, 103 fracción IV y 104 del Reglamento de la Ley Federal del Derecho de Autor; artículos 1, 3 fracción I, 4, 8 fracción I y 9 del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, se expide el presente certificado.

Número de Registro: 03-2018-061510181000-01

México D.F., a 15 de junio de 2018

SUBDIRECTOR DE REGISTRO DE OBRAS Y CONTRATOS


DANIEL RAMOS LOPEZ



CULTURA
SECRETARÍA DE CULTURA



 **INDAUTOR**
Instituto Nacional del Derecho de Autor

CERTIFICADO

Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

AUTORES: BELEÑO CABARCAS MARY TRINY
CORONADO ORTEGA MARCOS ALBERTO
GARCIA GONZALEZ CONRADO
MONTERO ALPIREZ GISELA
TORRES RAMOS RICARDO
VALDEZ SALAS BENJAMIN

TITULO: ESTUDIO DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES ESTRUCTURALES DE LA PAJA DE TRIGO EN BAJA CALIFORNIA, MEXICO

RAMA: LITERARIA

TITULAR: UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA (CON FUNDAMENTO EN EL ARTICULO 83 DE LA L.F.D.A.)

Con fundamento en el artículo 3° de la Ley Federal del Derecho de Autor el presente certificado ampara única y exclusivamente la obra original Literaria.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracción I, II Y III de la Ley Federal del Derecho de Autor, no es objeto de protección como derecho de autor: las ideas en sí mismas, las fórmulas, soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo; el aprovechamiento industrial o comercial de las ideas contenidas en las obras; los esquemas, planes o reglas para realizar actos mentales, juegos o negocios.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 168 de la Ley Federal del Derecho de Autor, las inscripciones en el registro establecen la presunción de ser ciertos los hechos y actos que en ellas consten, salvo prueba en contrario. Toda inscripción deja a salvo los derechos de terceros. Si surge controversia, los efectos de la inscripción quedarán suspendidos en tanto se pronuncie resolución firme por autoridad competente.

Con fundamento en los artículos 2, 208, 209 fracción III y 211 de la Ley Federal del Derecho de Autor; artículos 64, 103 fracción IV y 104 del Reglamento de la Ley Federal del Derecho de Autor; artículos 1, 3 fracción I, 4, 8 fracción I y 9 del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, se expide el presente certificado.

Número de Registro: 03-2018-061510193900-01

México D.F., a 15 de junio de 2018

SUBDIRECTOR DE REGISTRO DE OBRAS Y CONTRATOS

DANIEL RAMOS LÓPEZ

SECRETARÍA DE CULTURA
INSTITUTO NACIONAL DEL
DERECHO DE AUTOR
SECCIÓN DE REGISTRO PÚBLICO
DEL DERECHO DE AUTOR

CULTURA
SECRETARÍA DE CULTURA



INDAUTOR
Instituto Nacional del Derecho de Autor

CERTIFICADO

Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

AUTORES: BELEÑO CABARCAS MARY TRINY
CORONADO ORTEGA MARCOS ALBERTO
GARCIA GONZALEZ CONRADO
MONTERO ALPIREZ GISELA
TORRES RAMOS RICARDO
VALDEZ SALAS BENJAMIN

TITULO: TANINOS CONDENSADOS EN EXTRACTOS ETANOLICOS DE PAJA DE TRIGO
COMO MECANISMO PARA LA VALORIZACION DE RESIDUOS AGRICOLAS

RAMA: LITERARIA

TITULAR: UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA (CON FUNDAMENTO EN EL
ARTICULO 83 DE LA L.F.D.A.)

Con fundamento en el artículo 3° de la Ley Federal del Derecho de Autor el presente certificado ampara única y exclusivamente la obra original Literaria.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 14 fracción I, II Y III de la Ley Federal del Derecho de Autor, no es objeto de protección como derecho de autor: las ideas en sí mismas, las fórmulas, soluciones, conceptos, métodos, sistemas, principios, descubrimientos, procesos e invenciones de cualquier tipo; el aprovechamiento industrial o comercial de las ideas contenidas en las obras; los esquemas, planes o reglas para realizar actos mentales, juegos o negocios.

Con fundamento en lo establecido por el artículo 168 de la Ley Federal del Derecho de Autor, las inscripciones en el registro establecen la presunción de ser ciertos los hechos y actos que en ellas consten, salvo prueba en contrario. Toda inscripción deja a salvo los derechos de terceros. Si surge controversia, los efectos de la inscripción quedarán suspendidos en tanto se pronuncie resolución firme por autoridad competente.

