

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



“Caracterización fisicoquímica de residuos agrícolas del Valle de Mexicali:
paja de trigo y vara de algodón”

TESIS PARA OBTENER EL GRADO
DE MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA

RICARDO TORRES RAMOS

DIRECTORES DE TESIS

DIRECTORA

DRA. GISELA MONTERO ALPÍREZ

CODIRECTORA

DRA. BEATRIZ EUGENIA JARAMILLO
COLORADO

Mexicali, B.C.

2015

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado con todo mi cariño a mis padres, José María Torres Beltrán y Ángela Ramos Álvarez, con quienes he compartido los momentos más felices de mi vida. Gracias por su entrega en la realización de mis sueños, a ustedes les regalo con amor mi corazón y mis más sentidos agradecimientos.

A mis hermanos que tanto quiero; José Antonio, Greta Isabel, Elida, Zenny, Petrona y Vicenta, porque desde nuestros alcances y limitaciones siempre nos hemos apoyado para salir adelante.

A las personas que me apoyaron en momentos difíciles; Edna Torres y Elida Torres, las quiero mucho y las llevo en mi corazón.

Con cariño a mi novia, Mary Triny y su hermosa familia. Quienes han compartido conmigo su tiempo y sus esfuerzos, por todo esto, les dedico con amor cada página de este escrito.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi señor Jesús hijo del Padre creador de lo visible e invisible, porque en el silencio de su presencia he encontrado la fortaleza necesaria que me permite seguir creciendo en sus principios.

Quiero agradecer a México por los miles de compatriotas latinoamericanos y colombianos que en busca de otros horizontes y nuevas experiencias, han llegado a tocar las puertas de este maravilloso y generoso país, puertas que innumerables veces se han abierto. Aquí no solo hemos encontrados un lugar donde vivir sino también gozamos del privilegio de compartir nuestras vidas con personas tan agradables como los mexicanos y mexicanas.

Al personal académico y administrativos del CONACYT, al Instituto de Ingeniería dirigido en su momento por el Dr. Benjamín Valdez Salas, a la Universidad Autónoma del Estado de Baja California-México y la Universidad de Cartagena-Colombia, por su apoyo incesante en la realización del presente proyecto de investigación.

A mi directora de tesis, la Dra. Gisela Montero Alpírez, quien posee una calidad humana invaluable; me ha guiado con sabiduría a afrontar grandes desafíos y alcanzar al final, la meta. Un singular agradecimiento a mi codirectora, la Dra. Beatriz Jaramillo Colorado, por su indispensable apoyo en la realización del presente proyecto de investigación.

A Lydia Toscano Palomar, Erick Romero Uscanga y Laura Pérez Pelayo, amigos irremplazables que sacrificaron tiempo al lado de sus seres queridos, para hacer más agradable nuestra permanencia en esta ciudad, Mexicali. En sus casas nos adoptaron como propios miembros de su familia y siempre procuraron nuestro bienestar. Por todas estas cosas siempre estaremos en deuda con ustedes.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|----|
| DEDICATORIA | 2 |
| AGRADECIMIENTOS | 3 |
| LISTA DE FIGURAS | 8 |
| LISTA DE TABLAS..... | 10 |
| RESUMEN..... | 11 |
| ABSTRACT..... | 13 |
| | |
| CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | 15 |
| 1.1. INTRODUCCIÓN | 15 |
| 1.2. JUSTIFICACIÓN | 16 |
| 1.4. OBJETIVOS | 18 |
| 1.4.1. Objetivo general | 18 |
| 1.4.2. Objetivos específicos..... | 18 |
| REFERENCIAS | 19 |
| | |
| CAPÍTULO II. DEFINICIÓN, ORIGEN Y CLASIFICACIÓN DE LA BIOMASA | 20 |
| 2.1. BIOMASA | 20 |
| 2.1.1. Definición de Biomasa..... | 20 |
| 2.1.2. Origen..... | 20 |
| 2.1.3. Importancia Ambiental..... | 20 |
| 2.2. CLASIFICACIÓN DE LA BIOMASA | 21 |
| 2.2.1. Clasificación de la biomasa según su origen..... | 22 |
| 2.2.2. Clasificación de la biomasa según sus componentes estructurales | 23 |
| 2.2.3. Clasificación de combustibles sólidos según su relación atómica | 24 |
| REFERENCIAS | 26 |
| | |
| CAPÍTULO III. BIOMASA LIGNOCELULÓSICA GENERADA EN MEXICALI..... | 27 |
| 3.1. CULTIVOS DE TRIGO Y ALGODÓN | 27 |
| 3.1.1. Cultivos de trigo y algodón; México y Mexicali..... | 27 |
| 3.1.2. Serie cronológica de los cultivos de trigo y algodón en Valle de Mexicali | 28 |
| 3.1.3. El Valle de Mexicali como fuente de biomasa lignocelulósica..... | 28 |

| | |
|--|----|
| 3.2. QUEMA DE RESIDUOS AGRÍCOLAS | 29 |
| 3.3. CLASIFICACIÓN TAXONÓMICA DEL TRIGO Y EL ALGODÓN | 30 |
| REFERENCIAS | 32 |
| | |
| CAPÍTULO IV. ANÁLISIS PARA CARACTERIZAR BIOMASA LIGNOCELULÓSICA | 33 |
| 4.1. PODER CALORÍFICO..... | 33 |
| 4.1.1. Poder Calorífico Superior..... | 33 |
| 4.1.2. Poder Calorífico Inferior | 33 |
| 4.1.3. Relación entre el PCS y PCI..... | 34 |
| 4.2. ANÁLISIS PRÓXIMO | 35 |
| 4.2.1. Humedad | 36 |
| 4.2.2. Materia volátil | 37 |
| 4.2.3. Carbono fijo..... | 37 |
| 4.2.4. Cenizas | 38 |
| 4.3. ANÁLISIS ELEMENTAL..... | 38 |
| 4.3.1. Carbono, hidrógeno y oxígeno | 39 |
| 4.3.2. Nitrógeno..... | 40 |
| 4.3.3. Azufre..... | 41 |
| 4.4. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA | 42 |
| 4.4.1 Celulosa..... | 43 |
| 4.4.2. Hemicelulosa..... | 45 |
| 4.4.3. Lignina | 47 |
| 4.4.4. Sustancias extractivas..... | 50 |
| REFERENCIAS | 51 |
| | |
| CAPÍTULO V. PROCESOS Y TECNOLOGÍAS PARA LA CONVERSIÓN DE BIOMASA EN ENERGÍA | 58 |
| 5.1. PROCESOS TERMOQUÍMICOS | 58 |
| 5.1.1. Combustión | 58 |
| 5.1.2. Co-combustión | 59 |
| 5.1.3. Pirólisis..... | 60 |
| 5.1.4. Gasificación..... | 61 |
| 5.2. PROCESOS BIO-QUÍMICOS..... | 64 |

| | |
|---|----|
| 5.2.1 Fermentación..... | 64 |
| 5.2.2. Digestión anaeróbica..... | 64 |
| 5.3. RELACIÓN ENTRE LAS TECNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN Y LOS ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA | 65 |
| 5.4. VENTAJAS DEL USO DE BIOMASA COMO FUENTE ENERGÉTICA..... | 66 |
| 5.5. DESVENTAJAS DE USO DE BIOMASA COMO FUENTE ENERGÉTICA..... | 68 |
| REFERENCIAS | 69 |
| | |
| CAPÍTULO VI. METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA..... | 70 |
| 6.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA | 70 |
| 6.2. DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO..... | 71 |
| 6.2.1. Obtención de comprimidos o pellet..... | 71 |
| 6.2.2. Poder calorífico superior | 71 |
| 6.2.3. Poder calorífico inferior | 72 |
| 6.3. POTENCIAL ENERGÉTICO DE LA REGIÓN | 74 |
| 6.4. ANÁLISIS PRÓXIMO | 74 |
| 6.4.1. Humedad | 74 |
| 6.4.2. Materia volátil | 75 |
| 6.4.3. Cenizas | 75 |
| 6.4.4. Carbono fijo..... | 76 |
| 6.5. ANÁLISIS ÚLTIMO | 76 |
| 6.6. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA | 77 |
| 6.6.1. Extracción en solvente orgánico..... | 77 |
| 6.6.2. Extracción en agua caliente..... | 78 |
| 6.6.3. Determinación de lignina | 79 |
| 6.6.4. Determinación de Holocelulosa | 81 |
| 6.6.5. Determinación de celulosa | 82 |
| 6.6.6. Determinación de hemicelulosa | 84 |
| REFERENCIAS | 85 |
| | |
| CAPÍTULO VII. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS..... | 87 |
| 7.1. PODER CALORÍFICO..... | 87 |
| 7.2. POTENCIAL ENERGÉTICO..... | 88 |

| | |
|--|-----|
| 7.3. ANÁLISIS PRÓXIMO | 89 |
| 7.4. ANÁLISIS ÚLTIMO | 91 |
| 7.5. COMPOSICIÓN QUÍMICA..... | 92 |
| 7.6. ALTERNATIVAS PARA LA CONVERSIÓN ENERGÉTICA..... | 98 |
| REFERENCIAS | 100 |
| | |
| CONCLUSIONES | 102 |
| OTROS PRODUCTOS ACADÉMICOS..... | 105 |
| ANEXOS..... | 107 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Balance neutro de emisiones de CO ₂ | 21 |
| Figura 2. Clasificación de la biomasa según su origen..... | 23 |
| Figura 3. Clasificación de combustibles sólidos según la relación H/C y O/C..... | 25 |
| Figura 4. Principales estados cultivadores de trigo en México. | 27 |
| Figura 5. Principales estados cultivadores de algodón en México. | 27 |
| Figura 6. Hectáreas cultivadas en trigo y algodón en el Valle de Mexicali, 2007-2013..... | 28 |
| Figura 7. Gigagramos de CO ₂ generados en quemas agrícolas..... | 29 |
| Figura 8. Diferencia entre PCS y PCI..... | 34 |
| Figura 9. Principales componentes de la biomasa vegetal..... | 42 |
| Figura 10. Estructura primaria de la celulosa..... | 44 |
| Figura 11. Descripción de la fibra celulósica..... | 44 |
| Figura 12. Estructura de la celulosa estabilidad por puentes de hidrógeno..... | 45 |
| Figura 13. Arabinosilano característico de la hemicelulosa de la paja de trigo..... | 47 |
| Figura 14. Alcoholes cinámicos precursores de la lignina..... | 48 |
| Figura 15. Modelo estructural aproximado de la lignina de paja de trigo..... | 49 |
| Figura 16. Etapas del proceso de gasificación..... | 61 |
| Figura 17. Gasificadores de flujo a) ascendente, (b) descendente..... | 63 |
| Figura 18. Proceso de digestión anaeróbica..... | 65 |
| Figura 19. Relación entre análisis de caracterización y tecnologías de conversión..... | 66 |
| Figura 20. Molino de cuchillas GRINDOMIX GM 300..... | 70 |
| Figura 21. Tamizado de biomasa, tamiz N° 35..... | 70 |
| Figura 22. Prensa hidráulica 769YP-15A..... | 72 |
| Figura 23. Comprimidos de paja de trigo..... | 72 |
| Figura 24. Comprimidos de vara de algodón..... | 73 |
| Figura 25. Bomba Calorimétrica IKA C2000..... | 73 |
| Figura 26. Thermo Flash 2000..... | 77 |
| Figura 27. Equipo de extracción Soxhlet..... | 80 |
| Figura 28. Extracción en agua caliente..... | 80 |
| Figura 29. Filtración al vacío de los estratos cetónicos..... | 81 |
| Figura 30. Determinación de lignina insoluble en ácido..... | 81 |

| | |
|---|----|
| Figura 31. Montaje para la determinación del porcentaje de Holocelulosa | 83 |
| Figura 32. Muestras molidas para el análisis de composición química..... | 93 |
| Figura 33. Extractos cetónicos de paja de trigo y vara de algodón | 93 |
| Figura 34. Extractos acuosos de paja de trigo y vara de algodón..... | 94 |
| Figura 35. Lignina insoluble en ácido | 94 |
| Figura 36. Residuo sólido insoluble filtrado al vacío..... | 94 |
| Figura 37. Muestras blanqueadas con clorito sodio, holocelulosa | 95 |
| Figura 38. Muestras del biopolímero más abundante del planeta, celulosa | 95 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1 Toneladas de biomasa lignocelulósica generada en el Valle de Mexicali..... | 28 |
| Tabla 2. Emisiones originadas por quema de paja de trigo | 30 |
| Tabla 3. Especies existentes de trigo y algodón | 31 |
| Tabla 4. PCS de la paja de trigo determinado en otras regiones | 34 |
| Tabla 5. PCS de la vara de algodón determinado en otras regiones..... | 34 |
| Tabla 6. Análisis próximo de la paja de trigo..... | 36 |
| Tabla 7. Análisis próximo de la vara de algodón | 36 |
| Tabla 8. Análisis elemental en paja de trigo..... | 38 |
| Tabla 9. Análisis elemental en vara de algodón | 39 |
| Tabla 10. Análisis de composición química de la paja de trigo en otras regiones | 43 |
| Tabla 11. Análisis de composición química de la vara de algodón en otras regiones..... | 43 |
| Tabla 12. Resumen de normas y metodologías usadas | 84 |
| Tabla 13. PCS y PCI de la paja de trigo del Valle de Mexicali..... | 87 |
| Tabla 14. PCS y PCI de la vara de algodón del Valle de Mexicali | 87 |
| Tabla 15. Potencial energético de la región en base a paja de trigo | 88 |
| Tabla 16. Potencial energético de la región en base a vara de algodón | 88 |
| Tabla 17. Análisis próximo de la paja de trigo..... | 89 |
| Tabla 18. Análisis próximo de la vara de algodón | 89 |
| Tabla 19. Resultados del análisis último para paja de trigo y vara de algodón..... | 91 |
| Tabla 20. Análisis de composición química de la paja de trigo | 96 |
| Tabla 21. Análisis de composición química de la vara de algodón..... | 96 |
| Tabla 22. Factores de conversión de biomasa vegetal en etanol | 97 |
| Tabla 23. Cantidad potencial de etanol a partir de paja de trigo y vara de algodón..... | 98 |

RESUMEN

El Valle de Mexicali, es una de las regiones agrícolas más activas e importantes en México, y está ubicado en la capital del estado de Baja California. Las extensas áreas que allí se destinan a cultivos como el trigo y el algodón, han sentado un precedente por más de 50 años en la agricultura mexicana. Este Valle ubicó a Baja California como el segundo estado mexicano con mayor superficie cultivada en trigo y algodón, en 2013. Esta intensa actividad agrícola genera también grandes cantidades de residuo vegetal, dichos residuos son tradicionalmente quemados a cielo abierto *in situ*, como mecanismo de remoción de residuos y liberación de campos agrícolas. Son bien conocidos los impactos ambientales y los efectos que produce la quema agrícola en la salud de los habitantes de las poblaciones cercanas a los campos. Esta práctica, además de emitir contaminantes, no implica ningún aprovechamiento productivo de la biomasa residual.

Estos residuos representan una fuente de energía química, que puede ser convertida en otra forma de energía útil a la sociedad. La forma y la cantidad de energía, está íntimamente ligada con la eficiencia del proceso de conversión utilizado (termoquímico y bioquímico). La eficiencia del proceso de conversión depende de la tecnología de conversión empleada (gasificación, fermentación, etc.). De igual forma, la selección de la tecnología de conversión, se realiza en función de las características fisicoquímicas intrínsecas del residuo vegetal. Y las características fisicoquímicas de los residuos vegetales, son fuertemente afectadas por las condiciones geográficas y climáticas del lugar donde se originó el residuo.

Por lo tanto, para proponer aplicaciones energéticas a las grandes cantidades de material vegetal que se genera en el Valle de Mexicali, es preciso conocer las propiedades fisicoquímicas de cada residuo, con el fin de seleccionar el sistema y la tecnología de conversión más adecuada. El objetivo del presente proyecto de investigación fue determinar los principales parámetros y características fisicoquímicas de los residuos agrícolas: paja de trigo (*Triticum aestivum L.*) y vara de algodón (*Gossypium hirsutum L.*), generados en cultivos del Valle de Mexicali. Los análisis realizados se llevaron a cabo de acuerdo a estándares internacionales, como son las normas ASTM y las TAPPI. La caracterización fisicoquímica abarcó las siguientes determinaciones: poder calorífico superior e inferior;

estimación del potencial energético; análisis próximo (humedad, materia volátil, carbono fijo, cenizas); análisis elemental (carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y oxígeno); análisis de composición química (extraíbles, lignina, celulosa, hemicelulosa).

Los resultados experimentales, para la paja de trigo, indican que el poder calorífico superior fue de 14.86 MJ/kg y el inferior de 13.64 MJ/kg. Mientras que para la vara de algodón, el poder calorífico superior fue 16.91 MJ/kg y el inferior 15.75 MJ/kg. La suma de los potenciales energéticos de ambos residuos para el año 2013, se estimó en 9.05 PJ. Este potencial es equivalente a la energía que se obtendría de: 278,005 t de carbón antracita, 362,519 t de lignito o 1, 565,026 BEP.

Se encontró que la paja de trigo contiene 5.58% de humedad, 6.32% de extraíbles en cetona y 19.60% de extraíbles en agua caliente. Por otra parte, la vara de algodón contiene 6.28% de humedad, 3.84% de extraíbles en cetona y 7.74% de extraíbles en agua caliente. A continuación se muestra: el resultado del análisis próximo y análisis último, ambos expresados en base seca; y el resultado del análisis de composición química expresado en base seca y libre de extraíbles.

El análisis próximo indicó que la paja de trigo contiene 64.42% de materia volátil, 19.49% de carbono fijo y 16.09% de cenizas. Mientras que la vara de algodón contiene 72.05% de materia volátil, 20.99% de carbono fijo y 6.96% de cenizas. En el análisis elemental se encontró que la paja de trigo está compuesta por: 37.19% de carbono, 5.56% de hidrógeno, 39.82% de oxígeno, 1.14% de nitrógeno y 0.20% de azufre. Y la vara de algodón está compuesta por: 41.60% de carbono, 5.28% de hidrógeno, 45.28% oxígeno, 0.80% de nitrógeno y 0.14% de azufre. El análisis de composición química mostró que la paja de trigo contiene 20.81% de lignina, 59.69% de celulosa, 19.03% de hemicelulosa. Mientras que la vara de algodón contiene 22.33% de lignina, 54.67% de celulosa y 21.95% de hemicelulosa.

ABSTRACT

Mexicali Valley is one of the most active and important agricultural areas in Mexico which is located in the state capital of Baja California. These large areas are used to cultivate wheat and cotton, and have established a precedent for more than 50 years in Mexican agriculture. This Valley ranked Baja California as the second Mexican state with the greatest cultivated area in wheat and cotton, in 2013. This intense agricultural activity also produces large amounts of plant residue, these residues are traditionally burned outdoor *in situ*, as a mechanism of removal and release of farmlands. The environmental impacts are well known and the effects that the agricultural burning cause in the health of the inhabitants of the nearby populations to the fields. This practice, in addition to emit pollutants, does not involves any productive use of residual biomass.

These residues represent a source of chemical energy, which can be converted into another form of useful energy to the society. The form and amount of energy is intimately linked with the efficiency of the process of used conversion (thermochemical and biochemical). The efficiency of the conversion process depends on the used technology conversion (gasification, fermentation, etc.). Similarly, the section conversion of the technology is carried out according to the inherent physicochemical properties of the plant residue. The physical and chemical characteristics of plant residues are strongly affected by the geographic and climatic conditions of the place where the residue was originated.

Therefore, to suggest energy applications to the large amounts of plant material that Mexicali Valley generate, is precise to know about the physicochemical properties of each residue, in order to choose the system and the conversion technology more appropriately. The aim of this research project was to determine the main parameters and physicochemical characteristics of agricultural wastes: wheat straw (*Triticum aestivum L.*) and cotton stalk (*Gossypium hirsutum L.*), produced in crops from Mexicali Valley. The analysis were carried out according to international standards such as ASTM and TAPPI. The physicochemical characterization included the following determinations: high and low heating value; estimate of the energy potential; proximate analysis (moisture, volatile matter, fixed carbon, ash);

elemental analysis (carbon, hydrogen, sulfur, nitrogen, and oxygen); chemical analysis composition (extractive, lignin, cellulose, and hemicellulose).

Experimental results for wheat straw indicate that the higher heating value was 14.86 MJ/kg and lower was 13.64 MJ/kg. Meanwhile, the cotton stalk, the higher calorific value was 16.91 MJ/kg, and the lower calorific value was 15.75 MJ/kg. The total of the energy potentials of both residues for 2013 was estimated at 9.05 PJ. This potential is equivalent to the energy that would be obtained from: anthracite carbon 278.005 t, lignite 362.519 t, or 1 565.026 BEP.

It was found that wheat straw contains moisture 5.58%, extractive ketone 6.32% and hot water 19.60%. Moreover, the cotton stalk contains moisture 6.28%, extractive ketone 3.84% and hot water 7.74%. The following shows: The next analysis result and the last analysis, both are shown on dry basis, and the analysis result of chemical composition is shown on dry basis and free removable.