Con fundamento en los artículos 2, 208, 209 fracción III y 211 de la Ley Federal del Derecho de Autor; artículos 64, 103 fracción M y 104 del Reglamento de la Ley Federal del Derecho de Autor; artículos 1, 3 fracción I, 4, 8 fracción I y 9 del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, se expide el presente certificado.

Número de Registro: 03-2018-061510210200-01

México D.F., a 15 de junio de 2018

SUBDIRECTOR DE REGISTRO DE OBRAS Y CONTRATOS


DANIEL RAMOS LOPEZ



SECRETARÍA DE CULTURA
INSTITUTO NACIONAL DEL
DERECHO DE AUTOR
DIRECCIÓN DEL REGISTRO
PÚBLICO
DE OBRAS Y CONTRATOS

CULTURA
SECRETARÍA DE CULTURA



INDAUTOR
Instituto Nacional del Derecho de Autor

CERTIFICADO

Registro Público del Derecho de Autor

Para los efectos de los artículos 13, 162, 163 fracción I, 164 fracción I, 168, 169, 209 fracción III y demás relativos de la Ley Federal del Derecho de Autor, se hace constar que la **OBRA** cuyas especificaciones aparecen a continuación, ha quedado inscrita en el Registro Público del Derecho de Autor, con los siguientes datos:

AUTORES: BELEÑO CABARCAS MARY TRINY
CORONADO ORTEGA MARCOS ALBERTO
GARCIA GONZALEZ CONRADO
MONTERO ALPIREZ GISELA
TORRES RAMOS RICARDO
VALDEZ SALAS BENJAMIN

TITULO: EVIDENCIA FOTOGRAFICA DEL CAMBIO FISICO CAUSADO POR EL PROCESO
TERMOQUIMICO DE TORREFACCION EN DIFERENTES BIOMASAS VEGETALES

RAMA: FOTOGRAFICA

TITULAR: UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA (CON FUNDAMENTO EN EL
ARTICULO 83 DE LA L.F.D.A.)

Con fundamento en lo establecido por el artículo 168 de la Ley Federal del Derecho de Autor, las inscripciones en el registro establecen la presunción de ser ciertos los hechos y actos que en ellas consten, salvo prueba en contrario. Toda inscripción deja a salvo los derechos de terceros. Si surge controversia, los efectos de la inscripción quedarán suspendidos en tanto se pronuncie resolución firme por autoridad competente.

Con fundamento en los artículos 2, 208, 209 fracción III y 211 de la Ley Federal del Derecho de Autor; artículos 64, 103 fracción IV y 104 del Reglamento de la Ley Federal del Derecho de Autor; artículos 1, 3 fracción I, 4, 8 fracción I y 9 del Reglamento Interior del Instituto Nacional del Derecho de Autor, se expide el presente certificado.

Número de Registro: 03-2018-061509462400-01

México D.F., a 15 de junio de 2018

SUBDIRECTOR DE REGISTRO DE OBRAS Y CONTRATOS

DANIEL RAMOS LOPEZ

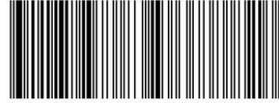


SECRETARÍA DE CULTURA
INSTITUTO NACIONAL DEL
DERECHO DE AUTOR
DIRECCIÓN DE REGISTRO PÚBLICO
DE DERECHO DE AUTOR

CULTURA
SECRETARÍA DE CULTURA



 **INDAUTOR**
Instituto Nacional del Derecho de Autor



MX/E/2019/032001

MX/u/2019/000250

DIRECCIÓN DIVISIONAL DE PATENTES.
SUBDIRECCIÓN DIVISIONAL DE PROCESAMIENTO ADMINISTRATIVO DE PATENTES.

COORDINACIÓN DEPARTAMENTAL DE RECEPCIÓN Y CONTROL DE DOCUMENTOS.

EXPEDIENTE: MX/u/2019/000250
FOLIO DE RECEPCIÓN: MX/E/2019/032001
IDENTIFICADOR DE LA SOLICITUD: 13464

LUGAR, FECHA Y HORA DE RECEPCIÓN DE LA SOLICITUD:
CIUDAD DE MÉXICO 21/05/2019 09:22:06

ACUSE DE RECIBO DE LA SOLICITUD DE:

Modelo De Utilidad

SOLICITANTE(S) O REPRESENTANTE LEGAL:

AIDE GINERA APARICIO

DOCUMENTOS DE LA SOLICITUD:

DOCUMENTO	NOMBRE ARCHIVO	TAMAÑO	HOJA(S)
SOLICITUD	Solicitud_000013464_21_05_2019.pdf	424.99 KB	5
COMPROBANTE DE PAGO	Pago.pdf	25 KB	1
HOJA DE DESCUENTO	HOJA DE DESCUENTO.pdf	12.1 KB	1
CONSTANCIA RGP	RGP IMPI AIDE GINERA APARICIO.pdf	389.18 KB	1
MEMORIA_TECNICA	DISPOSITIVO TERMOGRAVIMÉTRICO PARA LA TORREFACCIÓN SIMULTÁNEA DE MUESTRAS VEGETALES EN DIFERENTES ATMÓSFERAS DE REACCIÓN.pdf	118.75 KB	11
DIBUJOS	Figura MU.pdf	182.92 KB	1
OTROS	CESIONES MU.pdf	3693.96 KB	10
OTROS	ID MU.pdf	1895.46 KB	8

TOTAL DE HOJAS: 38 (No se incluyen hoja(s) del acuse)

Los documentos adjuntos están sujetos al estudio correspondiente que el Instituto realice de conformidad con la Ley de la Propiedad Industrial y su Reglamento.

EL FIRMANTE MANIFESTÓ:

Que reconoce como propia y auténtica la información contenida en la solicitud enviada a través de este medio, asumiendo la responsabilidad por el uso de su nombre de usuario, contraseña y FIEL por persona distinta a la autorizada, por lo que de ocurrir ese supuesto se les atribuirá la autoría de la información que se envíe a través del PASE.

Declaró bajo protesta de decir verdad que cuenta con un domicilio en la República Mexicana.

Declaró bajo protesta de decir verdad que los documentos anexos a la solicitud son copia íntegra e inalterada del documento impreso.

Bajo protesta de decir verdad declaró, que se encuentra en el supuesto con respecto al beneficio señalado en la Cuarta Disposición General de la Tarifa por los servicios que presta este Instituto, por lo que solicitó el 50% de descuento de la tarifa establecida, para los artículos que aplique dicho descuento. Se hace la presente declaración en cumplimiento de dicha disposición, según el acuerdo por el que se da a conocer la tarifa por los servicios que presta el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, publicado en el Diario Oficial de la Federación con fecha 23 de Agosto de 1995.

La presente solicitud, se recibe en los términos y fundamentos señalados en el ACUERDO por el que se establecen los lineamientos para el uso del Portal de Pagos y Servicios Electrónicos (PASE) del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, en los trámites que se indican (Diario Oficial de la Federación del 25 de abril de 2017) con la fecha y hora referida, así como los datos señalados de la que se acusa recibo.

Lignina obtenida de residuos agrícolas como biocombustible de tercera generación

Ricardo Torres Ramos¹, Gisela Montero Alpírez², Mary Triny Beleño Cabarcas³, Lydia Toscano Palomar⁴ y Laura Janet Pérez Pelayo⁵

Resumen

El bioetanol lignocelulósico es uno de los biocarburantes de segunda generación más estudiado en la actualidad. Su producción requiere la eliminación total o parcial de la lignina presente en el material vegetal. Esta lignina puede ser aprovechada para la generación de energía térmica y eléctrica, ayudando a disminuir los costos que implica el abastecimiento energético a partir de biomasa. Lo anterior resulta importante para Baja California, México, dada las grandes cantidades de material lignocelulósico generado en sus cultivos agrícolas. En 2013, se generaron 527,103 t de paja de trigo y 98,004 t de vara de algodón. Para el desarrollo de esta investigación se aisló y cuantificó el contenido de lignina Klason en dichos residuos (ASTM D1106). Después, se determinó el poder calorífico superior (PCS) (ASTM E711) y se realizó el análisis próximo (ASTM E870). Finalmente, se evaluó el potencial energético de ambas ligninas como biocombustible de la región. Como resultados, se encontró que en 2013, se disponían de 92,519 t de lignina de paja de trigo y 18,135 t de lignina de vara de algodón, cuyos PCS fueron 22.99 MJ/kg y 24.99 MJ/kg, respectivamente. El potencial energético fue 2,573 TJ, equivalente a la energía obtenida de 78,951 t de carbón antracita ó 102,953 t de carbón lignito. Según el análisis próximo esta lignina puede ser usada en procesos eficientes de conversión, como gasificación o co-combustión con carbones sub-bituminosos; convirtiéndola en un importante recurso energético de tercera generación para la región.

Palabras clave: bioetanol, paja de trigo, vara de algodón, poder calorífico y análisis próximo.