The next analysis showed that wheat straw contains 64.42% volatile matter, fixed carbon 19.49%, and ash 16.09%. Meanwhile, cotton stalk contains volatile matter 72.05%, fixed carbon 20.99%, and ash 6.96%. It was found in the elemental analysis that wheat straw is compound for: carbon 37.19%, hydrogen 5.56%, oxygen 39.82%, nitrogen 1.14%, and sulfur 0.20%. The cotton stalk is compound for: carbon 41.60%, hydrogen 5.28%, oxygen 45.28%, nitrogen 0.80%, and sulfur 0.14%. The chemical composition analysis showed that wheat straw contains lignin 20.81%, cellulose 59.69%, and hemicellulose 19.03%. Meanwhile, cotton stalk contains lignin 22.33%, cellulose 54.67%, and hemicellulose 21.95%.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

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 tanto, se hace indispensable buscar fuentes de energías renovables, respetuosas del medio ambiente que garanticen el continuo desarrollo y la calidad de vida del hombre en los siglos venideros.

La biomasa es una fuente energética renovable, con el potencial de reemplazar total o parcialmente el uso de combustibles convencionales, puesto que a partir de ella es posible obtener combustibles líquidos, sólidos y gaseosos, según la tecnología de conversión utilizada. De esta forma la biomasa constituye una importante oportunidad para el aprovisionamiento energético en las regiones donde esta se genera.

En el estado de Baja California se generan importantes cantidades de biomasa residual, proveniente de los cultivos de trigo y algodón. La preponderante actividad agrícola que se desarrolla en el estado, tiene lugar en las tierras fértiles del Valle de Mexicali. Donde los cultivos de trigo alcanzaron en el 2013 una superficie de 90,180 ha, lo cual representó el 13.20% de la superficie destinada a cultivos trigo en México [3]. Los trigales tienen un índice de generación de residuos alrededor de 7.30 t de paja de trigo por ha [4]. Esto equivale a 658,314 t de paja de trigo anual. El segundo cultivo más importante en el Valle de Mexicali, es el algodón, con una superficie cultivada de 22,173 ha en 2013, y representó el 17.67% de la superficie destinada a cultivos de algodón en el país [3]. Se estima para este cultivo un

índice de generación de residuos de 4.42 t de vara de algodón por ha [5], por tanto, al final del ciclo agrícola se generaron alrededor de 98,004 t de vara de algodón.

Las grandes cantidades de biomasa lignocelulósica que se generan como residuo al final de cada ciclo agrícola, convierten al estado de Baja California y en especial al Valle de Mexicali, en una región con un potencial trascendental para la producción de biocombustibles. Sin embargo, para proponer aplicaciones y seleccionar tecnologías de conversión adecuadas, que permitan el abastecimiento energético a partir de la biomasa residual, es indispensable estudiar y conocer las características físicas, químicas y termodinámicas del material vegetal.

1.2. JUSTIFICACIÓN

Para el desarrollo del Valle de Mexicali ha sido vital el aporte de la agricultura. Esta actividad pasó desde el monocultivo algodonero a principios del siglo XX, hasta la diversidad de cultivos que se encuentra actualmente. Sin embargo, la mayoría de los cultivos presentes son minoritarios en relación a la superficie total sembrada. Los tres cultivos mayoritarios: trigo, alfalfa y algodón, representan en promedio el 70% de la superficie total sembrada en cada ciclo agrícola. Los cultivos mayoritarios son cíclicos, excepto la alfalfa que es perenne. Los cultivos de ciclo requieren que las áreas sean cultivadas y resembradas cada cierto periodo de tiempo, esto implica la generación de grandes cantidades de material vegetal (tallos, varas) en el periodo post-cosecha. Como mecanismo para despejar los campos y facilitar la siembra de próximos cultivos, los agricultores han optado por incinerar a cielo abierto *in situ* los residuos agrícolas.

La quema a cielo abierto de los residuos agrícolas generados en el Valle de Mexicali, ocasiona serios problemas ambientales que van asociados a disminuir 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 [6]. Las densas nubes de humos y polvo que se forman, son más notorias y apreciadas por la población en los meses subsiguientes a la cosecha del trigo (junio y agosto), por ser este el cultivo con la mayor área cosechada en la región. Se estima que en 2013, el

cultivo de trigo generó 658,314 t paja, mientras el residuo proveniente del cultivo de algodón, constituido por la vara de algodón, superó las 98,004 t.

Los cultivos de trigo y algodón hacen del Valle de Mexicali una fuente importante de biomasa residual, que puede ser aprovechada para el abastecimiento energético de la región, haciendo uso de alguno de los procesos de conversión existentes e.g. procesos termoquímicos o bioquímicos. Sin embargo, la selección de la tecnología de conversión depende significativamente de las características físicas, químicas y termodinámicas del material biomásico [7]. Así mismo dichas características dependen del tipo de biomasa, condiciones climáticas de la región, técnicas de cultivo y tipo de suelo, entre otros. Por tanto, para proponer aplicaciones energéticas a partir de paja de trigo y vara de algodón generada en los cultivos del Valle de Mexicali, es indispensable llevar a cabo análisis próximo, análisis elemental, análisis de composición química y determinación del poder calorífico en el material vegetal. A partir de estos análisis también se podrá estimar el potencial energético de la región y evaluar su viabilidad como fuente energética.

No existen en México datos experimentales reportados sobre las características fisicoquímicas de la biomasa agrícola-residual: paja de trigo y vara del algodón, por lo que es necesario estudiar y conocer dichas características, para empezar a explorar los múltiples beneficios que trae consigo el uso de una fuente de energía renovable como la biomasa. Entre estos beneficios: se evita la incineración a cielo abierto de los residuos agrícolas, eliminando los efectos que dicha incineración produce sobre las poblaciones cercanas a los campos agrícolas; se promueve la diversificación de los combustibles, disminuyendo la dependencia de los combustibles fósiles; se reducen emisiones de gases efecto invernadero y otros contaminantes, generando la posibilidad de participar por bonos de carbono; se valoriza los residuos agropecuarios, lo cual promueve e incentiva la economía rurales en el municipio de Mexicali. 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. HIPÓTESIS

- Las características fisicoquímicas de la paja de trigo y vara de algodón generada en el Valle de Mexicali, serán diferentes a otras regiones de mundo.
- Los análisis fisicoquímicos permitirán proponer aplicaciones y seleccionar tecnológicas de conversión adecuadas, para el aprovechamiento energético de la paja de trigo y la vara de algodón en la región.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. Objetivo general

Caracterizar y determinar las propiedades fisicoquímicas de los residuos agrícolas: vara de algodón y paja de trigo generados de los cultivos del Valle de Mexicali, México.

1.4.2. Objetivos específicos

- ✚ Determinar el poder calorífico superior e inferior de la paja de trigo y de la vara de algodón.
- ✚ Realizar el análisis próximo o análisis inmediato, que incluye la determinación del contenido humedad, ceniza, material volátil y carbono fijo.
- ✚ Realizar el análisis último o análisis elemental, que comprende la determinación de carbono, hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno en estado elemental.
- ✚ Realizar el análisis de la composición química, que abarca la determinación de lignina, celulosa, hemicelulosa y sustancias extractivas.
- ✚ Estimar el potencial energético de la región, en base a la cantidad de residuo vegetal generado en los cultivos de trigo y algodón del Valle de Mexicali, entre el periodo 2007-2013.

REFERENCIAS

- [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] INIFAP. (2008). Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. Estudio estadístico-documental sobre variedades, grupos y calidad de trigo del Valle de Mexicali.
- [5] Gemtos, T. A., & Tsiricoglou, T. (1999). Harvesting of cotton residue for energy production. *Biomass and Bioenergy*, 16(1), 51-59.
- [6] Coronado M.O., Montero G., García C., Pérez A., Pérez L.J. (2012). Emisiones de las quemas de paja de trigo en el valle de Mexicali, 1987-2010. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 28(1), 117-124.
- [7] Torres R., Montero G., Jaramillo B., Coronado M., Romero E., Beleño MT. (2013). Estudio preliminar para la caracterización de la paja de trigo del valle de Mexicali. *Memorias del XXXV encuentro nacional de la AMIDIQ*. ISBN 978-607-95593-2-8. pp. 2083-2088

CAPÍTULO II

DEFINICIÓN, ORIGEN Y CLASIFICACIÓN DE LA BIOMASA

2.1. BIOMASA

2.1.1. Definición de Biomasa

En el contexto de las energías renovables, la biomasa se define como toda materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, susceptible de ser utilizada como fuente de energía. Excluyendo, el material biológico que ha sido englobado en formaciones geológicas sufriendo procesos de mineralización como el carbón, el petróleo y el gas natural [1].

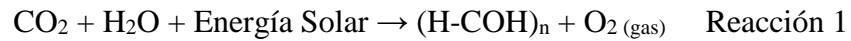
2.1.2. Origen

La producción primaria de la biosfera implica la transformación de la energía lumínica del sol en energía química, por acción de organismos fotosintéticos. Estos organismos a través de procesos biológicos utilizan la energía solar captada en la fotosíntesis para sintetizar hidratos de carbono, ácidos grasos, vitaminas y proteínas. La acumulación de los compuestos de síntesis en las estructuras celulares de estos organismos produce la formación y crecimiento de complejas formas de vida, que son el sustento para las demás cadenas tróficas en el planeta. La masa que forman y acumulan los organismos autótrofos como las plantas durante su crecimiento se les conoce como biomasa vegetal. Otro tipo de biomasa es la que generan aquellos organismos que aprovechan y consumen la biomasa vegetal generando nuevas estructuras celulares conocida como biomasa animal [2].

2.1.3. Importancia Ambiental

El desarrollo de la biomasa vegetal involucra la conversión de compuestos inorgánicos como el dióxido de carbono (CO_2) y agua en compuestos orgánicos, haciendo uso de la energía solar captada por el cloroplasto en el proceso de fotosíntesis. Durante este proceso se reduce

la molécula de CO₂ y como productos de formación se obtienen; azúcares y oxígeno. El oxígeno se libera en forma de gas [2]. Como se muestra en la Reacción 1.



Teóricamente, el dióxido de carbono que se genera durante la combustión de la biomasa es equivalente al fijado por las plantas durante la etapa de crecimiento, es decir, el carbono liberado hace parte de la atmosfera actual y no del subsuelo. Por tanto, la biomasa se considera una fuente limpia y renovable de energía, cuyo balance neutro en cuanto a emisiones de CO₂ no contribuye al aumento del efecto invernadero [3] [4]. La Figura 1 resume la fijación y liberación del dióxido de carbono de la biomasa.

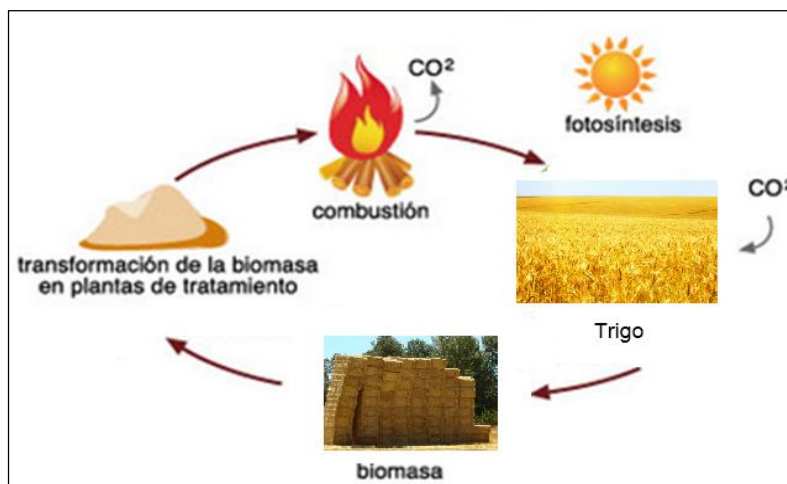


Figura 1. Balance neutro de emisiones de CO₂.

2.2. CLASIFICACIÓN DE LA BIOMASA

En la literatura se pueden encontrar diferentes formas de clasificación de biomasa, estas varían dependiendo la disciplina que realiza la clasificación. En general los criterios comúnmente utilizados para la clasificación son: el origen de la biomasa, su disposición final, las características especiales del material, los componentes estructurales, etc. Algunas de las clasificaciones más relevantes se describen a continuación.

2.2.1. Clasificación de la biomasa según su origen

La clasificación de la biomasa según su origen se divide en dos grandes bloques, biomasa vegetal y cultivos energéticos, como se muestra en la Figura 2 [2] [5]:

- Biomasa natural: se produce en ecosistemas naturales, pero la explotación intensiva de este recurso no es compatible con la protección del medio ambiente.
- Biomasa residual: es la biomasa que se genera como residuo en diferentes actividades, esta se divide en cuatro tipos.
 - Residuos agrícolas: es la planta o la porción de ella cultivada, que es preciso separar para obtener el fruto o para facilitar el cultivo propio o posterior, incluye los restos de poda, rastrojos de cultivo, paja, etc.
 - Residuos forestales: hace referencia a los residuos que se producen en el bosque, comprende los residuos de tratamientos silvícolas y cortes de pies maderables
 - Residuos industriales: incluye los residuos que produce la industria agrícola e.g. bagazos, orujo, cascara, vinaza, huesos, etc. La industria forestal e.g. fábricas de pasta, papel y los aserradores.
 - Residuos biodegradables: comprende los residuos urbanos y ganaderos, aquellos residuos purines, estiércol, fangos de depuración, domiciliarios, mataderos, sebos, etc.
- Cultivos energéticos: son cultivos de plantas con un alto contenido energético, cuyo único objetivo es ser empleados como fuente de energía.
- Excedentes agrícolas: son utilizados para completar los cultivos no alimentarios, de esta forma sustituir parcialmente los biocarburantes y combustibles fósiles.

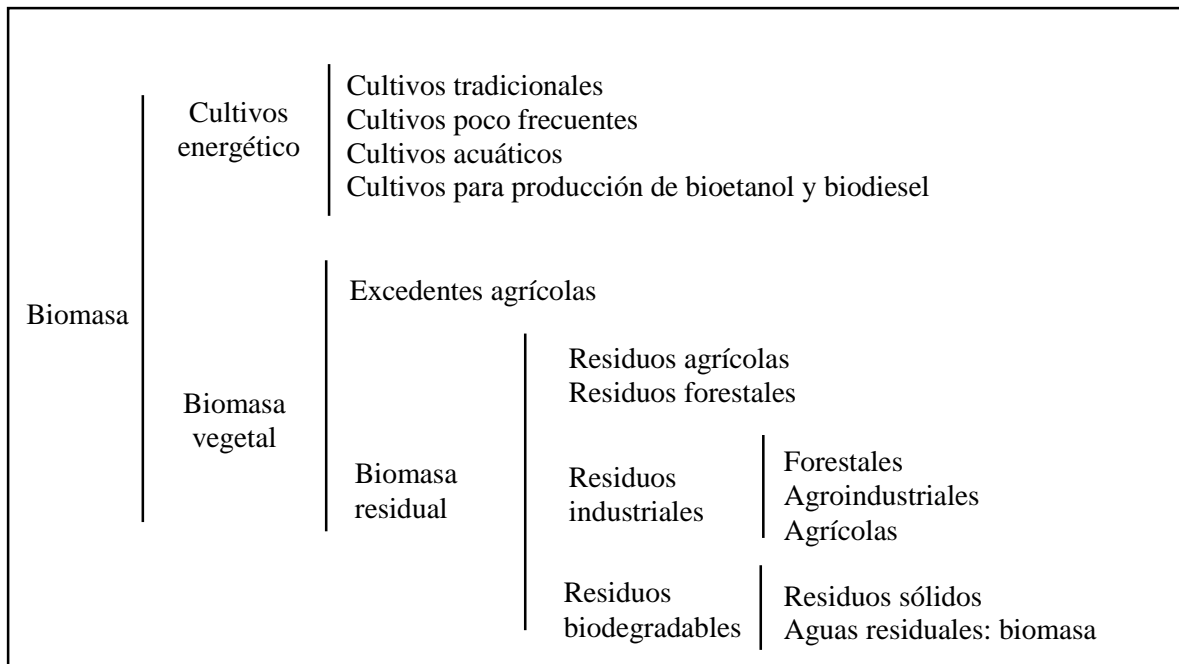


Figura 2. Clasificación de la biomasa según su origen [2] [5].

2.2.2. Clasificación de la biomasa según sus componentes estructurales

Los biocombustibles sólidos son de origen vegetal, por tanto presentan estructuras macro y micro moleculares muy variadas. Dichas estructuras varían según el tejido que se esté analizando, tales como; las hojas, los tallos, las ramas, las raíces, los tubérculos, los frutos, las semillas o la paja de cereal. En general, la biomasa sólida está compuesta por hidratos de carbono. En función de la fracción predominante, o de interés para su utilización final, se obtienen cuatro tipos de biomasa [6].

- Biomasa lignocelulósica: es aquella compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y la lignina, componentes que conforman la pared celular de los vegetales. Como ejemplo se tienen: residuos generados por la agricultura herbácea e.g. paja de trigo, tallo de algodón. residuos forestales, corteza o aserrín de industrias madereras, etc.

- Biomasa amilácea: en la biomasa amilácea los hidratos de carbono se encuentran en forma de polisacáridos de reserva, como el almidón y la inulina, como es el caso de los granos de cereales, papa, etc.
- Biomasa azucarada: el componente hidrocarbonado predominante está constituido por azúcares, bien sean monosacáridos (glucosa o fructosa) o disacáridos (sacarosa), e.g. remolacha y la caña de azúcar.
- Biomasa oleaginosa: el componente principal o más representativo para su uso final, son los lípidos, básicamente aceites y gomas. Los ejemplos más comunes son: semillas de girasol, algas y frutos de olivos.

2.2.3. Clasificación de combustibles sólidos según su relación atómica

La clasificación basada en la relación atómica nos ayuda a entender, entre otras cosas, el valor del poder calorífico de un combustible. Por ejemplo, el poder calorífico superior de la biomasa se correlaciona bien con la relación oxígeno-carbono (O/C), una reducción de 20.5 a 15 MJ/kg en el valor del poder calorífico superior equivale a un aumento de la relación O/C de 0.86 a 1.03. Por otra parte, cuando la relación hidrógeno-carbono (H/C) aumenta, el poder calorífico superior del combustible se reduce [7].

La relación atómica se basa en el contenido de hidrógeno, oxígeno y carbono de combustibles sólidos, cuando dichos combustibles están en base seca y libre de ceniza. En la Figura 3 se grafican las relaciones atómicas (H/C) vs (O/C) para combustibles sólidos con diferentes concentraciones de carbono. Se grafica desde antracita, material rico en carbono hasta biomasa leñosa, material con bajos contenidos de carbono. Como resultados se obtienen un conjunto de áreas conocidas como diagrama *van Krevelen*. En el gráfico, se puede observar que la biomasa presenta altas proporciones de H/C y O/C con respecto a los combustibles fósiles, lo cual explica su menor poder calorífico [8].

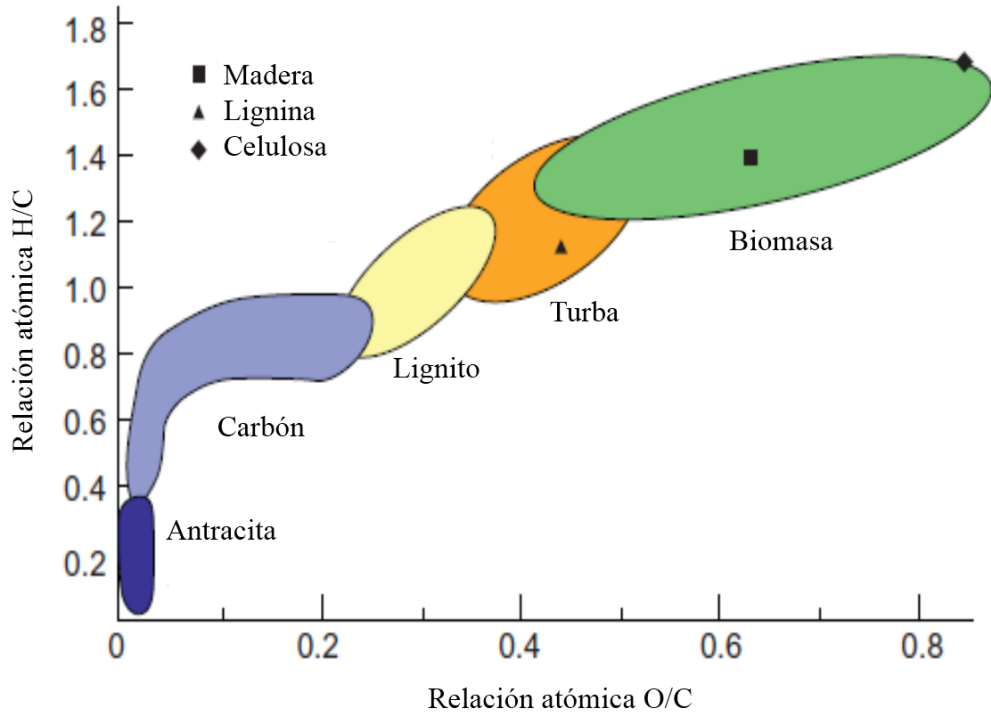


Figura 3. Clasificación de combustibles sólidos según la relación H/C y O/C [8] [9].