1 Instituto de Ingeniería - Estudiante de postgrado, Universidad Autónoma de Baja California, México.

2 Instituto de Ingeniería - Docente investigadora, Universidad Autónoma de Baja California, México.

3 Instituto de Ingeniería - Estudiante de postgrado, Universidad Autónoma de Baja California, México.

4 Departameneto de Química - Docente Investigadora, Instituto Tecnológico de Mexicali, México.

5 Instituto de ingeniería - Estudiante de postgrado, Universidad Autónoma de Baja California, México.

Physicochemical characterization of lignin isolated from agricultural vegetable residues for the study of its properties as fuel and estimation of its energy potential

TORRES-RAMOS Ricardo^{1*†}, MONTERO-ALPIREZ Gisela¹, VALDEZ-SALAS Benjamín², CORONADO-ORTEGA Marcos A.¹

¹Universidad Autónoma de Baja California, Institute of Engineering, Cuerpo Académico Sistemas Energéticos. Blvd. Benito Juárez and Calle de la Normal, CP 21280 Mexicali, Mexico

²Universidad Autónoma de Baja California, Institute of Engineering, Cuerpo Académico Corrosión y Materiales. Blvd. Benito Juárez and Calle de la Normal, CP 21280 Mexicali, Mexico.

Received July 22, 2017; Accepted October 5, 2017

Abstract

Lignin is one of the main constituents of plant biomass and is generated as a by-product in the production of bioethanol. However, it has important energy properties that convert it as a potential fuel, and its use can improve the competitiveness of biomass as a source of renewable energy. In Baja California-Mexico, there is a preponderance agricultural activity that generated in 2016 around 102,960 t of wheat straw and 48,315 t of cotton stalk. Therefore, the objective of this research was to determine the percentage of lignin in wheat straw and cotton stalk, to valorize the amount of lignin available in Baja California and estimate the energy potential of this region. The analyses included isolation and determination of the lignin percentage; morphological analysis; proximate analysis; higher heating value determination; elemental analysis by electrons dispersed of X-rays; analysis of the majority of elements by X-rays fluorescence; analysis by Fourier transform infrared spectroscopy. It was found that wheat straw contains 20.81% lignin, with a higher heating value of 22.91 MJ/kg, while cotton stalk 22.33% and 24.99 MJ/kg. By 2016, Baja California had 114,571 t of lignin from both wastes, giving it an energy potential equivalent to 2,644 TJ or 80,120 tons of anthracite coal.

Agricultural Wastes, Energy Properties, Higher Heating Value, Physicochemical Characterization, Lignin

Citation: TORRES-RAMOS Ricardo, MONTERO-ALPIREZ Gisela, VALDEZ-SALAS Benjamín, CORONADO-ORTEGA Marcos A. Physicochemical characterization of lignin isolated from agricultural vegetable residues for the study of its properties as fuel and estimation of its energy potential. ECORFAN Journal-Republic of Nicaragua 2017, 3-5: 24-34.

* Correspondence to Author (email: rtorres84@uabc.edu.mx)

† Researcher contributing first author.

Valorization of Eucalyptus Leaves by Essential Oil Extraction as an Added Value Product in Mexico

Conrado García¹ · Gisela Montero¹ · Marcos A. Coronado¹ · Benjamín Valdez¹ · Margarita Stoytcheva¹ · Navor Rosas¹ · Ricardo Torres¹ · Carlos A. Sagaste¹

Received: 18 March 2016 / Accepted: 8 September 2016
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

Abstract The eucalyptus leaves generated by the forestry plantations in Mexico represent a neglected biomass residual resource that has a potential for the extraction of essential oil and would allow achieving economic incomes, as well as employment in the forestry sector. Its revalorization as raw material to extract essential oil constitutes a sustainable method that adds it value. Likewise, it contributes to the reduction of national essential oil imports, which in 2003–2014 were in average 349 tons per year and had a price of 19.60 dollars/kg in 2014. In this study, the results of an essential oil extractor operation by applying the water steam distillation technique are presented with the goal of determining in which conditions is obtained the higher yield. Therefore, an experiments factorial design was developed. The influence of the next factors on the yield of the essential oil extracted were studied: steam pressure, operation time and particle size. The higher yield was 0.52 % m/m, an operation time of 80 min, saturated steam at 30 psi and a whole eucalyptus leaf. The eucalyptus essential oil was analyzed by FT-IR spectroscopy, where the 1,8 cineol was identified as the compound with the highest proportion. Besides, to characterize the eucalyptus leaves and the essential oil, it was made an analysis of X-Ray Fluorescence, refractometry, Higher Heating Value determination, Scanning Electron Microscopy, Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis. According to the results, the

processing of 20 % of eucalyptus leaves in Mexico satisfies to 1.45 times the eucalyptus essential oil internal demand.

Keywords Eucalyptus leaves · Essential oil · 1,8 cineol · Biomass valorization · Steam distillation

Introduction

The biomass remnants of the agricultural, industrial, livestock, forestry activities, and in general of any type, which are developed to satisfy the human necessities, are considered invaluable or useless. For this reason, they are commonly classified as wastes. This habit can be modified since they constitute a potential source of raw material for its transformation into added value products.

Currently, the residual agricultural and forestry biomass is limited to a few options, such as food for cattle and incorporation as a soil enricher. However, they are not economically viable, so open burning in situ is chosen. Such is the case of Mexico foresters, whose common practice is the wastes burning once pruning or harvesting are done, for it reduces the wastes disposal costs and also avoids the pests and diseases spread in crop.

Eucalyptus Crop in Mexico

Among the diverse forestry commercial plantations that are developed in Mexico, eucalyptus is the main cropped timber species, with a surface of 32,451 ha. It represents 18.31 % of the total surface of commercial forestry plantations in the period 2000–2014 [1]. This crop can be found distributed in different states, as shown in Table 1. 61.5 % of eucalyptus plantations are located in the Southwest region of Mexico, in the states of Tabasco, Oaxaca and Veracruz (Fig. 1).

✉ Gisela Montero
gmontero@usabc.edu.mx

¹ Universidad Autónoma de Baja California, Instituto de Ingeniería, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal S/N, Col. Insurgentes Este, 21280 Mexicali, Baja California, México

Determinación simplificada del contenido de lignina en paja de trigo por método volumétrico y su caracterización química

Lydia Toscano Palomar¹, Alan Gabriel Ayala Bautista², Gisela Montero Alpirez³, Lourdes Cervantes Díaz⁴, Ricardo Torres Ramos⁵, Erick Romero Uscanga⁶, María Guadalupe Amado Moreno⁷ y Ángel García Velázquez⁸

Resumen

El uso de biomasa lignocelulósica como fuente de energía renovable se ha convertido progresivamente en un tema fundamental. Grandes esfuerzos se están realizando enfocados en la identificación y caracterización de biomasa adecuada que pueda ser utilizada para el reemplazo de combustibles fósiles convencionales. El principal objetivo del presente estudio es determinar la correlación que existe entre los parámetros del No. Kappa y el contenido de lignina en la paja de trigo y hacer un análisis químico de la paja de trigo que queda como residuo agrícola del cultivo de Trigo en el Valle de Mexicali, México; todo esto para su futuro uso como biocombustible de siguiente generación. Se realizaron los análisis de Humedad, cenizas, Proteína cruda, carbono orgánico, extraíbles en hexano, extraíbles en acetona, extraíbles en agua, No. Kappa, lignina, hemicelulosa y celulosa. Las muestras de paja de trigo fueron posteriormente caracterizadas por Espectroscopia de infrarrojo por transformadas de Fourier para la asociación del contenido de lignina con los resultados reportados. Un factor de correlación de 0.239 entre el No. Kappa y el contenido de lignina se determinó en base a manejo de datos para diferentes tipos de muestras de paja de trigo con la finalidad de poder determinar el contenido de lignina por un método de análisis más sencillo y rápido para estudios posteriores de delignificación de la paja del trigo.

Palabras clave: Lignina, No. Kappa, Paja de trigo, Biomasa.

-
- 1 Profesora Investigadora, Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Mexicali.
 - 2 Estudiante de Posgrado, Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Mexicali.
 - 3 Profesora Investigadora, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, México.
 - 4 Profesora Investigadora, Instituto de Ciencias Agrícolas, Universidad Autónoma de Baja California, México.
 - 5 Estudiante de Posgrado, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, México.
 - 6 Estudiante de Posgrado, Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, México.
 - 7 Profesora Investigadora, Departamento de Ciencias Básicas, Instituto Tecnológico de Mexicali, México.
 - 8 Profesor Investigador, Departamento de Ciencias Básicas, Instituto Tecnológico de Mexicali, México.