REFERENCIAS

- [1] Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588. (2003). Biocombustibles sólidos – terminología, definición y descripción.
- [2] Castells, X. E. (2012). *Energía, Agua, Medioambiente, territorialidad y Sostenibilidad*. Ediciones Díaz de Santos S.A. pp. 745-751.
- [3] Darvell, L. I., Jones, J. M., Gudka, B., Baxter, X. C., Saddawi, A., Williams, A., & Malmgren, A. (2010). Combustion properties of some power station biomass fuels. *Fuel*, 89(10), 2881-2890.
- [4] Nhuchhen, D. R., & Salam, P. A. (2012). Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: A new approach. *Fuel*, 99, 55-63.
- [5] Castells, X. E. (2012). *Tratamiento y valorización energética de residuos*. Ediciones Díaz de Santos S.A. pp. 119-134.
- [6] Nogués, F. S., García-Galindo, D., & Rezeau, A. (2010). *Energía de la Biomasa (volumen I)*. Universidad de Zaragoza. pp. 125-180,
- [7] Basu, P. (2013). *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory*. Academic Press. Pp. 47-86.
- [8] Jones, J. M., Nawaz, M., Darvell, L. I., Ross, A. B., Pourkashanian, M., & Williams, A. (2006). Towards biomass classification for energy applications. *Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, 1, 331-339.
- [9] Baxter L.L. (1993) Ash deposition during biomass and coal combustion: a mechanistic approach, *Biomass Bioenergy* 4 (2), 85–102.

CAPÍTULO III

BIOMASA LIGNOCELULÓSICA GENERADA EN MEXICALI

3.1. CULTIVOS DE TRIGO Y ALGODÓN

3.1.1. Cultivos de trigo y algodón; México y Mexicali

En México, la superficie cosechada en cultivos de trigo y algodón durante el año 2013 fue 683,044 ha y 125,432 ha, respectivamente. En el mismo período, Baja California fue el segundo estado productor de trigo y algodón, como se muestra en las Figuras 4 y 5. La preponderante actividad agrícola desarrollada en el estado, tiene lugar en el Valle de Mexicali, donde el área destinada a los cultivos de trigo y algodón representó en 2013, el 12.17% y 17.67% de la superficie nacional destinada a los cultivos mencionados, respectivamente [1].

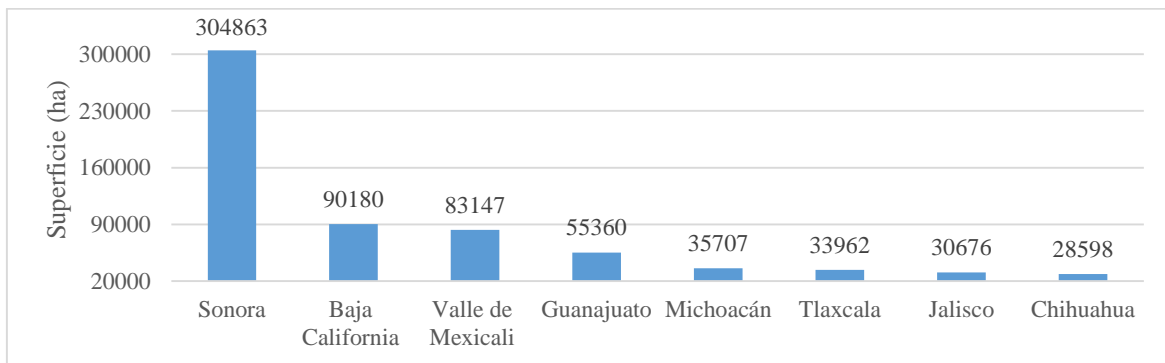


Figura 4. Principales estados cultivadores de trigo en México.

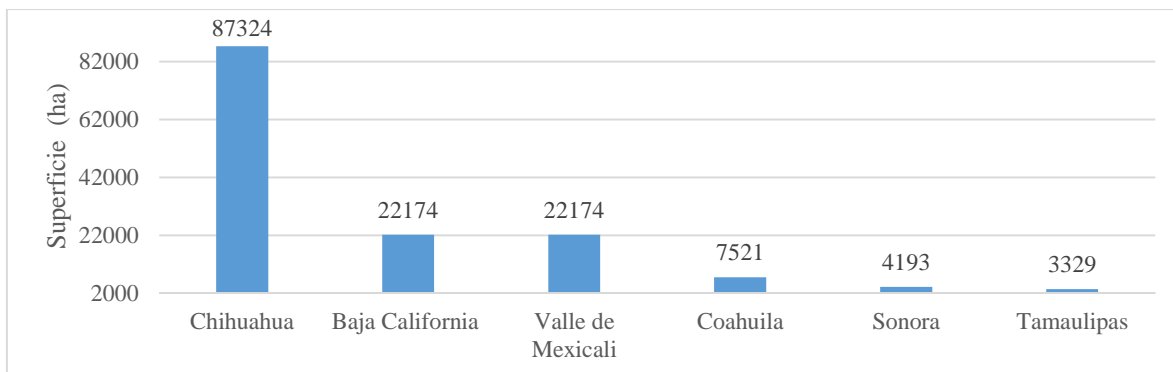


Figura 5. Principales estados cultivadores de algodón en México.

3.1.2. Serie cronológica de los cultivos de trigo y algodón en Valle de Mexicali

Encontramos una gran variedad de cultivos cíclicos en el Valle de Mexicali, los más representativos son el trigo en grano y el algodón hueso. En la Figura 6, se observa el comportamiento del área cultivada en hectáreas, durante los años 2007 hasta el 2013 [1].

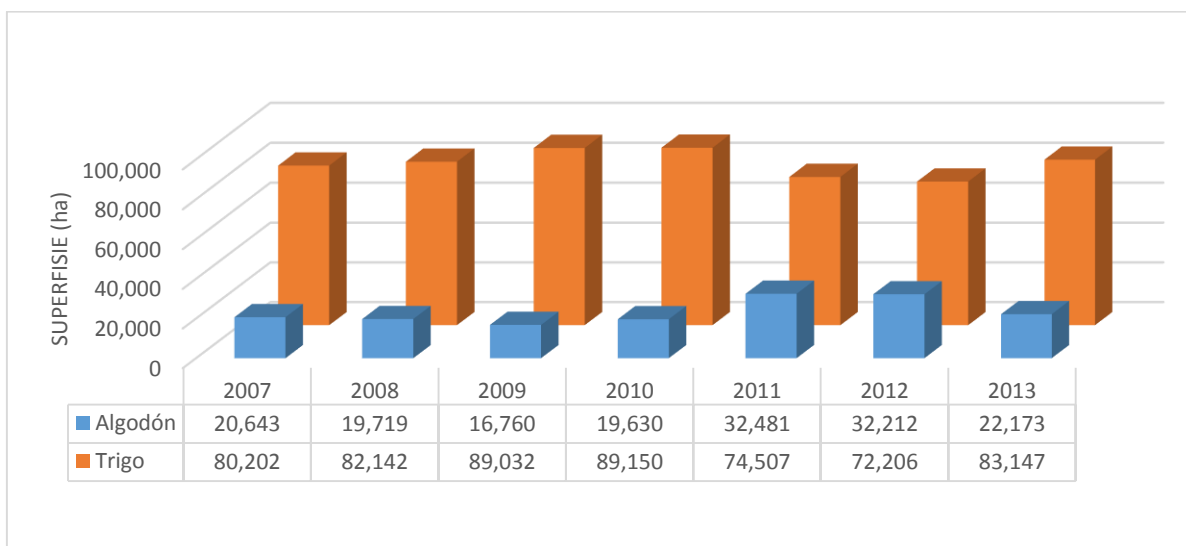


Figura 6. Hectáreas cultivadas en trigo y algodón en el Valle de Mexicali, 2007-2013.

3.1.3. El Valle de Mexicali como fuente de biomasa lignocelulósica

El Valle de Mexicali, es una región con alto potencial para el abastecimiento energético a partir de biomasa lignocelulósica. La Tabla 1 muestra un estimado de las toneladas de residuo lignocelulósico, generadas a partir de los cultivos de trigo y algodón, entre el 2007 y 2013. La estimación se realiza teniendo en cuenta un índice de generación de residuos de 7.3 t/ha, para cultivos de trigo y 4.4 t/ha, para cultivos de algodón [2] [3].

Tabla 1. Toneladas de biomasa lignocelulósica generada en el Valle de Mexicali

| Residuo | 2007 | 2008 | 2009 | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Paja de trigo | 585,474 | 599,636 | 649,933 | 650,795 | 543,901 | 527,103 | 606,973 |
| Vara de algodón | 90,829 | 86,763 | 73,744 | 86,372 | 142,916 | 141,732 | 97,561 |

3.2. QUEMA DE RESIDUOS AGRÍCOLAS

Una antigua práctica agrícola ha tenido lugar en diversas regiones del mundo, esta consiste en la incineración a cielo abierto *in situ* de los residuos que generan los cultivos en el periodo post-cosecha. En la Figura 7 se presentan las emisiones originadas por la quema de paja de trigo, en México y en los cinco principales países productores de trigo en el mundo. Según datos de la FAO, en México se produjo la emisión de 18.15 gigagramos de CO₂, como producto de la incineración a cielo abierto *in situ* de los residuos lignocelulósicos generados en los cultivos de trigo durante el año 2010 [4].

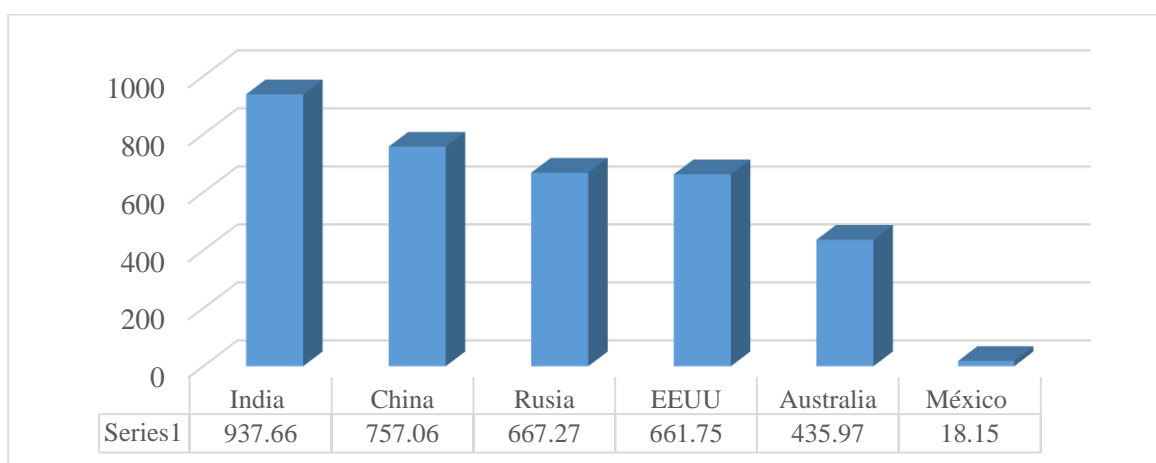


Figura 7. Gigagramos de CO₂ generados en quemas agrícolas.

Algunas de las razones por las cuales los agricultores deciden incinerar los residuos agrícolas son [5]:

- a. Económicas: el agricultor evita el uso de maquinaria, esto ahorra diésel, sueldo del operador y desgaste del equipo.
- b. Técnicas: los nutrientes y minerales que contiene la paja del trigo deben ser incorporados a los campos para mantener el equilibrio de los suelos. Sin embargo, la incorporación de estos, requiere de un tratamiento especial que resulta muchas veces costoso, como es el arado de campo, el uso de compactadores etc. La quema de los residuos sobre los campos ayuda a eliminar la maleza y controlar la proliferación de plagas entre los cultivos.

- c. Cronológicas: agricultor quema los residuos para ahorrar tiempo y preparar el suelo para el siguiente cultivo.

La quema agrícola no ha sido ajena al Valle de Mexicali. Se estima que el 85% del residuo biomásico que generan los cultivos de trigo y algodón, tienen como disposición final la quema a cielo abierto *in situ*. Esta práctica genera serios problemas ambientales que van asociados a disminuir la calidad del aire y la calidad de vida en la localidades cercanas a los campos agrícolas. Las principales quejas sobre la contaminación del aire son el olor y la falta de visibilidad, desde un punto de vista estético, y la seguridad. Las partículas suspendidas y los gases generados, están relacionados directamente con problemas respiratorios en los habitantes. Estudios realizados en el 2003 y 2004, sobre las emisiones originadas por la incineración de paja de trigo en el Valle de Mexicali se muestran en la Tabla 2 [5]. Estudios más recientes señalan que en 2010 se produjo la emisión de 41,913 t de metano, monóxido de carbono y material particulado [6].

Tabla 2. Emisiones originadas por quema de paja de trigo

| Año | Superficie sembradas (ha) | Superficie quemadas (ha) | CO (kg) | H ₂ C _{2n+1} (kg) | PM ₁₀ (kg) | NO ₂ (kg) |
|------|---------------------------|--------------------------|------------|---------------------------------------|-----------------------|----------------------|
| 2003 | 70,035 | 59,530 | 13,870,490 | 1,160,835 | 1,666,840 | 520,888 |
| 2004 | 101,900 | 86,615 | 20,181,295 | 1,688,993 | 2,425,220 | 757,881 |

3.3. CLASIFICACIÓN TAXONÓMICA DEL TRIGO Y EL ALGODÓN

El trigo y el algodón taxonómicamente pertenecen al género *Triticum L* y *Gossypium L*, respectivamente. Se han reportado la existencia de más de 100 especies para cada uno de los géneros mencionados, algunos de ellos se muestran la Tabla 3. De las especies se derivan las variedades, que son modificaciones genéticas realizadas en las especies con el fin de adaptarlas a las condiciones particulares de una determinada región.

Tabla 3. Especies existentes de trigo y algodón

| Género: <i>Triticum</i> L- trigo | Género: <i>Gossypium</i> L-algodón |
|----------------------------------|------------------------------------|
| Especies | |
| <i>Triticum aestivum</i> | <i>Gossypium hirsutum</i> L |
| <i>Triticum durum</i> | <i>Gossypium barbadense</i> L. |
| <i>Triticum araraticum</i> | <i>Gossypium arboreum</i> L. |
| <i>Triticum boeoticum</i> | <i>Gossypium thurberi</i> |

En Baja California se cultivan principalmente dos tipos de trigo: Trigo harinero cuya especie es *Triticum aestivum* y se utiliza en la elaboración de panes, tortillas, galletas y repostería; Trigo cristalino que pertenece al género *Triticum durum* y es usado para elaboración de pastas alimenticias como espagueti, sopas secas, etc. El segundo cultivo más importante en el estado es el algodón, y las variedades cultivadas pertenece a la especie *Gossypium hirsutum* L [7].

REFERENCIAS

- [1] SIAP. (2013). Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. Dirección URL:
http://www.siap.gob.mx/index.php?option=com_wrapper&view=wrapper&Itemid=349
- [2] INIFAP. (2008). Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias. Estudio estadístico-documental sobre variedades, grupos y calidad de trigo del Valle de Mexicali.
- [3] Gemtos T, Tsiricoglou T. (1999). Harvesting of cotton residue for energy production. *Biomass and bioenergy* 16 (1) pp. 52.
- [4] FAO. (2012). Food and Agriculture Organization of the United Nations for a world without hunger. Dirección URL:
<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>
- [5] Quintero Núñez, M., & Moncada Aguilar, A. (2008). Contaminación y control de las quemas agrícolas en Imperial, California, y Mexicali, Baja California. *Región y sociedad*, 20(43), 3-24.
- [6] Coronado O., Montero A., García G., Pérez S., Pérez P. (2012). Emisiones de las quemas de paja de trigo en el valle de Mexicali, 1987-2010. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 28(1) 117-124.
- [7] INIFAP. (2010). Instituto Nacional De Investigaciones Forestales, Agrícolas Y Pecuarias. ROELFS F2007 variedad de trigo harinero para el noroeste de México. Primera Edición. ISBN 978-607-425-324-5.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS PARA CARACTERIZAR BIOMASA LIGNOCELULÓSICA

4.1. PODER CALORÍFICO

El poder calorífico indica la cantidad de energía liberada por unidad de masa de carburante, como consecuencia de la reacción química de combustión, completa y controlada, que lleva a la formación de CO_2 y H_2O . El poder calorífico es uno de los parámetros de mayor importancia en un combustible, es indispensable para llevar a cabo: a) el diseño y control de cámaras de combustión de biomasa, b) el diseños, simulaciones y análisis de sistemas térmicos, c) la determinación y optimización de la biomasa necesaria para la producción de energía, así como para el diseño de instalaciones de almacenamiento [1] [2]. El poder calorífico puede ser informado sobre dos bases; Poder Calorífico Superior (PCS) y Poder Calorífico Inferior (PCI).

4.1.1. Poder Calorífico Superior

El PCS es la cantidad total de calor o energía desprendida en la combustión completa de una unidad de masa de combustible, cuando el vapor de agua originado en la combustión está en estado condensado, y el calor latente de la transición vapor-líquido se contabiliza [3].

4.1.2. Poder Calorífico Inferior

El PCI es la cantidad total de calor o energía desprendida en la combustión completa de una unidad de masa de combustible, cuando el vapor de agua originado en la combustión, permanece en estado gaseoso [4]. Resultados del PCS y PCI determinado en diferentes regiones del mundo para los residuos, paja de trigo y vara de algodón se muestran en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4. PCS de la paja de trigo determinado en otras regiones

| Región | PCS (MJ/kg) | Referencias |
|-------------|-------------|-------------|
| Turquía | 17.00 | [5] |
| España | 17.34 | [6] |
| Reino Unido | 17.30 | [7] |
| India | 17.98 | [8] |
| Holanda | 17.51 | [9] |
| Dinamarca | 16.44 | [10] |

Tabla 5. PCS de la vara de algodón determinado en otras regiones

| Región | PCS (MJ/kg) | Referencias |
|----------------|-------------|-------------|
| Holanda | 18.26 | [9] |
| Reino Unido | 17.40 | [11] |
| Estados Unidos | 15.83 | [12] |
| Dinamarca | 17.28 | [10] |

4.1.3. Relación entre el PCS y PCI

Durante el proceso de combustión parte de la energía del combustible se escapa del sistema. Esta energía está asociada al calor en el vapor de agua generado durante la combustión, el cual no se aprovecha, puesto que se libera por las chimeneas de las cámaras de combustión. Por esta razón, como se muestra en la Figura 8, el valor del PCI siempre será menor que el PCS.

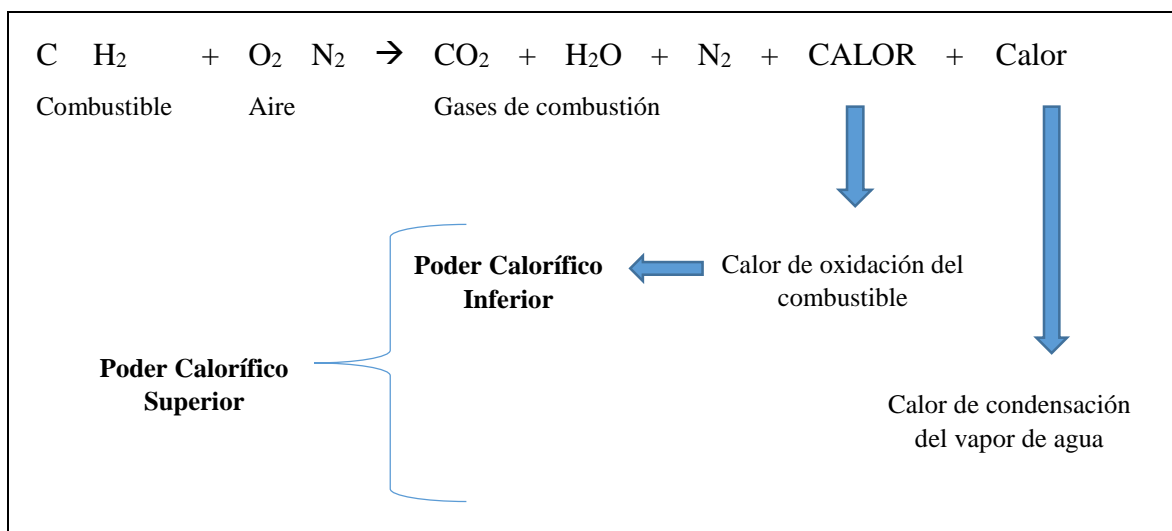
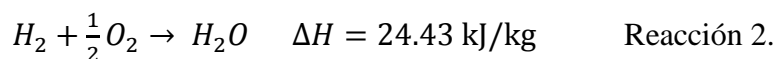


Figura 8. Diferencia entre PCS y PCI.

La relación que existe entre el PCS y PCI es la entalpía de vaporización del agua formada en la combustión. La entalpia másica de vaporización del agua a 25°C es 24.43 kJ/kg [13]. Esta agua proviene de la humedad y contenido de hidrógeno en el combustible. La reacción de oxidación del hidrógeno a agua, se muestra en la Reacción 2.



De los pesos atómicos de las especies relacionadas en la reacción anterior, se deduce que por cada kg de hidrógeno existente se producen 9 kg de agua. La Ecuación 1 permite calcular el PCI de un combustible a partir del PCS, ambos parámetros expresados en base seca.

$$PCI = PCS - (9 \times 24.43 \times H) \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde H es la fracción másica del hidrógeno en el combustible en base seca y los poderes caloríficos están expresado en kJ/kg [14].

4.2. ANÁLISIS PRÓXIMO

El análisis próximo se utiliza para cuantificar la composición sólida, gaseosa y no combustible, de un material combustible, representada por el carbono fijo, materia volátil y las cenizas, respectivamente [15]. Este análisis es quizás, entre los análisis empleados para caracterizar biomasa lignocelulósica, el que presenta menor complejidad puesto que no requiere sofisticados equipos de laboratorio. Sin embargo, la información que suministra es indispensable para determinar el proceso de conversión más conveniente i.e procesos biológicos o termoquímicos, también permiten establecer criterios de calidad de combustible, entre otros.

En las Tablas 6 y 7, se muestran los resultados del análisis próximo, para paja de trigo y vara del algodón en diferentes regiones del mundo. Los resultados están expresados en porcentaje másico y libre de humedad.

Tabla 6. Análisis próximo de la paja de trigo

| Región | Carbono Fijo | Materia Volátil | Ceniza | Referencias |
|-------------|--------------|-----------------|--------|-------------|
| Turquía | 23.50 | 63.00 | 13.50 | [5] |
| España | 18.20 | 76.00 | 5.30 | [6] |
| Reino Unido | 16.70 | 79.00 | 4.30 | [7] |
| India | 10.98 | 82.12 | 6.90 | [8] |
| Holanda | 19.80 | 71.30 | 8.90 | [9] |
| Dinamarca | 18.00 | 74.90 | 7.10 | [10] |
| China | 14.20 | 85.80 | 8.90 | [16] |

Tabla 7. Análisis próximo de la vara de algodón

| Región | Carbono Fijo | Materia Volátil | Ceniza | Referencias |
|----------------|--------------|-----------------|--------|-------------|
| Holanda | 22.43 | 70.89 | 6.68 | [9] |
| Reino Unido | 18.80 | 76.10 | 5.10 | [11] |
| Estados Unidos | 17.30 | 65.40 | 17.30 | [12] |
| Dinamarca | 26.50 | 68.90 | 4.60 | [10] |
| China | 24.34 | 75.66 | 1.75 | [16] |

4.2.1. Humedad

La humedad presente en la biomasa lignocelulósica favorece la transformación de ésta en biocombustibles, a través de procesos biológicos. Estos procesos utilizan organismos vivos, hongos, bacterias y enzimas que no son afectados por el porcentaje promedio de humedad libre e higroscópica que presenta la biomasa vegetal. Sin embargo, cuando se considera a la paja de trigo y a la vara de algodón como biocombustible sólido, la humedad trae consigo varios inconvenientes. Esta añade peso no valioso al combustible, haciendo que disminuya su densidad aparente. Provocando aumentos en los costos de transporte y creando la necesidad de disponer de depósitos más grandes para el almacenamiento de la biomasa [14].

A diferencia de los procesos biológicos, los efectos ocasionados por la humedad son apreciables en los procesos termoquímicos, puesto que la evaporación del agua implica consumo de energía. Parte de la energía del combustible es usada en la evaporización de ésta,

disminuyendo la calidad y la eficiencia de la combustión. El deterioro y la calidad física de la biomasa lignocelulósica, también se encuentra relacionada con la humedad que facilita el proceso de respiración microbiana. No obstante, estos problemas son superados con hornos de secado y especificaciones en el diseño del sistema de combustión [6].

4.2.2. Materia volátil

El contenido de materia volátil en un combustible, se considera como la fracción (excepto la humedad) que se libera cuando dicho combustible se calienta a alta temperatura en ausencia de aire. La masa liberada por efectos del calentamiento proviene de dos fuentes. La primera es la fuente orgánica o fracción energéticamente activa del combustible, compuesta por hidrocarburos de bajo peso molecular, monóxido de carbono e hidrógeno. Y la segunda, es la fuente inorgánica o fracción energéticamente inactiva del combustible, compuesta por dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno, dióxido y trióxido de azufre [6].

El contenido de volátiles en la biomasa constituye una importante propiedad que influye en la descomposición térmica del material y el diseño de la planta. Los volátiles, también son responsables de la reactividad que presenta el combustible. Un alto contenido de volátiles hace más fácil la ignición a bajas temperaturas, incrementando la eficiencia del proceso de combustión [14].

4.2.3. Carbono fijo

El carbono fijo es la fracción remanente después que la materia volátil se libera completamente, con excepción de las cenizas y la humedad, este se quema y forma *Char*. El carbono fijo se quema lentamente durante el proceso de combustión sin formar llama. Su valor es usado para calcular el tiempo de resistencia al quemado hasta completar la combustión. Esto permite determinar el flujo másico óptimo de alimentación a la caldera.

El cociente que se obtiene al dividir la materia volátil entre el carbono fijo, es usado como un índice del grado de reactividad de la biomasa. Cuanto mayor sea este factor, más fácil es el encendido y menor es la etapa de la residencia hasta completar la combustión [6].

4.2.4. Cenizas

Ceniza es el residuo inorgánico que queda después de la combustión de carbono fijo. El porcentaje y la composición química de la ceniza varían según la fuente de biomasa y los métodos de recolección empleados. El contenido de ceniza es un factor a tener en cuenta debido a que disminuye el poder calorífico y la eficiencia de la combustión, puesto que su deposición en los tubos de las calderas o intercambiadores dificulta la transferencia de calor. Los altos contenidos de cenizas afectan los costos de transporte, las emisiones de polvo, el mantenimiento, los procesos y tratamientos así como la tecnología de combustión elegida. Sin embargo, las cenizas pueden ser utilizadas como fertilizantes para el tratamiento de suelos erosionados o en la industria de hormigón [14].

4.3. ANÁLISIS ELEMENTAL

La composición elemental de un combustible se expresa en términos de sus elementos básicos, a excepción de la humedad y constituyentes inorgánicos (ceniza). El análisis último o análisis elemental, constituye la determinación de los porcentajes máxicos de carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S) de un combustible [17].

Estos elementos están presentes en los biocombustibles sólidos en concentraciones que varían según el origen y el tipo de biomasa. Las Tablas 8 y 9, se muestran los valores del análisis elemental para la paja de trigo y la vara de algodón determinados en diferentes regiones del mundo.

Tabla 8. Análisis elemental en paja de trigo

| Región | C | H | O | S | N | Referencia |
|---------------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------------|
| Turquía | 45.5 | 5.10 | 34.1 | - | 1.8 | [5] |
| España | 45.58 | 6.04 | 46.60 | 0.59 | 1.18 | [6] |
| Reino Unido | 48.50 | 5.50 | 43.90 | 0.10 | 0.30 | [7] |
| India | 42.95 | 5.35 | 46.99 | - | - | [6] |
| Holanda | 43.20 | 5.00 | 39.40 | 0.10 | 0.61 | [9] |
| Dinamarca | 45.80 | 5.96 | 40.13 | 0.16 | 0.45 | [10] |
| China | 48.32 | 2.54 | 48.21 | 0.11 | 0.82 | [16] |

Tabla 9. Análisis elemental en vara de algodón

| Región | C | H | O | S | N | Referencias |
|----------------|-------|------|-------|------|------|-------------|
| Holanda | 43.65 | 5.81 | 43.31 | 0.01 | - | [9] |
| Reino Unido | 47.07 | 4.58 | 42.10 | - | 1.15 | [11] |
| Estados Unidos | 39.47 | 5.07 | 39.14 | 0.02 | 1.20 | [12] |
| Dinamarca | 51.20 | 4.96 | 37.10 | 1.24 | 0.95 | [10] |
| China | 48.56 | 6.12 | 44.89 | 0.13 | 0.30 | [16] |

Determinar la composición elemental de un biocombustible sólido es de gran utilidad para prever su comportamiento cuando se somete a los diferentes pre-tratamientos (condiciones de almacenamiento, dificultada en la molienda, abrasividad, etc.). Asimismo permite predecir cómo se comportará el carburante en el proceso de combustión (facilidad de ignición, especies gaseosas producidas, formación de inquemados) o conocer su propensión a convertirse en escoria y suciedad [18].

4.3.1. Carbono, hidrógeno y oxígeno

Los principales componentes de los biocombustibles sólidos son C, H y O. Tanto el C y el H se oxidan durante la combustión a través de una reacción exotérmica, como resultado de dicha reacción se obtiene la formación de CO₂ y H₂O [19].

El CO₂ se forma y se emite como un importante producto de la combustión completa, sin embargo, la combustión incompleta puede dar lugar a emisiones de contaminantes basados en el carbono no quemados, como el monóxido de carbono, hidrocarburos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, alquitrán y hollín. Una reducción efectiva de estos contaminantes se puede lograr optimizando el proceso de combustión, es decir, proporcionando una adecuada mezcla entre el combustible y el aire, suficiente tiempo de retención (> 1,5 s) a altas temperaturas (> 850°C) y bajos excesos de aire. Los hornos modernos vienen dotados con sistemas eficaces para el control de procesos, donde las concentraciones de contaminantes no quemados pueden reducirse a niveles cercanos a cero (por ejemplo CO < 50 mg/Nm³ y C_xH_y < 5 mg/Nm³, con 11% de O₂ [19] [20].

El contenido de C y H contribuyen positivamente en el aumento del PCS. El H también influye en el PCI debido a la formación de agua y juega un papel importante en todos los sistemas de combustión. Cuanto mayor es la relación de H + C/O de un combustible, mayor es su PCS [21] [22]. Por otra parte, la biomasa presenta altos contenidos de oxígeno. Desafortunadamente, el oxígeno no hace ninguna contribución útil al poder calorífico, aumenta la producción de volátiles y hace que sea difícil la transformación de la biomasa en combustibles líquidos. El alto contenido de oxígeno provoca el consumo de hidrógeno en la biomasa, y favorece la producción de agua haciendo menos eficiente el sistema de combustión. Por lo tanto, la relación alta de los contenidos de H/C no se traduce en un alto rendimiento de gas de síntesis [17].

4.3.2. Nitrógeno

El análisis para determinar la concentración de N es particularmente importante en términos de protección del medio ambiente. Durante la combustión el nitrógeno del combustible se convierte casi en su totalidad a nitrógeno molecular (N_2) y óxidos de nitrógeno (NO_x [NO , NO_2]). Gracias a las mejoras en las tecnologías de combustión, los hornos modernos para biocombustible sólidos generan cantidades muy bajas de óxido nitroso (N_2O), y sólo una cantidad insignificante de N se incorpora en la ceniza. Investigaciones recientes han demostrado que uno de los principales impactos ambientales de la combustión de biocombustibles sólidos es causado por las emisiones de NO_x [20].

NO_x se puede formar a través de tres vías de reacción diferentes: Los NO_x térmicos se forma a partir de la reacción del N en el aire con los radicales de oxígeno a temperaturas superiores a $1300^\circ C$, y la cantidad aumenta al aumentar la temperatura. Los NO_x Prompt son formados por el N del aire a temperaturas superiores a $1300^\circ C$, en condiciones baja de oxígeno y en presencia de hidrocarburos [23] [24]. Los NO_x térmicos y Prompt, son de menor importancia en los biocombustibles sólidos, debido a las temperaturas relativamente bajas (alrededor de $800^\circ C$ - $1200^\circ C$) en las cuales se operan los hornos en las plantas de combustión [25]. La formación de NO_x a partir de la oxidación del N del combustible (durante una serie de etapas de reacción elementales) es el mecanismo más importante en las unidades de combustión de

biomasa [26]. Así, las emisiones de NO_x aumentan con el aumento del contenido de N en el combustible [25]. Además, el suministro de aire, la geometría del horno, la temperatura de combustión y el tipo de tecnología de combustión utilizada, son las principales variables que influyen para la formación de NO_x [27] [28].

4.3.3. Azufre

El azufre que contienen los biocombustibles sólidos, durante el proceso de combustión se convierten en óxidos de azufre (SO_x) en estado gaseosos. Principalmente se forma SO_2 y en menor proporción SO_3 , como también se forman sulfatos alcalinos y alcalinotérreos. Durante la combustión, la mayor parte del azufre es liberado a la fase vapor, formando parte de los gases de combustión. Estos gases se enfrían rápidamente en la caldera, los óxidos de azufre forman sulfatos que se condensan sobre la superficie de los intercambiadores de calor o sobre partículas de cenizas volantes. Los sulfatos pueden reaccionar directamente con partículas de ceniza volante depositadas en las superficies del intercambiador de calor, lo que se conoce como sulfatación [19].

Investigaciones han demostrado que entre el 40% y 90% de la entrada total de S proveniente del biocombustible termina ligada o integrada en la ceniza, el resto se emite en forma de SO_2 y en un grado menor como SO_3 con el gas de combustión. La eficiencia de la fijación de azufre en la ceniza depende de la concentración de metales alcalinos y alcalinotérreos (especialmente Ca) en la ceniza, así como en la eficiencia y la tecnología utilizada para la precipitación de polvo [29].

Es un hecho establecido que los SO_x provenientes de fuentes de combustión son una de las causas de la lluvia ácida, sin embargo, la importancia del S en la combustión de biomasa no radica en las emisiones de SO_2 , sino del papel que puede desempeñar este elemento en los procesos de corrosión.

La biomasa presenta concentraciones de azufre muy bajas comparadas con los combustibles fósiles, por tanto la co-combustión de biomasa con carbón presenta múltiples ventajas; reduce

el CO₂ y al mismo tiempo disminuye las emisiones de SO₂. Las emisiones de SO₂ disminuyen por dos razones: la primera, el contenido de azufre de las mezclas (biomasa-carbón) disminuye con una proporción creciente de la biomasa. Segunda, las cenizas de la biomasa contienen a menudo concentraciones relativamente altas CaO y MgO, por tanto, el SO₂ puede ser absorbido, disminuyendo los efectos negativos que provocan los gases de azufre para el medio ambiente y para el sistema de combustión [19] [29].

4.4. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA

La biomasa es una mezcla compleja de materiales orgánicos tales como hidratos de carbono, proteínas, lípidos y pequeñas cantidades de minerales tales como sodio, fósforo, calcio y hierro. Los componentes que conforman la biomasa vegetal son; sustancias extractivas, componentes de la pared celular y cenizas, como se puede observar en la Figura 9. La pared celular está compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina. La combinación de éstas últimas es conocida como lignocelulosa, y representa un poco más del 50% del material producido por la fotosíntesis, y es el más abundante recurso orgánico renovable en la tierra. En las Tablas 10 y 11 se muestran los resultados del análisis de composición química para los residuos agrícolas lignocelulósicos; paja de trigo y vara de algodón, realizado en otras regiones del mundo.

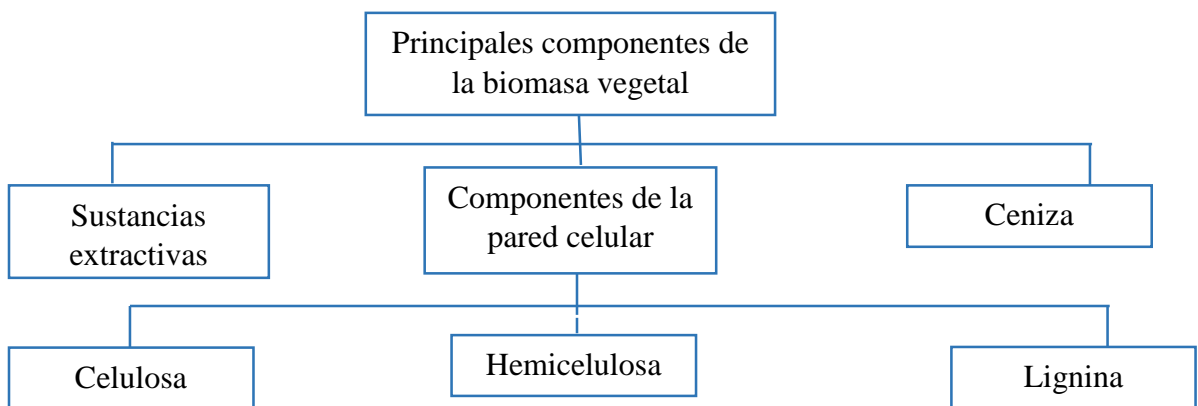


Figura 9. Principales componentes de la biomasa vegetal.

Tabla 10. Análisis de composición química de la paja de trigo en otras regiones

| Región | Lignina | Celulosa | Hemicelulosa | Referencias |
|----------------|---------|----------|--------------|-------------|
| China | 5.30 | 35.10 | 27.10 | [30] |
| Grecia | 16.40 | 32.10 | 29.20 | [31] |
| Reino Unido | 17.00 | 39.00 | 38.70 | [32] |
| Estados Unidos | 8.20 | 48.60 | 27.70 | [33] |
| España | 17.28 | 39.72 | 36.48 | [34] |
| Turquía | 18.60 | 28.80 | 39.10 | [5] |

Tabla 11. Análisis de composición química de la vara de algodón en otras regiones

| Región | Lignina | Celulosa | Hemicelulosa | Referencias |
|----------------|---------|----------|--------------|-------------|
| Estados Unidos | 22.70 | 40.90 | 16.10 | [35] |
| Turquía | 26.40 | 36.60 | 18.10 | [36] |
| Polonia | 24.33 | 35.58 | 17.59 | [37] |
| China | 18.46 | 41.05 | 21.41 | [38] |
| China | 18.60 | 36.50 | 39.70 | [39] |
| España | 21.24 | 58.48 | 14.38 | [40] |

Los tres componentes de la lignocelulosa están fuertemente ligados o enlazados en forma de red por enlaces covalentes. La celulosa es el más abundante de los componentes de la lignocelulosa, seguido de hemicelulosa y lignina. Los primeros dos compuestos son macromoléculas formadas a partir de azúcares, mientras lignina es un polímero aromático. El análisis de composición química de la biomasa es particularmente importante cuando se trata de producir derivados de combustibles, productos químicos o bioetanol, así como en los estudios para su combustión. También puede ser útil en la determinación de la PCS. A continuación se describen los componentes de la biomasa vegetal, a excepción de cenizas que fue descrito anteriormente [41].

4.4.1 Celulosa

La celulosa es el polímero más abundante en la tierra y el principal componente estructural de la pared celular en la biomasa vegetal, presenta una cadena lineal con un alto grado de polimerización entre 200 y 10000 unidades de D-glucosa en su forma hemiacetálica. Posee un alto peso molecular (< 500000) y su fórmula se puede expresar de la siguiente manera

$(C_6H_{10}O_5)_n$. Las unidades monoméricas están unidas por enlaces glucosídicos o de tipo éter entre el carbono 1 y 4 (Beta, 1→4). El enlace glucosídico se forma por la reacción del grupos hidroxilo (–OH) hemiacetálico del carbono 1 de una beta-D-glucopiranososa con el grupo –OH del carbono 4 de otra beta-D-glucopiranososa, como se muestra Figura 10 [42].

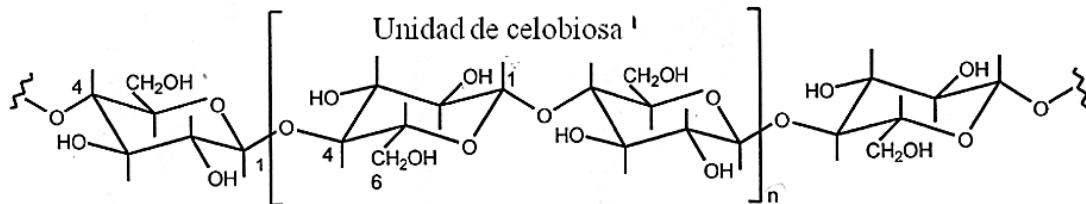


Figura 10. Estructura primaria de la celulosa.

Las plantas sintetizan moléculas individuales de D-glucosa, que se van ensamblando en el mismo lugar en el que se producen, formando la celulosa. Así mismo, las moléculas de celulosa se unen formando moléculas más largas conocidas como fibras elementales que se empaquetan en unidades mayores denominadas microfibras, como se observa Figura 11. Las estructuras fibrilares están estabilizadas lateralmente por puentes de hidrógeno entre grupos hidroxilos intra e intermoleculares y todos los átomos de carbono están fijados en una posición concreta respecto a los otros, como se ilustra en la Figura 12.

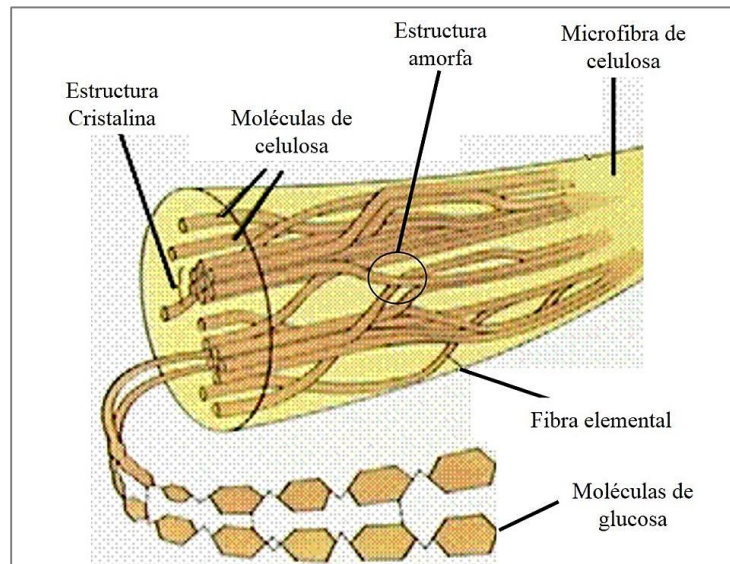


Figura 11. Descripción de la fibra celulósica.