Higher heating value determination of wheat straw from Baja California, Mexico



Gisela Montero^{a,*}, Marcos A. Coronado^a, Ricardo Torres^a, Beatriz E. Jaramillo^b,
Conrado García^a, Margarita Stoytcheva^a, Ana M. Vázquez^c, José A. León^a,
Alejandro A. Lambert^d, Edgar Valenzuela^d

^a Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Norma S/N, Col. Insurgentes Este, 21280, Mexicali, Baja California, Mexico

^b Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Cartagena, Av. del Consulado, Calle 30 No. 48 – 152, Cartagena, Bolívar, Colombia

^c Escuela de Ingeniería y Negocios Guadalupe Victoria, Universidad Autónoma de Baja California, Carretera Estatal No. 3 Col. Gutiérrez, 21720, Mexicali, Baja California, Mexico

^d Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez S/N, Col. Insurgentes Este, 21280, Mexicali, Baja California, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 November 2014

Received in revised form

28 April 2016

Accepted 3 May 2016

Available online 27 May 2016

Keywords:

Higher heating value

Physicochemical characterization

Bioenergy

Wheat straw

Biomass

ABSTRACT

Wheat is one of the most cultivated grains internationally. In 2012, Mexico allocated 578,836 ha to this crop. In the Valley of Mexicali, Baja California, Mexico, wheat is the main crop with 72,206 ha in 2012. The crop generates about 527,103 t/year of wheat straw. At the end of each harvest season, most of this residue is open burned, without productive use, causing environmental pollution. However, due to its high energy content, wheat straw can be used for electricity generation or biofuels production, among others. In this paper, the results of the physicochemical characterization of wheat straw *Triticum aestivum* from Baja California are presented. This characterization includes the following tests with their results. The analysis of chemical composition: 57.09% cellulose, 16.81% hemicellulose, and 19.10% lignin. The proximate analysis: 64.42% volatile matter, 19.49% fixed carbon and 16.09% ash. The ultimate analysis: 37.20% C, 5.57% H, 1.14% N, 0.20% S and 37.30% O. The experimental higher heating of wheat straw was 14.86 MJ/kg. Higher heating value estimations by proximate and ultimate analysis were 15.71 MJ/kg and 14.59 MJ/kg, respectively. Based on the experimental results, the lower heating value was 14.5 MJ/kg.

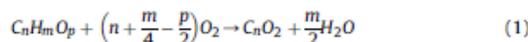
© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The biomass is a renewable resource that lately has acquired relevance internationally as an alternative energy source to fossil fuels. It is playing an important role in the strategic agenda for sustainable development. Biomass is defined as all organic matter, animal or vegetal, produced or generated from diverse activities e.g. agriculture, livestock, forestry, among others [1]. In biomass, the solar energy is stored in chemical bonds. When the bonds between adjacent carbon, hydrogen and oxygen molecules are broken by digestion, combustion, or decomposition, the chemical energy stored is released [2]. Therefore, the energy from biomass can be exploited in order to generate heat and power. Also, biomass has

the advantage that it can be converted into solid, liquid or gaseous biofuels by mechanical, physical, thermal, or biological processes.

Biomass has been an important energy source for humans since the beginning of civilization. Through the combustion of biomass, mankind started to meet its heating and illumination needs. Ideally combustion can be defined as the complete oxidation of any fuel. Overall, it is an exothermic chemical reaction between a fuel and an oxidant releasing heat. The release of heat can result in the production of light in the form of either glowing or a flame [3]. This chemical reaction can be described by means of a sum formula, wherein the biomass, consisting mainly of carbon (C), oxygen (O), and hydrogen (H), reacts with oxygen (O₂) to form the products carbon dioxide (CO₂) and water (H₂O). The chemical reaction is illustrated below in Equation (1).



* Corresponding author. Tel./fax: +52 686 566 4150.
E-mail address: gmontero@uabc.edu.mx (G. Montero).

SWOT Analysis Applied to Wheat Straw Utilization as a Biofuel in Mexico

Gisela Montero, Conrado García,
Marcos A. Coronado, Lydia Toscano,
Margarita Stoytcheva, Ricardo Torres,
Ana M. Vázquez and Daniela G. Montes

Additional information is available at the end of the chapter

<http://dx.doi.org/10.5772/65496>

Abstract

Wheat is one of the main crops worldwide with a production of 733 million of tons by 2015. By 2013, the wheat grain production in Mexico was 3,357,307 t. Wheat straw is generated as a biomass waste once the wheat is harvested. However, the agricultural biomass waste has acquired international relevance as a source of bioenergy. The utilization of bioenergy has significant environmental benefits, and also economic benefits because the biomass waste is valorized as biofuel. The use of wheat straw as raw material for any productive process presents diverse factors that must be considered. Among those factors are the low density of biomass, handling and high transportation cost, an attractive heating value, and the physicochemical characterization. Therefore, the aim of this work was to apply the SWOT analysis to wheat straw utilization as a biofuel in Mexico. The main findings highlighted an estimation of 4,612,950.23 t of wheat straw generated. The experimental results of proximate analysis were 64.42% volatile matter, 19.49% fixed carbon and 16.09% ash. The higher heating was 14.86 MJ/kg. An energy potential of 69 PJ per agricultural cycle was calculated, equivalent to 19% of the biomass energy share reported in Mexico's National Energy Balance, by 2014.