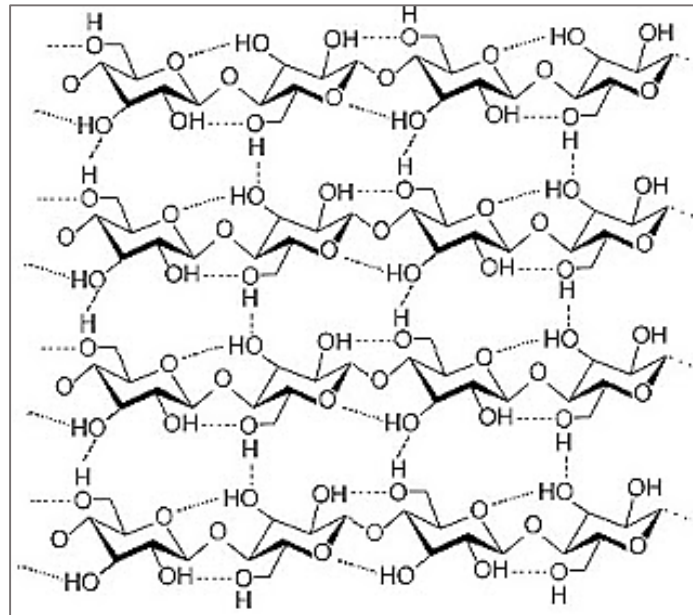


Figura 12. Estructura de la celulosa estabilidad por puentes de hidrógeno.

Las regiones donde las microfibras presentan una estructura altamente ordenada se llaman regiones cristalinas, esta región es muy estable y resistente al ataque químico y a la tracción mecánica. Las regiones que presentan estructuras menos ordenadas, se denominadas regiones amorfas, estas son más soluble y de fácil degradación por enzimas como la celulasa. En general las regiones cristalinas son más abundantes que las regiones amorfas, sin embargo, se considerar a la celulosa como un polímero semicristalino [42].

Cuanto más ordenada y cristalina es la celulosa es menos soluble y más difícil de degradar, lo cual dificulta la producción de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos [42]. En cuanto a los procesos termoquímicos, cuando la celulosa se quema por combustión directa esta se descompone formando CO_2 . Pero, cuando su conversión se realiza a través de procesos de gasificación, la celulosa contribuye a la formación de alquitrán [43].

4.4.2. Hemicelulosa

La hemicelulosa es otro constituyente de la pared celular de las plantas. Los monómeros que constituyen la hemicelulosa son principalmente monosacáridos tales como: la D-xilosa, L-

arabinosa, D-manosa, D-glucosa, D-galactosa, D-xilulosa, etc, y por varios ácidos urónicos, como el ácido glucurónico y galacturónico. Su función principal es proporcionar la unión entre la celulosa y la lignina [44].

Mientras que la celulosa tiene una estructura cristalina, la hemicelulosa tiene una estructura amorfa, aleatoria, ramificada, de menor grado de polimerización (100-200) y puede ser representada por la fórmula genérica $(C_5H_8O_4)_n$ [45]. La hemicelulosa es soluble en soluciones alcalinas débiles y se hidroliza fácilmente por ácidos diluidos o bases, también tiende a producir más gases y menos alquitrán que la celulosa [43].

Existen diferencias en la composición y estructura de las hemicelulosas entre los diferentes tipos de biomasa. Estas diferencias se pueden apreciar en el comportamiento del material vegetal durante un proceso térmico, como la torrefacción. En el caso de la madera dura, el principal componente es el glucuronoxilano, también llamado xilano, el cual está altamente sustituido por grupos acetilos y puede representar hasta un 30% del peso total de la pared celular. Por el contrario, los polímeros más abundantes en las hemicelulosas de maderas blandas son el galactoglucomanano y arabino-glucuronoxilano, los cuales presentan mayor cantidad de unidades de manosa y galactosa comparadas con las maderas duras [17] [46].

En los residuos agrícolas, el componente hemicelulósico es muy parecido al de las maderas duras, pero presenta al igual que las maderas blandas, menor proporción de grupos acetilo. En el caso concreto de la paja de trigo, al igual que en la mayoría residuos herbáceos, los xilanos son cuantitativamente dominantes en la fracción hemicelulósica [44]. Los xilanos se integran en su forma hemiacetalica, D-xilopiranosas, para formar una cadena principal unida por enlaces (beta 1→4). El xilano más abundante es el arabinoxilano caracterizado por la unión mediante un enlace O-glucosídico (beta 1→3) de moléculas α -L-arabinofuranosas a la cadena de xilano principal. Además de las arabinosas, los xilanos pueden estar sustituidos por unidades de galactosa, ácido glucurónico o ácido 4-O-metil-glucurónico [47] [48]. Es a través de estos intermediarios monoméricos presentes en la hemicelulosa, donde se producen las principales uniones a la lignina, como observa en la Figura 13.

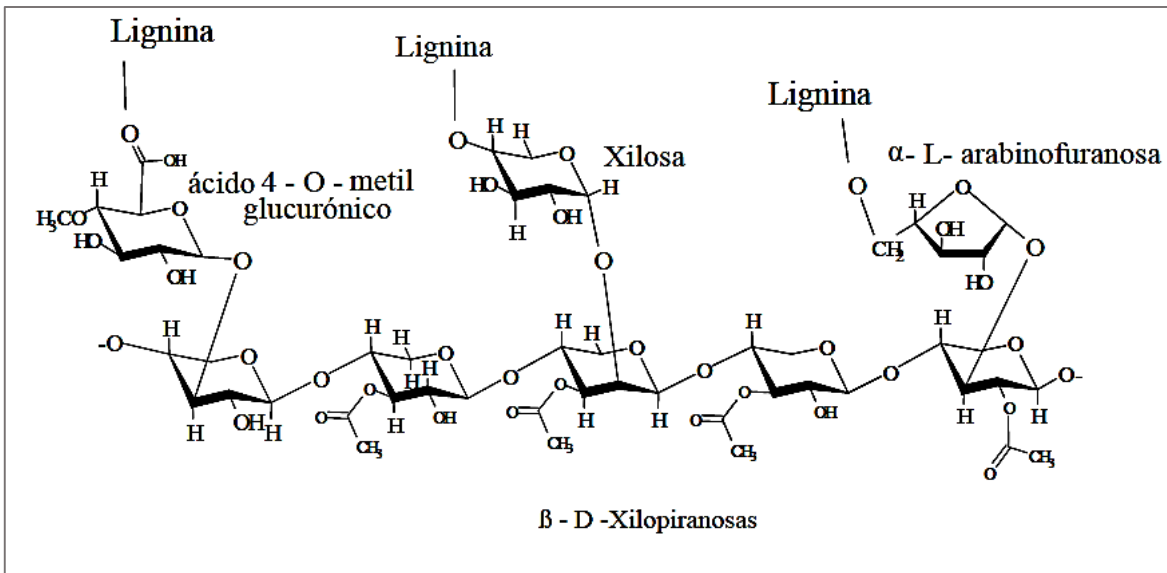


Figura 13. Arabinoxilano característico de la hemicelulosa de la paja de trigo.

4.4.3. Lignina

La lignina es el tercer componente mayoritario en los materiales lignocelulósicos, por tanto, es el tercer polímero natural más abundante en la naturaleza después de la celulosa y hemicelulosa [49]. Es un polímero aromático de estructura tridimensional, amorfa, compleja y ramificada, formada por tres monómeros llamados alcoholes cinamílicos, son: el alcohol ρ -cumarílico, el alcohol coniferílico y el alcohol sinapílico, dichos compuestos se presentan en la Figura 14 [50]. Estos tres alcoholes aromáticos dan lugar a unidades ρ -hidroxifenilo (H), unidades guayacilo (G), y unidades siringilo (S) respectivamente, en proporciones que varía según el tipo de biomasa [51] [52].

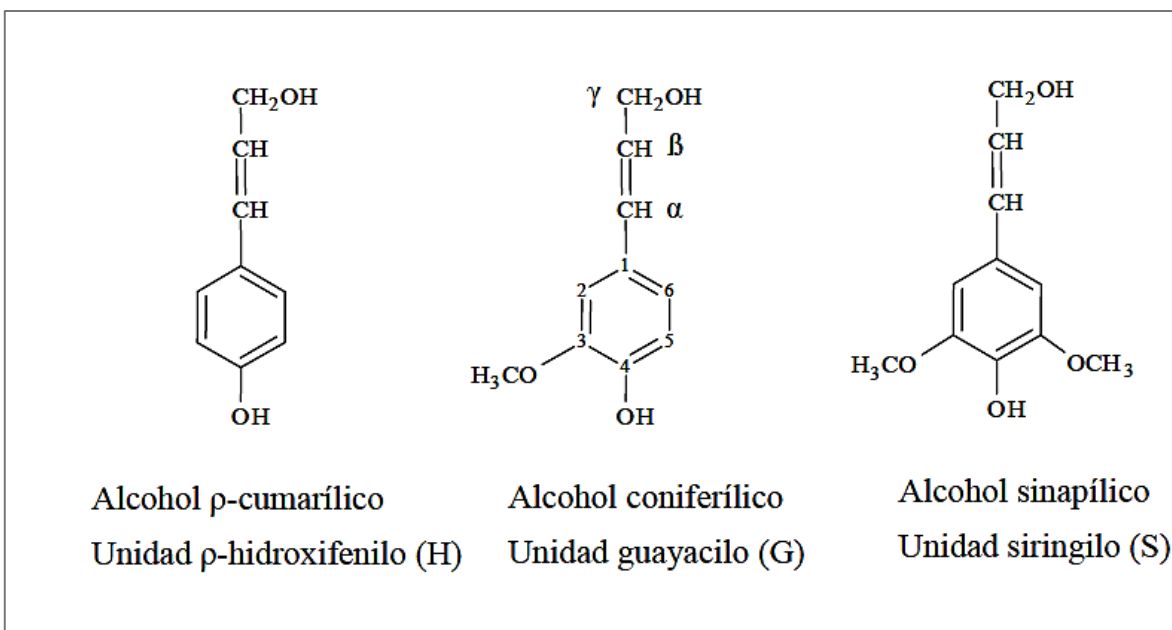


Figura 14. Alcoholes cinamílicos precursores de la lignina.

La definición estructural de la lignina nunca ha sido tan clara como la de otros polímeros naturales tales como celulosa y proteínas. Esto se debe a la complejidad que presenta la estructura de la lignina, que afecta tanto su aislamiento, como el estudio y el análisis de su composición y caracterización estructural. El problema de una definición precisa para la lignina se asocia con la naturaleza de sus múltiples unidades estructurales, las cuales no suelen repetirse de forma regular, dado que la composición y estructura de la lignina varían dependiendo de su origen y el método de extracción o aislamiento utilizado [53]. Sin embargo, una estructura aproximada de la lignina de paja de trigo se muestra en la Figura 15.

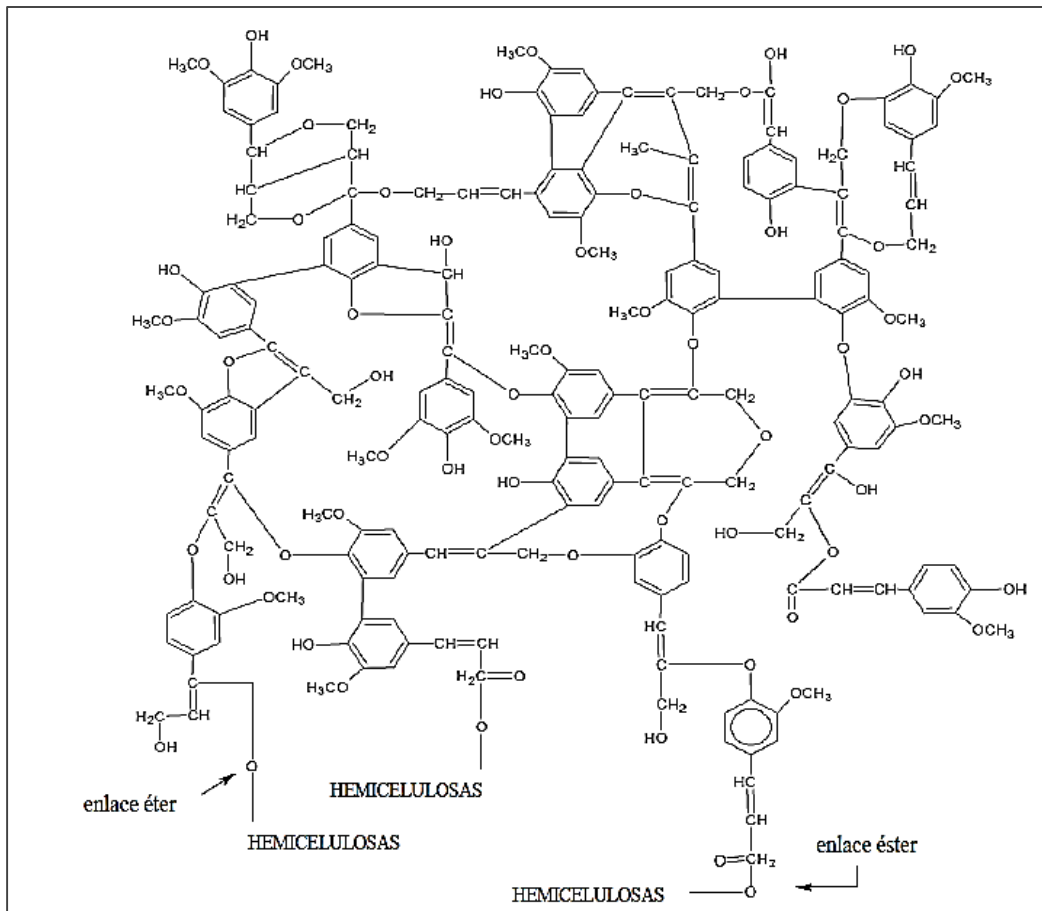


Figura 15. Modelo estructural aproximado de la lignina de paja de trigo.

La lignina presenta una variedad de enlaces debido a la diversidad de reacción de acoplamiento entre las distintas formas resonantes de los radicales fenólicos. Los enlaces comúnmente encontrados en la lignina son enlaces tipo éter, carbono-carbono y éster.

Las principales funciones de la lignina son: proteger a la celulosa de ataques microbianos; conferir resistencia, rigidez e impermeabilidad al material; mantener unidas las fibras celulósicas. La lignina es más resistente a la degradación enzimática que la celulosa y hemicelulosa, y está unida a ambas formando una barrera impermeable que dificulta el ataque enzimático [54]. Sin embargo, la lignina tiene gran importancia desde el punto de vista energético, gracias a su elevado poder calorífico. El aprovechamiento energético se puede realizar a partir de las grandes cantidades de lignina que se generan como subproducto en los

procesos de deslignificación realizados por la industria papelera y en la producción de bioetanol lignocelulósico.

4.4.4. Sustancias extractivas

Son aquellas sustancias o compuestos presentes en el tejido vegetal que pueden ser separados por medio de tratamientos sucesivos con disolventes, y luego recuperados por evaporación de la solución. Los compuestos extraíbles comúnmente encontrados en los vegetales son, entre otros, los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, alcoholes, fenoles, taninos, aldehídos, cetonas, ácidos alifáticos, ceras, terpenos, oligómeros, glicéridos, esteroides, almidón, azúcar, proteínas y compuestos nitrogenados. Estas sustancias contribuyen en algunas propiedades de la madera tales como: color, olor, durabilidad, adhesión, secado y decoloración [55].

Los extractos de madera contienen aproximadamente el doble de la energía de celulosa o hemicelulosa, alrededor de 35 MJ/kg. Por tanto, el contenido de estos extractos en la biomasa es importante en el contexto de la producción de energía [56].

REFERENCIAS

- [1] Erol, M., Haykiri-Acma, H., & Küçükbayrak, S. (2010). Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data. *Renewable Energy*, 35(1), 170-173.
- [2] Gillespie, G. D., Everard, C. D., Fagan, C. C., & McDonnell, K. P. (2013). Prediction of quality parameters of biomass pellets from proximate and ultimate analysis. *Fuel*, 111, 771-777.
- [3] Sheng, C., & Azevedo, J. L. T. (2005). Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*, 28(5), 499-507.
- [4] Jenkins B M, Baxter L L, Miles Jr T R, Miles T R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology* 54 (1-3) pp. 17-46.
- [5] Demirbaş, A. (1997). Calculation of higher heating values of biomass fuels. *Fuel*, 76(5), 431-434.
- [6] García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., & Bueno, J. L. (2014). Spanish biofuels heating value estimation. Part II: Proximate analysis data. *Fuel*, 117, 1139-1147.
- [7] McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource technology*, 83(1), 37-46.
- [8] Channiwala, S. A., & Parikh, P. P. (2002). A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81(8), 1051-1063.
- [9] Gaur S, Reed T. (1998). Thermal data for natural and synthetic fuels. *Biomass energy foundation*. Woodgas: proximate and ultimate analysis. <http://www.woodgas.com/biomass.htm> [retrieved 15.02.11].

- [10] Base de datos para biomasa Phyllis: <http://www.ecn.nl/phyllis/single.html>. (23.10.2013).
- [11] 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.
- [12] Jenkins BM, Ebeling JM. (1985). Correlation of physical and chemical properties of terrestrial biomass with conversion. *Symposium energy from biomass and waste IX IGT*, 371-383.
- [3] Wauquier, J. P. (2004). *El refinado del petróleo: petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación*. Ediciones Díaz de Santos. 178-182.
- [14] Nogués, F. S., García-Galindo, D., & Rezeau, A. (2010). *Energía de la Biomasa (volumen I)*. Universidad de Zaragoza. 125-180.
- [15] Lyons, G. J., Lunny, F., & Pollock, H. P. (1985). A procedure for estimating the value of forest fuels. *Biomass*, 8(4), 283-300.
- [16] Ren, Q., Zhao, C., Duan, L., & Chen, X. (2011). NO formation during agricultural straw combustion. *Bioresource technology*, 102(14), 7211-7217.
- [17] Basu, P. (2013). *Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory*. Academic Press. 47-86.
- [18] Subero Pérez Elena. (2010). Caracterización de combustibles sólidos. *Escuela universitaria ingeniería técnica industrial de Zaragoza*.14-17.
- [19] Obernberger, I., Brunner, T., & Bärnthaler, G. (2006). Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. *Biomass and Bioenergy*, 30(11), 973-982.

- [20] Nussbaumer, T. (2003). Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies, and primary measures for emission reduction. *Energy & fuels*, 17(6), 1510-1521.
- [21] Demirbas, A. (2002). Relationships between heating value and lignin, moisture, ash and extractive contents of biomass fuels. *Energy, Exploration & Exploitation*, 20(1), 105-111.
- [22] Vargas-Moreno, J. M., Callejón-Ferre, A. J., Pérez-Alonso, J., & Velázquez-Martí, B. (2012). A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(5), 3065-3083.
- [23] Miller, J. A., & Bowman, C. T. (1989). Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 15(4), 287-338.
- [24] Fenimore CP. (1971). Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. In: The Combustion Institute, editor. *Proceedings of the 13th symposium (international) on combustion*. Pittsburgh, USA. 373–80.
- [25] Leckner, B., & Karlsson, M. (1993). Gaseous emissions from circulating fluidized bed combustion of wood. *Biomass and Bioenergy*, 4(5), 379-389.
- [26] Weissinger, A., & Obernberger, I. (1999, September). NO_x reduction by primary measures on a travelling-grate furnace for biomass fuels and waste wood. In *Proceedings of the 4th Biomass Conference of the Americas* (pp. 1417-1425).
- [27] Obernberger, I., & Biedermann, F. (1998). Fractionated heavy metal separation in Austrian biomass grate-fired combustion plants—approach, experiences, results. *Ashes and particulate emissions from biomass combustion, Series Thermal Biomass Utilisation*, 3, 55-76.

- [28] Van Loo S, Koppejan J. (2002). *Handbook of biomass combustion and co-firing*. IEA BIOENERGY TASK 32; 171–213 (ISBN 9036517737).
- [29] Khan, A. A., De Jong, W., Jansens, P. J., & Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel processing technology*, 90(1), 21-50.
- [20] Hongzhang, C., & Liying, L. (2007). Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction. *Bioresource technology*, 98(3), 666-676.
- [31] Papatheofanous, M. G., Billa, E., Koullas, D. P., Monties, B., & Koukios, E. G. (1998). Optimizing multisteps mechanical-chemical fractionation of wheat straw components. *Industrial Crops and Products*, 7(2), 249-256.
- [32] Xu, F., Sun, J. X., Sun, R., Fowler, P., & Baird, M. S. (2006). Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. *Industrial crops and products*, 23(2), 180-193.
- [33] Saha, B. C., Iten, L. B., Cotta, M. A., & Wu, Y. V. (2005). Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. *Process Biochemistry*, 40(12), 3693-3700.
- [34] Jimenez Alcaide, L., Sanchez Parra, I., & Lopez Baldovin, F. (1990). Characterization of Spanish agricultural residues with a view to obtaining cellulose pulp. *Tappi journal*, 73(8), 173-176.
- [35] Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D. (2008). Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. In: Laboratory Analytical Procedure. *National Renewable Energy Laboratory*, Golden, CO, USA.