Keywords: biofuel, SWOT analysis, wheat straw, biomass, agricultural waste

Chapter 3

**FENITROTHION: STRUCTURAL FEATURES,
APPLICATIONS, TOXICITY MECHANISMS
AND EFFECTS OF EXPOSURE ON HUMAN
HEALTH - A REVIEW**

*M. T. Beleño¹, M. Stoytcheva¹, R. Zlatev¹,
G. Montero¹, R. Torres¹ and L. Toscano²*

¹Autonomous University of Baja California,
Engineering Institute,
Mexicali, Mexico

²Technological Institute of Mexicali,
Mexicali, Mexico

ABSTRACT

Fenitrothion is a broad spectrum organophosphate pesticide used in agricultural production for insects and mollusks control in various crops. It is used in public health programs and domestic hygiene as well (for malaria and dengue control) due to its high toxicity to insects and low persistence in the environment. However, fenitrothion is highly toxic to human health, as well as for the animals, and causes serious environmental problems. Like other organophosphorus compounds, fenitrothion affects the nerve impulses transmission. It also inhibits irreversibly the acetylcholinesterase, an enzyme present in vertebrates and insects catalyzing very efficiently the hydrolysis of the

BIOSENSORS FOR ATRAZINE DETERMINATION: A REVIEW

M. T. Beleño¹, M. Stoytcheva^{1}, R. Zlatev¹, G. Montero¹,
R. Torres¹ and B. Jaramillo²*

¹Autonomous University of Baja California,
Engineering Institute, Mexicali, Mexico

²University of Cartagena,
Faculty of Exact and Natural Sciences, Cartagena, Colombia

ABSTRACT

Atrazine is one of the most widely used herbicides for weeds treatment in crops. Nevertheless, its toxicity, high persistence and low biodegradation rate provoke serious environmental and health problems. Having in mind that atrazine use is not restricted in USA and Latin America, the analytical determination of atrazine residues in food, drinking water, and environmental samples is of primary importance. Thus, in this report different methods currently applied for atrazine analysis are reviewed, emphasizing those that use biosensor technology. The principle of functioning of the electrochemical, optical and piezoelectric biosensors is detailed, considering these devices as a reliable tool for atrazine quantification.

* Address correspondence to this author at the Autonomous University of Baja California, Engineering Institute, Mexicali, Mexico. Tel: 52 686 5664150; Fax: 52 686 5664150; E-mail: margarita.stoytcheva@uabc.edu.mx.

Cotton stalks for power generation in Baja California, Mexico by SWOT analysis methodology

M. Coronado¹, G. Montero¹, C. García¹, R. Torres¹, A. Vázquez²,
R. Ayala¹, J. León¹, L. Pérez¹ & E. Romero¹

¹*Institute of Engineering, Autonomous University of Baja California,
Mexico*

²*School of Engineering and Business, Guadalupe Victoria,
Autonomous University of Baja California, Mexico*

Abstract

Baja California is a state located in the northwestern region of Mexico. From 2003 to 2013 the average cultivated area reported was 228,094 ha; 9.5% of that area was used for the cotton crop *Gossypium Hirsutum* variety. Cotton harvesting generates considerable amounts of cotton stalks as biomass residuals. Cotton stalks have a high energy potential currently unexploited productively, and whose disposition is open burning. This activity is performed because it reduces the costs of land preparation for the next agricultural cycle and also prevents the spread of pests and diseases in future crops. The use of agricultural biomass waste has acquired more international relevance as a source of renewable energy. The replacement of fossil fuels and mitigation of greenhouse gas emissions responsible for climate change are among the most important environmental benefits of bioenergy. Therefore, the aim of this work was to analyze the factors that would affect the development of a transformation industry of biomass into energy by SWOT methodology. The energy potential for heat and power generation from cotton stalks was estimated. The results highlighted that from cotton stalks it is feasible to obtain an average of 1.40 PJ annually, equivalent to 39,082.67 m³ of diesel, and thus supply a power plant with 14.78 MW of installed capacity. This energy would contribute to the