- [36] Haykir, N. I., & Bakir, U. (2013). Ionic liquid pretreatment allows utilization of high substrate loadings in enzymatic hydrolysis of biomass to produce ethanol from cotton stalks. *Industrial Crops and Products*, 51, 408-414.
- [37] Jiang, W., Chang, S., Li, H., Oleskowicz-Popiel, P., & Xu, J. (2015). Liquid hot water pretreatment on different parts of cotton stalk to facilitate ethanol production. *Bioresource technology*, 176, 175-180.
- [38] Zhou, L., Shao, J. Z., Feng, X. X., & Chen, J. Y. (2012). Effect of high-temperature degumming on the constituents and structure of cotton stalk bark fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(S2), E573-E579.
- [39] Wu, M., Zhao, D., Pang, J., Zhang, X., Li, M., Xu, F., & Sun, R. (2015). Separation and characterization of lignin obtained by catalytic hydrothermal pretreatment of cotton stalk. *Industrial Crops and Products*, 66, 123-130.
- [40] Jiménez, L., Pérez, A., de la Torre, M. J., Moral, A., & Serrano, L. (2007). Characterization of vine shoots, cotton stalks, *Leucaena leucocephala* and *Chamaecytisus proliferus*, and of their ethyleneglycol pulps. *Bioresource technology*, 98(18), 3487-3490.
- [41] Saidur, R., Abdelaziz, E. A., Demirbas, A., Hossain, M. S., & Mekhilef, S. (2011). A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5), 2262-2289.
- [42] Zhang, Y. H. P., & Lynd, L. R. (2004). Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. *Biotechnology and bioengineering*, 88(7), 797-824.

- [43] Milne, T. (1981). Pyrolysis--the thermal behavior of biomass below 600 degrees C. *Biomass gasification; principles and technology*. Biomass Energy Foundation Press. 96-131.
- [44] Sun, R., Fang, J. M., Rowlands, P., & Bolton, J. (1998). Physicochemical and thermal characterization of wheat straw hemicelluloses and cellulose. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(7), 2804-2809.
- [45] Klass, D. L. (1998). *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. Academic press. 30, 276-277, 233, 239
- [46] Dahlman, O., Jacobs, A., & Sjöberg, J. (2003). Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of hardwood and softwood pulps. *Cellulose*, 10(4), 325-334.
- [47] Sun, R. C., Tomkinson, J., Wang, Y. X., & Xiao, B. (2000). Physico-chemical and structural characterization of hemicelluloses from wheat straw by alkaline peroxide extraction. *Polymer*, 41(7), 2647-2656.
- [48] Sun, R., & Tomkinson, J. (2003). Characterization of hemicelluloses isolated with tetraacetylenediamine activated peroxide from ultrasound irradiated and alkali pre-treated wheat straw. *European polymer journal*, 39(4), 751-759.
- [49] Buranov, A. U., & Mazza, G. (2008). Lignin in straw of herbaceous crops. *Industrial crops and products*, 28(3), 237-259.
- [50] Higuchi, T. (1990). Lignin biochemistry: biosynthesis and biodegradation. *Wood Science and Technology*, 24(1), 23-63.
- [51] Evers, A. D., O'Brien, L., & Blakeney, A. B. (1999). Cereal structure and composition. *Crop and Pasture Science*, 50(5), 629-650.

- [52] Fengel D. y Wegener G. (1989). *Wood, Chemistry, Ultrastructure and Reactions*. Berlin-New York: Walter de Gruyter.
- [53] Lu, F. & John, R. (2010). Lignin. In S. Run-Cang, *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biochemicals and Biofuels* (First ed., pp. 169-207). Amsterdam: Elsevier B.V.
- [54] Howard, R. L., Abotsi, E., Van Rensburg, E. J., & Howard, S. (2004). Lignocellulose biotechnology: issues of bioconversion and enzyme production. *African Journal of Biotechnology*, 2(12), 602-619.
- [55] White, R. H. (1987). Effect of lignin content and extractives on the higher heating value of wood. *Wood and fiber science*, 19(4), 446-452.
- [56] Arin, G., & Demirbas, A. (2004). Mathematical modeling the relations of pyrolytic products from lignocellulosic materials. *Energy sources*, 26(11), 1023-1032.

CAPÍTULO V

PROCESOS Y TECNOLOGÍAS PARA LA CONVERSIÓN DE BIOMASA EN ENERGÍA

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. La transformación abarca una amplia gama de diferentes tipos y fuentes de biomasa, opciones de conversión, aplicaciones de uso final y las necesidades de infraestructura.

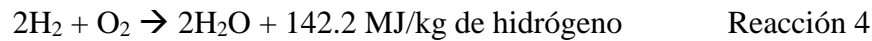
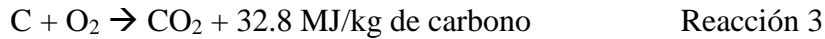
El uso de la biomasa para producir energía es sólo una forma de energía renovable utilizada para reducir el impacto medioambiente, ocasionado por el uso y la producción de energía procedente de los combustibles convencionales. Al igual que cualquier fuente de energía hay limitaciones en el uso y aplicación de la biomasa. Esta fuente energética no solo tiene que competir con los combustibles fósiles, sino también con otras fuentes de energía renovables, como la eólica, la energía solar y de las olas. Por tanto, es importante seleccionar la tecnología de conversión adecuada, de acuerdo a las características del biocombustible, de tal forma que el sistema energético sea lo más eficiente posible. A continuación se describen las tecnologías y procesos de conversión energética a partir de biomasa lignocelulósica.

5.1. PROCESOS TERMOQUÍMICOS

La conversión termoquímica implica la combustión total o parcial del material, se divide en cuatro; combustión, co-combustión, gasificación y pirólisis.

5.1.1. 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°C-1000°C, esta energía térmica puede ser convertida en energía mecánica o eléctrica utilizando los diversos elementos del sistema térmicos por ejemplo, estufas, hornos, calderas, turbinas de vapor, turbogeneradores, etc. [1]. Entre las tecnologías de combustión tenemos:

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.

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.

Calderas de combustible pulverizado o lecho arrastrado. El combustible se muele 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.

5.1.2. Co-combustión

El termino 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%).

5.1.3. 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 se le denomina *char* [2][3].

De los tres productos que se pueden obtener de la pirólisis, los más importantes son la fracción líquida y la fracción sólida, puesto que si el objetivo es obtener compuesto gaseoso a partir de biocombustible sólido, es mejor usar procesos de gasificación. Existen dos formas de realizar la pirólisis, estas son pirólisis lenta y pirólisis rápida.

Pirólisis lenta: El producto que se obtiene tras la pirólisis lenta, es un residuo sólido carbonoso, el cual puede ser usado como combustible o para obtener, mediante un tratamiento adicional sólidos absorbentes (carbón activado). La pirólisis lenta o carbonización se lleva a cabo a temperaturas relativamente bajas, alrededor de 400°C, y se utilizan períodos de residencia del sólido, desde minutos hasta días [3].

Pirólisis rápida: Tras la pirólisis rápida se obtiene la fracción líquida, 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 sólida (1000°C/s) y tiempos de residencia entre 0.5 y 2 s [2].

5.1.4. Gasificación

La gasificación es la conversión térmica de biomasa en una mezcla de gas combustible por la oxidación parcial de la biomasa a altas temperaturas, típicamente en el intervalo de 800°C-900°C. La gasificación es un proceso que se lleva a cabo en 4 etapas como se muestra en la Figura 16. En cada etapa se produce un cambio en la estructura química del combustible mediante diversas reacciones químicas homogéneas y heterogéneas. De la gasificación se pueden obtener alquitranes y aceites, sin embargo, su principal objetivo es la obtención de un gas denominado, gas de gasificación o gas de síntesis. Este gas puede ser empleado como combustible, fundamentalmente, en calderas para la generación de calor, en motores de combustión interna o en turbinas de gas para generar electricidad [4].

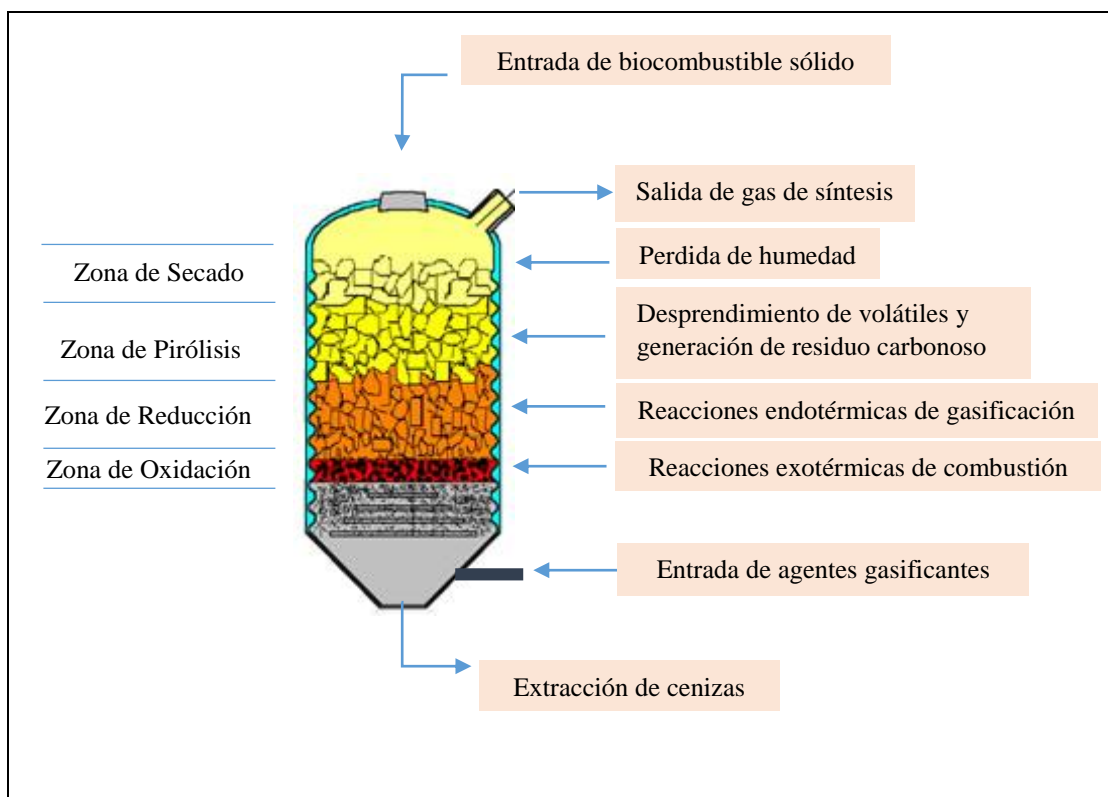


Figura 16. Etapas del proceso de gasificación.

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 son los siguientes:

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 17a. 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 [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 17b. 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 [5].

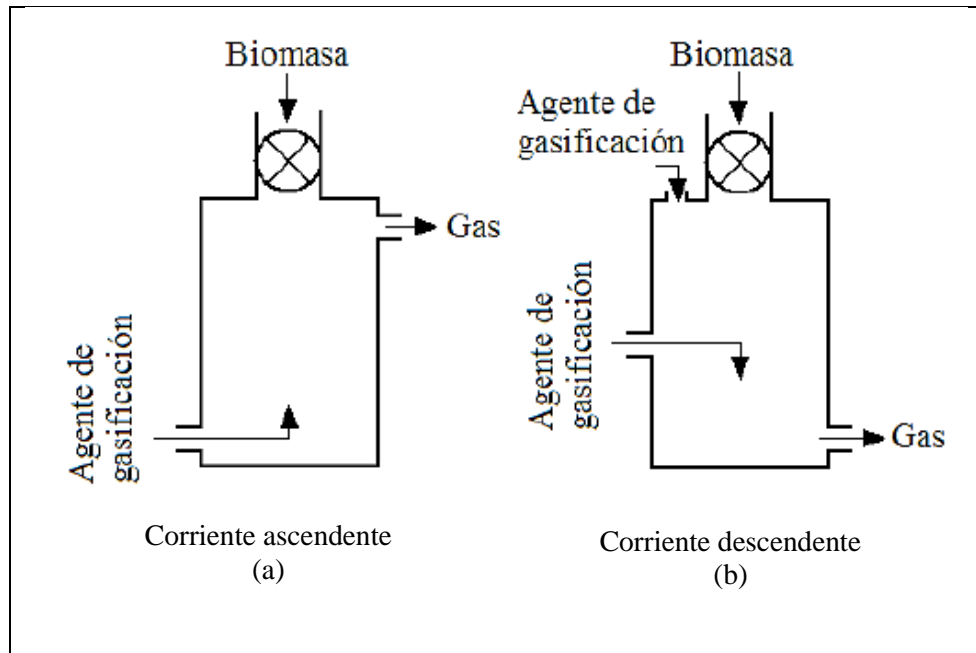


Figura 17. Gasificadores de flujo a) ascendente, (b) descendente [5].

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 experimental 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 [5] [4].

5.2. PROCESOS BIO-QUÍMICOS

5.2.1 Fermentación

La fermentación se utiliza comercialmente a gran escala en varios países para producir etanol a partir de cultivos de azúcar (por ejemplo, caña de azúcar, remolacha azucarera) y cultivos de almidón (por ejemplo, maíz, trigo). La biomasa azucarada se muele y el almidón es convertido a azúcares simples por la acción de enzimas. Luego, se usa levadura para convertir los azúcares en etanol. Por último, sigue el proceso de purificación de etanol por destilación, donde se demandan grandes cantidades de energía. El rendimiento de etanol para cultivos de maíz, es cerca de 450 litros de etanol por tonelada de maíz seco. El residuo sólido del proceso de fermentación se puede utilizar como alimentos para el ganado y en el caso de la caña de azúcar, bagazo se puede utilizar como combustible para calderas o para su posterior gasificación [6] [7]

La conversión de biomasa lignocelulósica es más compleja, debido a la presencia de moléculas de polisacáridos de cadenas más largas, que requieren una hidrólisis ácida o enzimática antes de que los azúcares resultantes pueden ser fermentados a etanol.

5.2.2. Digestión anaeróbica

El proceso de fermentación anaeróbica es el resultado de la digestión de varias bacterias alimentadas con desperdicios orgánicos como materia prima, es un proceso biológico en el que la materia orgánica biodegradable se descompone en ausencia de oxígeno para producir un gas, denominado biogás. Este gas es una mezcla de varios compuestos, principalmente: metano, dióxido de carbono, nitrógeno y algunas trazas de sulfuro de hidrógeno [7].

El proceso de digestión anaeróbica se desarrolla en tres etapas principalmente: hidrólisis, fermentación y metanogénesis, como se ilustra en la Figura 18 [10]. En la hidrólisis, las moléculas orgánicas complejas son divididas por acción de bacterias en moléculas más simples y solubles; en la etapa de fermentación otro tipo de bacterias convierten las moléculas simples en alcoholes, ácidos acéticos, ácidos volátiles y gases como H_2 y CO_2 ; en la etapa de

metanogénesis, estos productos son metabolizados y convertidos esencialmente en CH₄ (60%-70%), CO₂ (30%-40%), entre otros gases. Las bacterias utilizadas en la digestión anaeróbica son afectadas por las condiciones en que se desarrolla el proceso de conversión, así mismo, la rapidez y calidad de la digestión es afectada por la temperatura, acidez y concentración de ciertos elementos de reacción como carbono, nitrógeno y oxígeno [8] [9].

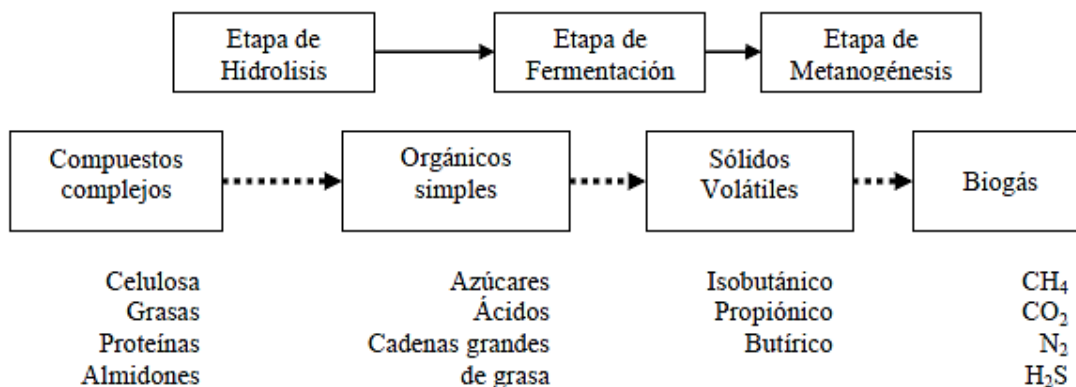


Figura 18. Proceso de digestión anaeróbica [10].

La tecnología de conversión energética que utiliza procesos de digestión anaeróbica esta comercialmente probada y es usada ampliamente para el tratamiento de desechos orgánicos de alto contenido de humedad, es decir, 80%-90% de humedad. El biogás puede usarse como gas natural, en turbinas de gas para producir electricidad con una eficiencia global de conversión (biomasa en electricidad) de aproximadamente 10%-16%. [11]

5.3. RELACIÓN ENTRE LAS TECNOLOGÍAS DE CONVERSIÓN Y LOS ANÁLISIS DE CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA

A través de los diferentes análisis para la caracterización de biomasa lignocelulósica es posible trazar una ruta que permite relacionar las características del biocombustible con las tecnologías de conversión existentes. De tal forma, se puede lograr la selección del proceso de conversión energética más eficiente acorde a las características del combustible, dicha ruta se muestra en la Figura 19.

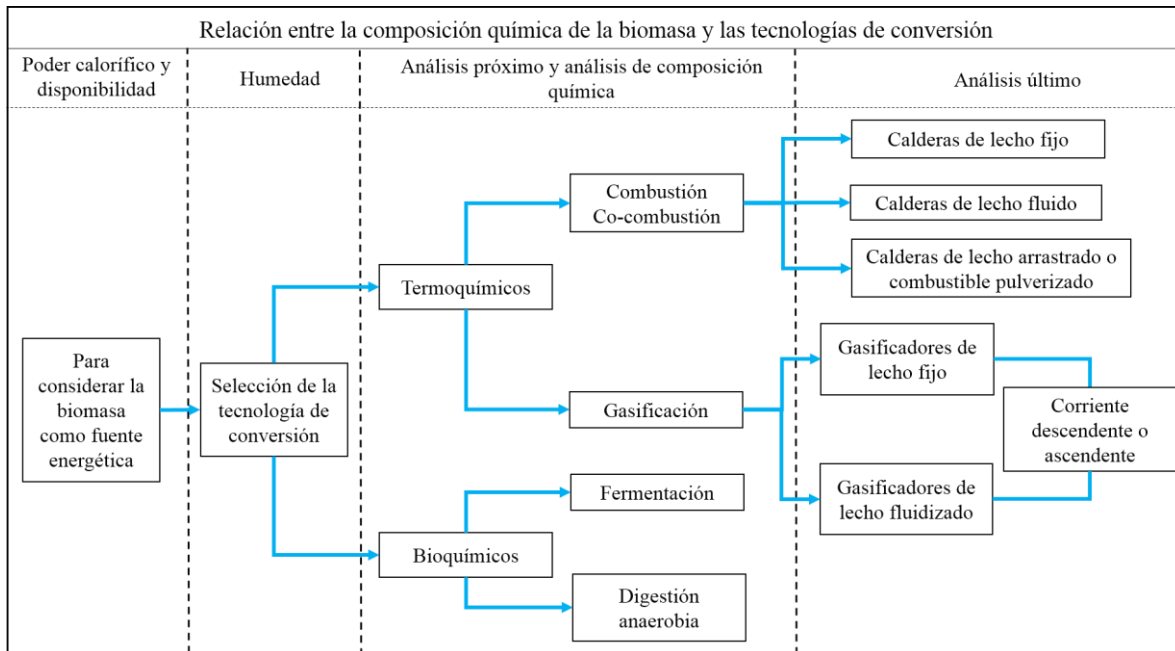


Figura 19. Relación entre análisis de caracterización y tecnologías de conversión.

Para considerar una determinada biomasa como fuente bioenergética es preciso evaluar y valorar su abundancia y sustentabilidad. Luego se debe determinar su poder calorífico para conocer el potencial energético de la fuente biomásica. La decisión de optar por procesos termoquímicos o bioquímicos, está íntimamente relacionada con la humedad del material. Si la biomasa posee un alto contenido de humedad es factible la degradación del material orgánico por procesos bioquímicos. Si la biomasa posee bajo contenido de humedad es más fácil su conversión por procesos termoquímicos, sin embargo, es técnicamente posible usar procesos termoquímicos o bioquímicos en biomasa húmeda y seca. El análisis de composición química define la conveniencia para el uso de tecnologías de fermentación o digestión anaeróbica. Los análisis próximo y último, están relacionados: con las especificaciones técnicas de las tecnologías de conversión termoquímicas, la corrosión y los factores de emisiones ambientales.

5.4. VENTAJAS DEL USO DE BIOMASA COMO FUENTE ENERGÉTICA

La biomasa es una fuente renovable de energía, neutra desde el punto de vista del ciclo del carbono (ciclo natural del carbono entra la tierra y el aire), por lo que las emisiones de CO₂

que se producen, al proceder de un carbono retirado de la atmósfera en el mismo ciclo biológico, no alteran el equilibrio de la concentración de carbono atmosférico, y por tanto no incrementan el efecto invernadero.

Los combustibles biomásicos contienen bajos niveles de azufre y nitrógeno comparado con los combustibles fósiles, por tanto su conversión en energía usando procesos termoquímicos produce bajas emisiones de óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno. Además, no genera emisiones de metales pesados o hidrocarburos.

Disminuye la dependencia de combustibles fósiles y contribuye a la diversificación de los energéticos. La biomasa es un recurso local, por tanto no está sujeto 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. Por tanto, el uso de la biomasa con fines energéticos puede ayudar a reducir la presión económica que impone la importación de los derivados del petróleo en países en vía de desarrollo.