WIT Transactions on Ecology and The Environment, Vol 195, © 2015 WIT Press
www.witpress.com, ISSN 1743-3541 (on-line)
doi:10.2495/ESUS150071

Power generation estimation from wheat straw in Mexico

C. García¹, G. Montero¹, M. Coronado¹, R. Torres¹,
A. M. Vázquez², J. R. Ayala¹, J. A. León¹ & C. A. Sagaste¹

¹*Institute of Engineering, Autonomous University of Baja California, Mexico*

²*School of Engineering and Business, Guadalupe Victoria, Autonomous University of Baja California, Mexico*

Abstract

By 2013, the wheat grain harvested area in Mexico was 683,044.42 ha, which represents 3.06% of the national area for agricultural purposes. At the end of each agricultural cycle, wheat straw is generated as biomass waste. Mexican farmers burn the wheat straw in the same place where it is generated, in order to clean and prepare the land for the next harvest. Hence, the aim of this work was to determine the amount of wheat straw generated at a national level, identify the states with high biomass potential, and estimate the energy potential. It was estimated that 4,612,950.23 t of wheat straw are generated in Mexico. Sonora and Baja California generated 61.69% of the wheat straw. The results highlighted 69.19 PJ per agricultural cycle, equivalent to 18.24% of the biomass energy share reported in Mexico's National Energy Balance, by 2013. The option to use this energy for electricity generation in a biomass power plant was assessed. It could potentially supply a national biopower industry with a total installed capacity of 728.05 MW. The waste biomass has been one of the best options to replace fossil fuel resources and is a sustainable activity that does not deplete future resources.

Keywords: wheat straw, biomass, power generation, biofuel feedstock.

1 Introduction

Wheat is one of the foods most in demand with global consumption per capita; 56.8 kg/year in 2012/13 [1]. According to FAO [2], wheat crops worldwide were



WIT Transactions on Ecology and The Environment, Vol 195, © 2015 WIT Press
www.witpress.com, ISSN 1743-3541 (on-line)
doi:10.2495/ESUS150091

Medellín, 05 de abril de 2018

Dra. GISELA MONTERO ALPÍREZ

Directora
Instituto de Ingeniería UABC
Baja California, México

Apreciada directora,

En nombre del grupo de Investigación “Química de los Productos Naturales y los Alimentos” adscrito a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, hago constar que el estudiante **RICARDO TORRES RAMOS** cumplió de forma responsable los objetivos de la pasantía de investigación que se realizó en el laboratorio Ciencia de los Alimentos durante los días 19 de febrero y el 5 de abril de 2018.

Las actividades realizadas por el Estudiante fueron las siguientes:

1. Capacitación en métodos térmicos
 - 1.1. Métodos termogravimétrico (TG)
 - 1.2. Análisis térmico diferencial (DTA)
2. Capacitación en análisis elemental
 - 2.1. Determinación de carbono
 - 2.2. Determinación de hidrógeno
 - 2.3. Determinación de azufre
 - 2.4. Determinación de nitrógeno
 - 2.5. Determinación de oxígeno
3. Estudio de los parámetros cinéticos de la torrefacción de muestras vegetales.
4. Estudio de los parámetros cinéticos de la combustión de biomasa vegetal y biomasa torrefacta.
5. Determinación Índice de molturabilidad Hardgrove (HGI), en biomasa vegetal, biomasa torrefacta y carbón bituminoso.

6. Análisis térmicos de los residuos vegetales: paja de trigo, podas de vid, tallo de algodón, podas de eucalipto, hojas de higuera, semillas de dátil.
7. Análisis elemental de los residuos vegetales: paja de trigo, podas de vid, tallo de algodón, podas de eucalipto, hojas de higuera, semillas de dátil.
8. Análisis por cromatografía de gases acoplada a detector de masa (GC-MS), de aceites de semilla de dátil y semilla de chía.
9. Capacitación en las metodologías analíticas para determinar la actividad antioxidante por fotolorimetría: DPPH, ABTS y FRAP.
10. Capacitación en la metodología analítica para determinación de la capacidad antioxidante por fluorescencia: ORAC.
11. Presentación y discusión de los resultados en seminario de grupo.

Estimo que el aprendizaje del Sr. Torres en nuestro grupo será un aporte a su formación como investigador y al desarrollo de su tesis de postgrado, además de fortalecer las alianzas de colaboración con otros grupos de investigación y la Universidad Autónoma de Baja California de México.

Cordialmente,



MSc. Ph.D Benjamín Alberto Rojano
Profesor Titular
Escuela de Química
Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín
Correo: brojano@unal.edu.co