La conversión de los residuos forestales, agrícolas y urbanos para la generación de energía reduce significativamente los problemas que trae el manejo de estos desechos y disminuye las quemas a cielo abierto.

La combustión de biomasa produce menos ceniza que la combustión de carbón mineral, además la ceniza puede usarse como: fertilizante de suelo, en el tratamiento de suelos erosionados o en la industria de hormigón.

El uso de la biomasa como energético valoriza los residuos agropecuarios, forestales e incentivar las economías rurales.

Las plantaciones energéticas pueden reducir la contaminación del agua y la erosión de los suelos; así como favorecer el mantenimiento de la biodiversidad.

La presencia de óxidos de calcio y óxidos de magnesio en las cenizas de la biomasa vegetal, contribuye a la reducción de emisiones de óxidos de azufre cuando dicha biomasa se co-combustiona con combustibles sólidos tradicionales, como el carbón mineral.

5.5. DESVENTAJAS DE USO DE BIOMASA COMO FUENTE ENERGÉTICA

La biomasa en general presenta una menor densidad relativa de energía comparada con los combustibles convencionales, es decir, para obtener una determinada potencia, se requiere un mayor volumen de biomasa que de cualquier otro combustible fósil. Por tanto, los costos de manejo y transporte, tienden a encarecer la producción de energía a partir de biomasa.

Su combustión incompleta genera materia orgánica, monóxido de carbono (CO) y otros gases. Y cuando la combustión se desarrolla a altas temperaturas, se producen óxidos de nitrógeno.

El material biomásico presenta una alta dispersión espacial, lo que requiere generalmente centros de acopio.

Con el fin de asegurar materia prima para la producción de energía en periodos post-cosecha, es necesario disponer de grandes espacios para el almacenamiento de la biomasa, bajo condiciones adecuadas, de tal forma que el deterioro del material sea el menor posible.

REFERENCIAS

- [1] Martínez Lozano, S. (2009). *Evaluación de la biomasa como recurso energético renovable en Cataluña*. Universitat de Girona. ISBN 978-84-692-5161-4
- [3] Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), 1619-1640.
- [2] Nogués, F. S., García-Galindo, D., & Rezeau, A. (2010). *Energía de la Biomasa (volumen I)*. Universidad de Zaragoza. No 173. 125-180.
- [4] Castells, X. E. (2012). *Tratamiento y valorización energética de residuos*. Ediciones Díaz de Santos S.A. 119-134. ISBN 978-84-7978-694-6.
- [5] Bayer, J. F. P. (2009). *Gasificación de biomasa. Estudios teórico-experimentales en lecho fijo equicorriente*. Universidad de Antioquia.
- [6] Coombs, J. (1996). *Bioconversion assessment study*. Office for official publications of the European communities. CPL Scientific Ltd, UK (Air – CT92 – 8007).
- [7] McKendry, P. (2002). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource technology*, 83(1), 47-54.
- [8] Fry, L. J., & Merrill, R. (1973). *Methane digesters for fuel gas and fertilizer*. New Alchemy Institute.
- [9] Wise, D. L. (1981). Fuel gas production from biomass. Fuel gas production from biomass.
- [10] Cantrell, K. B., Ducey, T., Ro, K. S., & Hunt, P. G. (2008). Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities. *Bioresource technology*, 99(17), 7941-7953.
- [11] EU (1999). Biomass Conversion Technologies. EUR 18029 EN ISBN 92-828-5368-3.

CAPÍTULO VI

METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

6.1. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Se recolectaron 2 kg de ambos residuos en el Valle de Mexicali, la paja de trigo analizada pertenecía al género *Triticum aestivum* L y la vara de algodón al género *Gossypium hirsutum* L. Las muestras fueron finamente molidas en un molino de cuchillas GRINDOMIX GM 300 de la marca Retsch, equipo mostrado en la Figura 20. Luego, las muestras se tamizaron en un tamiz N° 35, como se muestra en la Figura 21. Todos los análisis realizados parten de muestras molidas y tamizadas, según las especificaciones previamente descritas.



Figura 20. Molino de cuchillas GRINDOMIX GM 300.



Figura 21. Tamizado de biomasa, tamiz N° 35.

6.2. DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO

Para determinar el poder calorífico superior en los residuos: paja de trigo y vara de algodón, primero se prepararon las muestras según se describe en la sección 6.1. Luego, se procedió como se describe a continuación.

6.2.1. Obtención de comprimidos o pellet

Tras obtener las muestras con el tamaño de partícula deseado, estas fueron comprimidas en una prensa hidráulica 769YP-15A de la marca KEQI, mostrada en la Figura 22. La presión aplicada fue 25 MPa durante 1 minuto. Los pellets obtenidos de la paja de trigo y de la vara de algodón se muestran en las Figuras 23 y 24. Antes de determinar el poder calorífico, los comprimidos fueron secados a 105°C durante 6 h y se enfriaron en un desecador por 3 h. Este procedimiento está descrito en la ASTM E871.

6.2.2. Poder calorífico superior

El PCS de la paja de trigo y la vara de algodón se determinó por triplicado, se pesaron los comprimidos hasta obtener 1 g de muestra. El experimento se llevó a cabo en una bomba calorimétrica marca IKA C2000, mostrada en la Figura 25. La prueba se basó en la metodología propuesta en la ASTM 711. Se empleó el método isoperibólico y la cubeta de agua del calorímetro se trabajó a 25°C. El método isoperibólico, para la determinación del PCS, se basa en que la camisa del calorímetro se mantiene a temperatura constante. El calor generado en la combustión de la muestra eleva la temperatura de la cubeta y de la bomba, el equipo determina la variación de la temperatura del agua y de esta forma 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 [1].

6.2.3. Poder calorífico inferior

El PCI se calculó usando la Ecuación 1, que relaciona el contenido de hidrógeno en el material vegetal con su PCS y PCI.



Figura 22. Prensa hidráulica 769YP-15A.



Figura 23. Comprimidos de paja de trigo.



Figura 24. Comprimidos de vara de algodón.



Figura 25. Bomba Calorimétrica IKA C2000.

6.3. POTENCIAL ENERGÉTICO DE LA REGIÓN

El potencial energético de la región, producto de la engería almacenada en los residuos agrícolas: paja de trigo y vara de algodón, del Valle de Mexicali entre los años 2007 al 2013, se estimó mediante la Ecuación 2.

$$PE = [(A \times I)(1 - (\%H/100)) \times 1000 \text{ kg/t}] \times PCI \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde; PE = potencial energético, (MJ).

A = área cultivada, (ha).

I = índice de generación de residuos, (t/ha).

%H = porcentaje de humedad.

PCI = poder calorífico inferior, (MJ/kg).

6.4. ANÁLISIS PRÓXIMO

Para preparar las muestras se siguió el procedimiento de la sección 6.1. Cada uno de los parámetros que abarca el análisis próximo, se realizaron por triplicado. Para ello, se tomaron seis crisoles de porcelana secos y previamente pesados, en tres de ellos se agregó 1 g de muestra de paja de trigo y en los tres restantes se agregó 1 g muestra de vara de algodón. Luego se siguió la metodología sugerida en las normas ASTM 870-82 [2].

6.4.1. Humedad

Los crisoles que contenían las muestras se sometieron a calentamiento controlado en la mufla, a una temperatura de 105°C por un período de 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 a la norma ASTM E 871 [3], Ecuación 3.

$$\%H = [(A - B)/A] \times 100 \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde; %H = porcentaje de humedad.

A = masa de la muestra usada, (g).

B = masa de la muestra después del calentamiento, (g).

6.4.2. Materia volátil

Después de retirada la humedad en las muestras, éstas se sometieron a altas temperaturas dentro de una mufla. El calentamiento se realizó en ausencia de aire a 950°C durante 7 minutos. Luego, los crisoles fueron retirados de la mufla, se dejaron enfriar cinco minutos y se pasaron al desecador, donde alcanzaron temperatura ambiente. Posteriormente, los crisoles fueron pesados para determinar la pérdida de peso en la muestras tras el calentamiento. De acuerdo con el procedimiento establecido en la norma ASTM E872 [4], la pérdida de peso se obtuvo según la Ecuación 4.

$$\%C = [(A - B)/A] \times 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

Dónde; %C = porcentaje de peso perdido.

A = masa de la muestra seca, (g).

B = masa de la muestra después del calentamiento, (g).

Finalmente el porcentaje de materia volátil se determina mediante la Ecuación 5.

$$\%MV = \%C - \%H \quad \text{Ecuación 5}$$

Dónde; %C = porcentaje de peso perdido.

%H = porcentaje de húmeda.

6.4.3. Cenizas

En contenido de cenizas se determinó en las muestras libres de humedad y material volátil. Las muestras contenidas en los crisoles, se sometieron a un proceso de oxidación dentro de una mufla a 580°C durante 4 h. Trascurrido este tiempo, se retiraron los crisoles de la mufla

y se dejaron enfriar 5 minutos, antes de pasarlos al desecador. Luego, se pesaron los crisoles y se determinó el peso de residuo remanente correspondiente a las cenizas. El porcentaje de cenizas se determinó según la Ecuación 6, establecida en la ASTM E830 [5].

$$\%CE = [A/C] \times 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

Dónde; %CE = porcentaje de cenizas.

A = masa del residuo después del calentamiento, (g).

C = masa de muestra usada, (g).

6.4.4. Carbono fijo

El contenido de carbono fijo expresado en base seca, se calculó restando el contenido de materia volátil y ceniza, del peso inicial de la muestra según la Ecuación 7.

$$\%CF = 100 - [\%MV + \%CE] \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde; %CF = porcentaje de carbono fijo.

%MV = porcentaje de materia volátil.

%CE = porcentaje de cenizas.

6.5. ANÁLISIS ÚLTIMO

La determinación del contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, se realizó usando el método de óxido reducción con cobre. El equipo usado fue el Thermo Flash 2000, mostrado en la Figura 23. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes: la temperatura del reactor fue 950°C, la temperatura del horno 65°C, la columna de 2 m de longitud, el gas de acarreo fue el helio a un flujo 140 mL/minuto. Las determinaciones se realizaron de acuerdo con las normas que se presenta en la Tabla 12, a excepción del oxígeno que se determinó por diferencia, según la Ecuación 8, [6] [7] [8].

$$\%O = 100 - (\%C + \%H + \%N + \%S + \text{cenizas}) \quad \text{Ecuación 8}$$



Figura 26. Thermo Flash 2000.

6.6. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN QUÍMICA

Las muestras empleadas para la determinación de la composición química de paja de trigo y vara de algodón, se prepararon según el procedimiento establecido en la sección 6.1, además las muestras tratadas están en base seca (libres de humedad). Todos los análisis que se describen a continuación se realizaron por triplicado.

6.6.1. Extracción en solvente orgánico

En el experimento se emplearon seis dedales de celulosa (secos, libres de extractos y previamente pesados). En tres de ellos se agregaron 5 g de muestra de paja de trigo y en los tres restantes se agregaron 5 g de muestra de vara de algodón. En la parte superior de los dedales se colocaron círculos de papel filtro para evitar pérdida de muestra. Luego, cada dedal fue introducido en un equipo de extracción Soxhlet, como se muestra en la Figura 27. 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 retiraron los dedales de celulosa de los extractores Soxhlet. Los dedales fueron llevados a la mufla a 105°C durante 3 h, donde se eliminó completamente los

restos de cetona en la muestras. Trascurrido este periodo los dedales se retiraron de la mufla, se dejaron reposar cinco minutos y se llevaron al desecador hasta alcanzar temperatura ambiente. Posteriormente se pesaron y se determinó el porcentaje de material extraíble en solvente orgánico según la Ecuación 9, establecida en la metodología de la norma TAPPI T264 [9].

$$\%Ex_1 = [(A - B)/A] \times 100 \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde; %Ex₁ = material extraíble en cetona.

A = masa seca de la muestra, (g).

B = masa de la muestra después de la extracción, (g).

6.6.2. Extracción en agua caliente

Para realizar la extracción con agua caliente, se realizó el montaje mostrado en la Figura 28. En un matraz Erlenmeyer de 500 mL se agregaron 4 g de muestra extraída en cetona, al matraz se le añadieron 200 mL de agua destilada caliente. 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 que el nivel de agua del baño se mantuviese por encima del nivel de la muestra en el matraz. Posteriormente, se filtró al vacío el contenido del matraz con un embudo Buhner y papel filtro N° 3, como se muestra en la Figura 29. 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 10, establecida en la metodología de la norma TAPPI 207 [10]. Este procedimiento se realizó seis veces, tres con muestras de paja de trigo y tres con muestras de vara de algodón.

$$\% Ex_2 = [(A - B)/A] \times 100 \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde; %Ex₂ = material extraíble en agua caliente.

A = masa seca de la muestra, (g).

B = masa de la muestra después de la extracción, (g).

6.6.3. 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 de temperatura 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 30.

Trascurrido el periodo indicado, la mezcla contenida en el Erlenmeyer se dejó enfriar hasta que el material insoluble decanto. Luego, se filtró al vacío usando un papel filtro N° 3, el cual fue secado previamente a 105°C. El precipitado se lavó con 500 ml de agua caliente hasta quedar libre de ácido. El papel filtro y su contenido se secaron en un horno durante 4 h a 105°C. Posteriormente se retiró el papel filtro del horno y se dejó enfriar dentro de un desecador por 3 h. Tras alcanzar peso constante, se pesó el papel filtro y se determinó el contenido de lignina usando la Ecuación 11 propuesta por la ASTM D 1106 [11]. Este procedimiento se realizó seis veces, tres con muestras de paja de trigo y otras tres con muestras de vara de algodón.

$$\% \text{ Lignina} = \frac{A - B}{C} \times 100 \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde; A = peso del residuo secado al horno y el papel filtro, (g).

B = peso del papel filtro secado al horno, (g).

C = peso de la muestra libre de extractos secada al horno, (g).



Figura 27. Equipo de extracción Soxhlet.

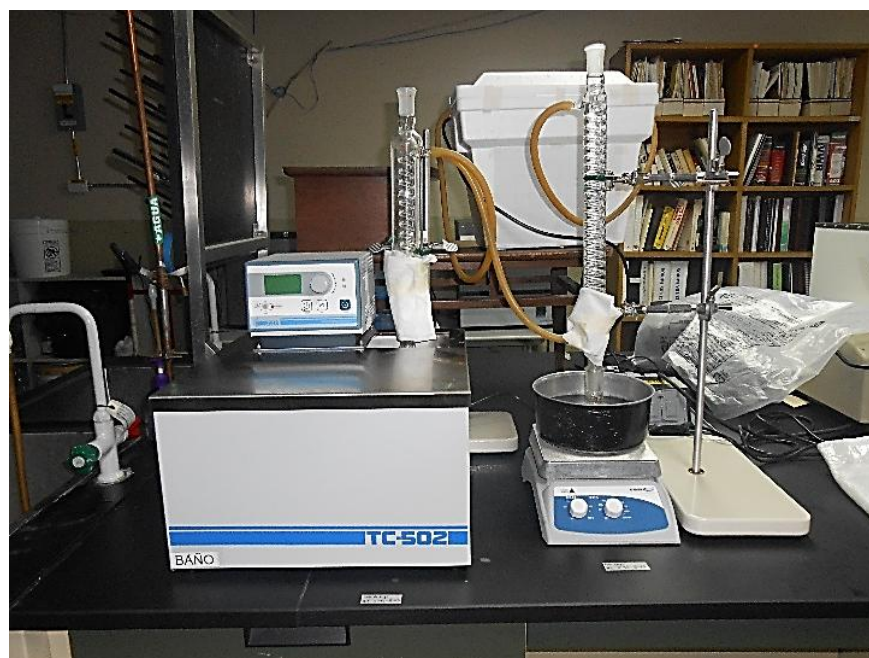


Figura 28. Extracción en agua caliente.

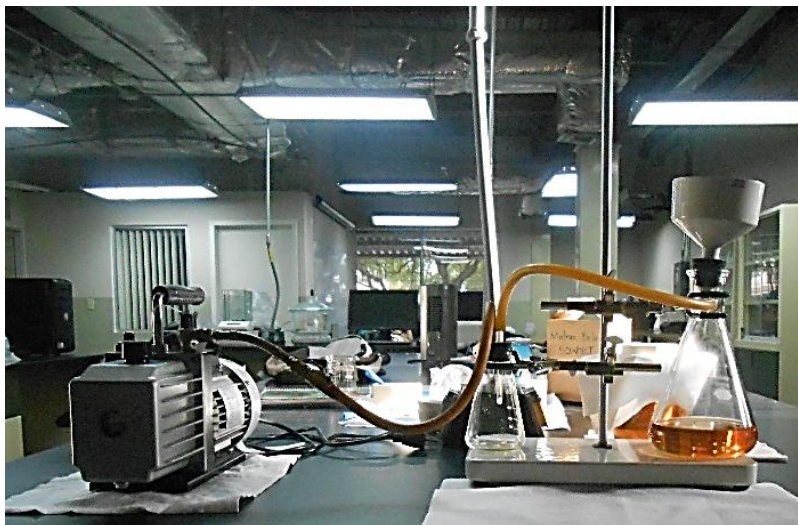


Figura 29. Filtración al vacío de los estratos cetónicos.



Figura 30. Determinación de lignina insoluble en ácido.

7.6.4. Determinación de Holocelulosa

El porcentaje de holocelulosa en el material lignocelulósico está constituido por la suma del contenido de celulosa y hemicelulosa.

Para determinar el porcentaje de holocelulosa se siguió la norma ASTM D1104 [12]. El experimento se realizó por triplicado, para las muestras de paja de trigo y vara de algodón. Para ello se realizó el montaje mostrado en la Figura 31. Se agregaron 2 g de muestra libre de extraíbles totales (extraíbles en cetona y en agua caliente) 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 un 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 paso de color 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 12.

$$\% \text{ Holocelulosa} = \frac{A - B}{C} \times 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde; A = peso del residuo secado al horno y el papel filtro, (g).

B = peso del papel filtro secado al horno, (g).

C = peso de la muestra libre de extractos secada al horno, (g).

6.6.5. Determinación de celulosa

Se agregaron 3 g de muestra de holocelulosa secada al horno 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 un minuto. La muestra se dejó reaccionar con la solución de hidróxido durante 29 minutos. Enseguida, se añadieron 50 mL de agua destilada agitando durante un minuto, y se dejó reaccionar durante cinco minutos 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 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 alcanzo temperatura ambiente y se pesó. El porcentaje de celulosa se calcula de acuerdo a la Ecuación 13 de la norma ASTM D1103 [13].

$$\% \text{ Celulosa} = \frac{A - B}{C} \times 100 \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde; A = peso del residuo secado al horno y el papel filtro, (g).

B = peso del papel filtro secado al horno, (g).

C = peso de la muestra de holocelulosa secada al horno, (g).

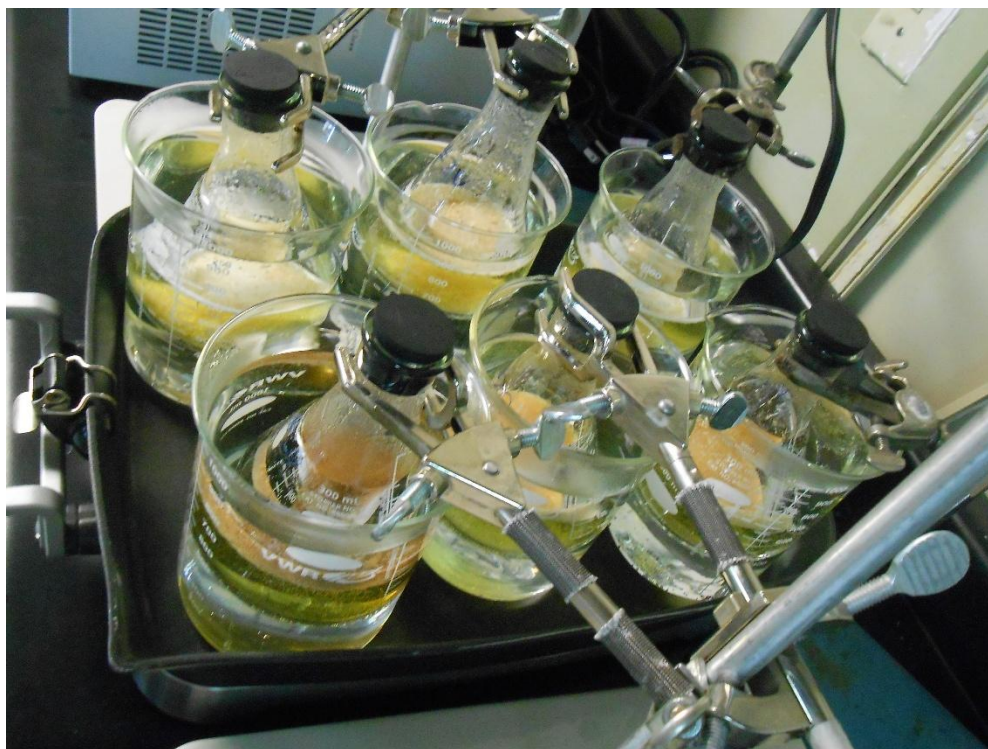


Figura 31. Montaje para la determinación del porcentaje de Holocelulosa.

6.6.6. Determinación de hemicelulosa

La hemicelulosa se determinó por diferencia, es decir, se restó el porcentaje de celulosa al porcentaje de holocelulosa, Ecuación 14.

$$\text{Hemicelulosa} = \% \text{ Holocelulosa} - \% \text{ Celulosa} \quad \text{Ecuación 14}$$

Tabla 12. Resumen de normas y metodologías usadas

| Análisis | Determinaciones | Norma | Referencia |
|----------------------------|---------------------------------|---------------------|-------------------|
| Poder Calorífico | Poder Calorífico Superior | ASTM E711-87(2004) | [1] |
| | Poder Calorífico Inferior | ASTM E711-87(2004) | [1] |
| Análisis Próximo | Humedad | ASTM E871-82 (2006) | [3] |
| | Material Volátil | ASTM E872-82(2006) | [4] |
| | Ceniza | ASTM E830-87(2004) | [5] |
| | Carbono Fijo | Por diferencia | |
| Análisis Último | Carbono | ASTM E777-08 | [6] |
| | Hidrógeno | ASTM E777-08 | [6] |
| | Nitrógeno | ASTM E778-08 | [7] |
| | Azufre | ASTM E775-87 | [8] |
| | Oxígeno | Por diferencia | |
| Composición Química | Extraíbles en solvente orgánico | TAPPI T264 | [9] |
| | Extraíbles en agua caliente | TAPPI 207 | [10] |
| | Lignina | ASTM D1106-96(2007) | [11] |
| | Holocelulosa | ASTM D 1104 | [12] |
| | Celulosa | ASTM D1103-60(1977) | [13] |
| | Hemicelulosa | Por diferencia | |

REFERENCIAS

- [1] ASTM E711-87. (2004). *Standard test method for gross calorific value of refuse derived fuel by the bomb calorimeter*. West Conshohocken, USA: ASTM International.

- [2] ASTM 870-82. (2013). *Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels*. Volume: 05.06. West Conshohocken, USA: ASTM International.

- [3] ASTM E871-82. (2006). *Standard test method for moisture analysis of particulate wood fuels*. West Conshohocken, USA: ASTM International.

- [4] ASTM E872-82. (2006). *Standard test method for volatile matter in the analysis of particulate wood fuels*. West Conshohocken, USA: ASTM International.

- [5] ASTM E830-87. (2004). *Standard test method for ash in the analysis sample of refuse derived fuel*. West Conshohocken, USA: ASTM International.

- [6] ASTM E777-08. (2008). *Standard test method for carbon and hydrogen in the analysis sample of refuse derived fuel*. West Conshohocken, USA: ASTM International.

- [7] ASTM E778-08. (2008). *Standard test methods for nitrogen in the analysis sample of refuse derived fuel*. West Conshohocken, USA: ASTM International.

- [8] ASTM E775-87. (2008). *Standard test methods for total sulfur in the analysis sample of refuse derived fuel*. West Conshohocken, USA: ASTM International.

- [9] TAPPI 264 cm-07. (2007). *Preparation of wood for chemical analysis*.

- [10] TAPPI T 207 cm – 99. (1999). *Water solubility of wood and pulp*.

- [11] ASTM D1106-96. (2007). *Standard test method for acid-insoluble lignin in wood*. West Conshohocken, USA: ASTM International.

[12] ASTM D1104-56. (1978). *Method of Test for Holocellulose in Wood (Withdrawn 1985)*.
USA: ASTM International.

[13] ASTM D1103-60. (1977). *Method of test for alpha-cellulose in wood (withdrawn 1985)*.
West Conshohocken, USA: ASTM International.

CAPÍTULO VII

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1. PODER CALORÍFICO

El poder calorífico, superior e inferior, para los residuos: paja de trigo y vara de algodón, se muestran en la Tabla 13 y 14, respectivamente. El poder calorífico inferior se calculó de acuerdo con la Ecuación 1 y se utilizó el contenido de hidrógeno de cada residuo determinado en el análisis último y mostrado en la Tabla 19.

Tabla 13. PCS y PCI de la paja de trigo del Valle de Mexicali

| Muestra | Peso (g) | PCS (MJ/kg) | PCI (MJ/kg) |
|-----------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 0.7347 | 14.801 | 13.578 |
| 2 | 0.8528 | 14.903 | 13.680 |
| 3 | 0.7553 | 14.880 | 13.657 |
| Promedio | | 14.86 | 13.64 |
| SD | | 0.0535 | 0.0535 |

Tabla 14. PCS y PCI de la vara de algodón del Valle de Mexicali

| Muestra | Peso (g) | PCS (MJ/kg) | PCI (MJ/kg) |
|-----------------|----------|-------------|-------------|
| 1 | 0.9764 | 16.891 | 15.730 |
| 2 | 1.1020 | 16.926 | 15.765 |
| 3 | 1.0020 | 16.909 | 15.748 |
| Promedio | | 16.91 | 15.75 |
| SD | | 0.0175 | 0.0175 |

Entre los residuos analizados, el que presento un mayor valor de PCS fue la vara de algodón, con un promedio de 16.91 MJ/kg. El PCS de la paja de trigo del Valle de Mexicali, fue de 14.86 MJ/kg, y es menor a los valores de las regiones mostradas en la Tabla 4. Sin embargo, las grandes cantidades de paja que se generan cada año en Mexicali, postulan al municipio como una importante fuente de energía renovable para México y el estado de Baja California. El valor del PCS de la vara de algodón fue mayor al valor reportado en Estados Unidos y menor a los valores reportados para Holanda, Dinamarca y Turquía.

La energía que realmente se puede aprovechar de los residuos agrícolas estudiados, dependerá del PCI, cuyos valores son: 13.64 MJ/kg para paja de trigo y 15.75 MJ/kg para vara de algodón. Estos valores permitirán realizar simulaciones de sistemas energéticos en programas como Aspen. A partir del PCI, también, es posible conocer el potencial energético de la región como se muestra a continuación.

7.2. POTENCIAL ENERGÉTICO

El potencial energético de la región, está representado por la energía química almacenada en los residuos vegetales (en base seca) generados en el Valle de Mexicali. El potencial energético asociado a la cantidad de paja de trigo generada entre los años 2007 y 2013 se muestra en la Tabla 15, mientras el potencial correspondiente a la vara de algodón se muestra en la Tabla 16. El potencial energético en PJ, y se muestra su equivalente en barriles de petróleo (BEP), t de carbón antracita y lignito.

Tabla 15. Potencial energético de la región en base a paja de trigo

| Año | Potencial energético (PJ) | Antracita (t) | Lignito (t) | Petróleo (BEP) |
|------------|----------------------------------|----------------------|--------------------|-----------------------|
| 2007 | 7.54 | 231,262 | 301,566 | 1,301,888 |
| 2008 | 7.72 | 236,856 | 308,861 | 1,333,380 |
| 2009 | 8.37 | 256,724 | 334,768 | 1,445,222 |
| 2010 | 8.38 | 257,064 | 335,211 | 1,447,138 |
| 2011 | 7.00 | 214,841 | 280,153 | 1,209,444 |
| 2012 | 6.79 | 208,206 | 271,501 | 1,172,092 |
| 2013 | 7.82 | 239,754 | 312,640 | 1,349,693 |

Tabla 16. Potencial energético de la región en base a vara de algodón

| Año | Potencial energético (PJ) | Antracita (t) | Lignito (t) | Petróleo (BEP) |
|------------|----------------------------------|----------------------|--------------------|-----------------------|
| 2007 | 1.16 | 35,612 | 46,437 | 200,475 |
| 2008 | 1.11 | 34,018 | 44,359 | 191,501 |
| 2009 | 0.94 | 28,913 | 37,702 | 162,765 |
| 2010 | 1.10 | 33,864 | 44,159 | 190,637 |
| 2011 | 1.83 | 56,033 | 73,068 | 315,439 |
| 2012 | 1.81 | 55,569 | 72,463 | 312,827 |
| 2013 | 1.25 | 38,251 | 49,879 | 215,333 |

En 2013, la suma de los potenciales energéticos de los residuos analizados se estimó en 9.07 PJ. Esta cantidad de energía es equivalente a la energía que se obtendría de 278,005 t de carbón antracita, 362,519 t de lignito o 1, 565,026 barriles de petróleo. A pesar de tener menor PCI, la paja de trigo representa un potencial energético mayor que la vara de algodón, esto se debe a que la superficie cosechada cada año en trigo, es superior que la cosechada en algodón.

7.3. ANÁLISIS PRÓXIMO

Los resultados indicaron que la paja de trigo presentó: 5.51% de humedad, 64.42% de materia volátil, 16.09% de cenizas y 19.49% de carbono fijo, como muestra la Tabla 17. En cuanto a los resultados de la vara de algodón, esta presentó 6.28% de humedad, 72.05% de materia volátil, 6.96% de cenizas y 20.99% de carbono fijo, resultados mostrados en la Tabla 18.

Tabla 17. Análisis próximo de la paja de trigo

| Muestra | Humedad | Análisis en Base Seca | | |
|-----------------|---------|-----------------------|--------------|---------|
| | | Materia volátil | Carbono fijo | Ceniza |
| 1 | 5.5140 | 64.3975 | 19.5057 | 16.0968 |
| 2 | 5.6163 | 64.4521 | 19.4729 | 16.0750 |
| 3 | 5.6221 | 64.4127 | 19.4832 | 16.1041 |
| Promedio | 5.58 | 64.42 | 19.49 | 16.09 |
| DS | 0.0608 | 0.0281 | 0.0167 | 0.0151 |

Tabla 18. Análisis próximo de la vara de algodón

| Muestra | Humedad | Análisis en Base Seca | | |
|-----------------|---------|-----------------------|--------------|--------|
| | | Materia volátil | Carbono fijo | Ceniza |
| 1 | 6.2842 | 72.0686 | 20.9852 | 6.9462 |
| 2 | 6.2696 | 72.0462 | 20.9736 | 6.9802 |
| 3 | 6.2916 | 72.0467 | 20.9989 | 6.9544 |
| Promedio | 6.28 | 72.05 | 20.99 | 6.96 |
| DS | 0.0112 | 0.0127 | 0.0126 | 0.0177 |

Como se puede apreciar, los resultados obtenidos son consistentes y presentan una variabilidad muy baja. Se tomaron en cuenta todas las recomendaciones pertinentes

establecidas en las normas ASTM relacionado con la preparación de las muestras, condiciones experimentales y metodología. Lo que contribuyó al comportamiento constante que se observa en las muestras analizadas.

Ambos residuos presentan bajos porcentajes de humedad [1], sin embargo, la humedad de la paja de trigo es 0.7% menor que en vara de algodón. La humedad libre presente en la biomasa residual, implica para algunas regiones de climas húmedos costos adicionales de operación, que se relacionan con el consumo de energía en los hornos de secado. Sin embargo, Mexicali presenta un clima extremadamente cálido y seco, que propicia las condiciones necesarias para minimizar el consumo de energía durante el secado. También, se favorece la etapa de molienda, puesto que disminuye la tenacidad de la biomasa.

El porcentaje de materia volátil determinado en la paja de trigo del Valle de Mexicali, superó el porcentaje reportado para Turquía. Mientras que el porcentaje en vara de algodón superó a Holanda, Estados Unidos y Dinamarca. El alto contenido de volátiles encontrado, refleja la reactividad de los materiales analizados. Dicha reactividad implica la formación de extensas llamas durante la fase inicial de combustión de la biomasa. Estas características de combustión influyen en el diseño y especificaciones de calderas, por lo tanto, proporcionan información sobre el tipo de combustible con el que se puede combinar la paja de trigo o la vara de algodón, con la finalidad de llevar a cabo su transformación energética a través de procesos termoquímicos. El alto contenido de volátiles favorece la auto-ignición del material durante la etapa de almacenamiento, esto se debe tener en cuenta para el diseño de los depósitos de almacenamiento.

El porcentaje de ceniza en paja de trigo es superior a todos aquéllos reportados en la Tabla 6. La vara de algodón presentó un valor inferior al reportado para Estados Unidos y muy cercano al resto de países en la Tabla 7. Al disponer de la paja de trigo y vara de algodón del Valle de Mexicali para la producción de calor/electricidad se producirían aproximadamente 36,964 t y 6,790 t de ceniza por tonelada de residuo, respectivamente. En total se dispondrían 43,754 t de ceniza en un ciclo agrícola similar al 2013. Estas grandes cantidades de ceniza

podrían regresar en los campos agrícolas como fertilizante, podrían ser empleadas en el tratamiento de suelos erosionados o como fuente de silicatos.

Los porcentajes de carbono fijo calculados, se encuentra en el rango de los valores reportados en la literatura. La vara de algodón presenta un valor superior a la paja de trigo, lo que puede explicar en parte su PCS más alto.

7.4. ANÁLISIS ÚLTIMO

Los resultados de análisis último se muestran en la Tabla 19. El contenido de carbono en la paja de trigo está por debajo de los valores reportados en la literatura, es menor en 5.76% al valor más pequeño reportado en la Tabla 8, es decir, India, y 11.13% al valor más alto, China. El contenido de hidrógeno de la paja de trigo está dentro de los valores promedios reportados, y el porcentaje de oxígeno es menor a España, Reino Unido, India, Dinamarca y China. En el caso de la vara de algodón, el contenido de carbono y oxígeno se encuentran en el rango de los valores reportados. Sin embargo, el contenido de hidrógeno es mayor al Reino Unido, Estados Unidos y Dinamarca.

La relación atómica C/H es para la vara de algodón 0.14 y para la paja de trigo 0.12, la pequeña diferencia entre la relación, refleja una diferencia de 2.04 MJ/kg en el poder calorífico.

Tabla 19. Resultados del análisis último para paja de trigo y vara de algodón

| Residuo | %C | %H | %O | %N | %S |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Paja de trigo | 37.19 | 5.56 | 39.82 | 1.14 | 0.20 |
| Vara de algodón | 41.60 | 5.28 | 45.28 | 0.80 | 0.14 |

La biomasa herbácea se caracteriza por presentar altos contenidos de calcio en ceniza, esto contribuye a reducir las emisiones de SO_x, sin embargo, algunos autores consideran que si la biomasa presenta contenidos de azufre por encima del 0.2% entonces deben tomarse medidas para reducir las emisiones de los gases de azufre [2] [3]. En el caso de los residuos analizados,

ninguno superó dicho valor, este es un punto extra a favor del acopio energético a partir de biomasa residual en la capital del estado de Baja California, Mexicali.

En el caso del nitrógeno, no se consideran problemáticas de las emisiones de NO_x en combustibles con contenido de nitrógeno menor a 0.6% [2]. El contenido de nitrógeno en paja de trigo y vara de algodón, superan este valor en 0.5% y 0.2%, respectivamente. Sin embargo, estos valores son muy bajos si se comparan con los combustibles fósiles. Por tanto, las emisiones de NO_x por combustión de paja de trigo y vara de algodón se pueden reducir hasta niveles aceptables, a través de medidas primarias de regularización, que consiste en optimizar el proceso de combustión, controlando la temperatura, la entrada y el exceso de aire [2] [3].

7.5. COMPOSICIÓN QUÍMICA

Las muestras de paja de trigo y de vara de algodón fueron molidas y tamizadas (tamiz N° 35). Como se observa en la Figura 32, la vara de algodón presentó un color más claro con respecto a la paja de trigo. En cuanto a la extracción de compuestos extraíbles, los extractos cetónicos provenientes de la paja de trigo, presentaron un color con mayor intensidad respecto a los extractos cetónicos de la vara de algodón, como se aprecia en la Figura 33. Este mismo comportamiento se observó en los extractos acuosos de ambos residuos. Por otra parte, los extractos acuosos de la paja de trigo y la vara de algodón, presentaron colores más marcados, con respecto a los extractos cetónicos. Esto supone que ambos residuos contienen una mayor cantidad de compuestos hidrosolubles, lo cual se puede observar el color rojo de los extractos acuosos, mostrados en la Figura 34.

Durante la experimentación se pudo observar la insolubilidad de la lignina en medio ácido, como un residuo sólido que se deposita en el fondo de recipiente a medida que transcurre el tiempo, la evidencia del material insoluble se muestra en la Figura 35. Posteriormente, la lignina se separa de la solución por decantación y filtración al vacío, obteniéndose un residuo de color rojizo, con gran contenido de carbono y alto poder calorífico, como se aprecia en la Figura 36.

La holocelulosa, material compuesto por celulosa y hemicelulosa, se obtuvo tras el blanqueamiento de material lignocelulósico con clorito sodio. La holocelulosa derivada de la paja de trigo y la vara de algodón son mostradas en la Figura 37.

A partir de la holocelulosa se aisló el polímero natural más abundante del planeta, la celulosa. La holocelulosa se trató con hidróxido de sodio, dando lugar a la solubilización completa de la hemicelulosa, el resultado es un polímero de color blanco y fibroso, como se muestra en la Figura 37.



Figura 32. Muestras molidas para el análisis de composición química.

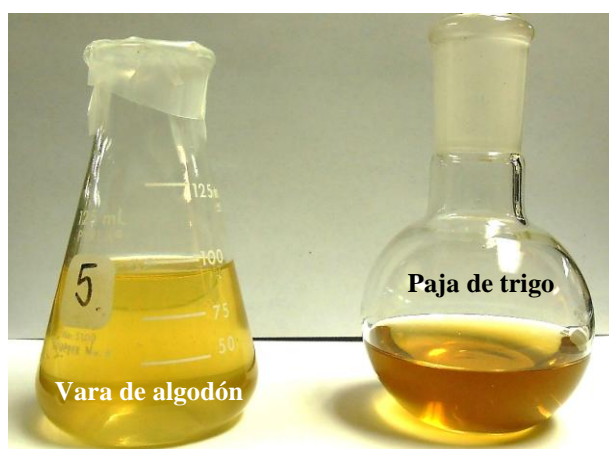


Figura 33. Extractos cetónicos de paja de trigo y vara de algodón.

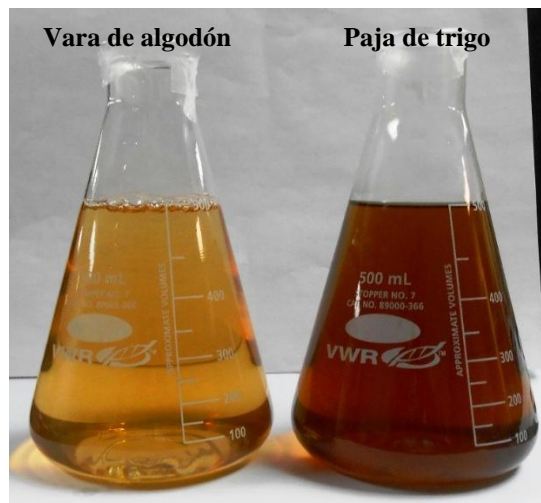


Figura 34. Extractos acuosos de paja de trigo y vara de algodón.

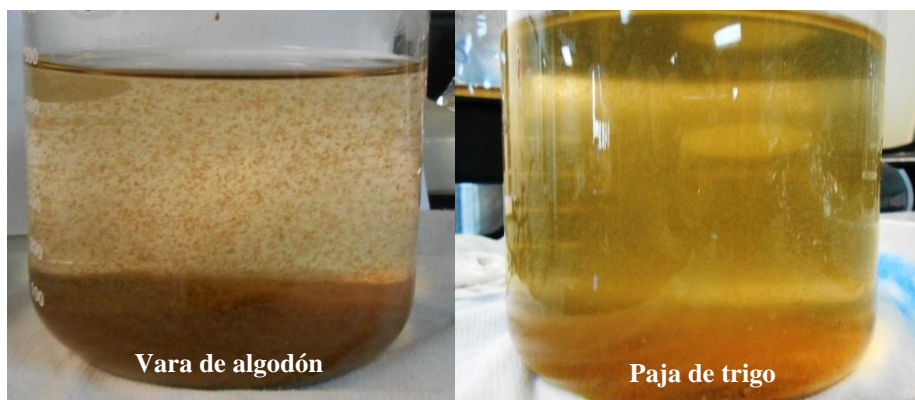


Figura 35. Lignina insoluble en ácido.

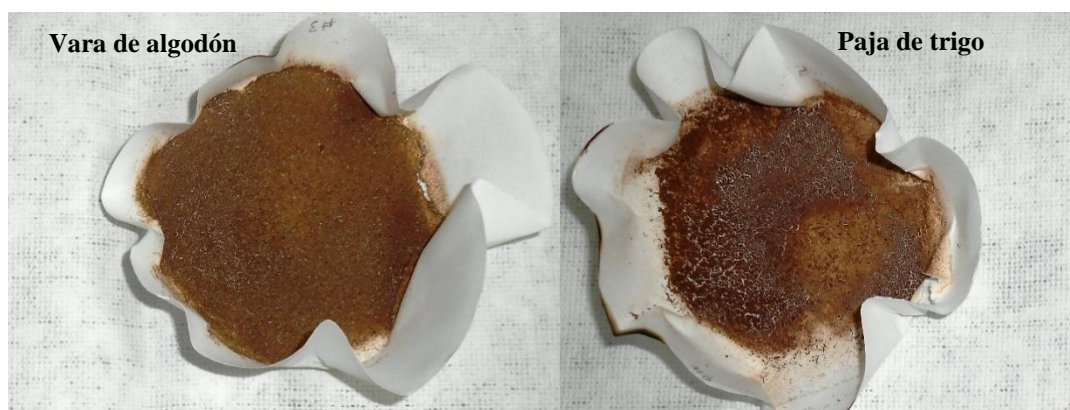


Figura 36. Residuo sólido insoluble filtrado al vacío.

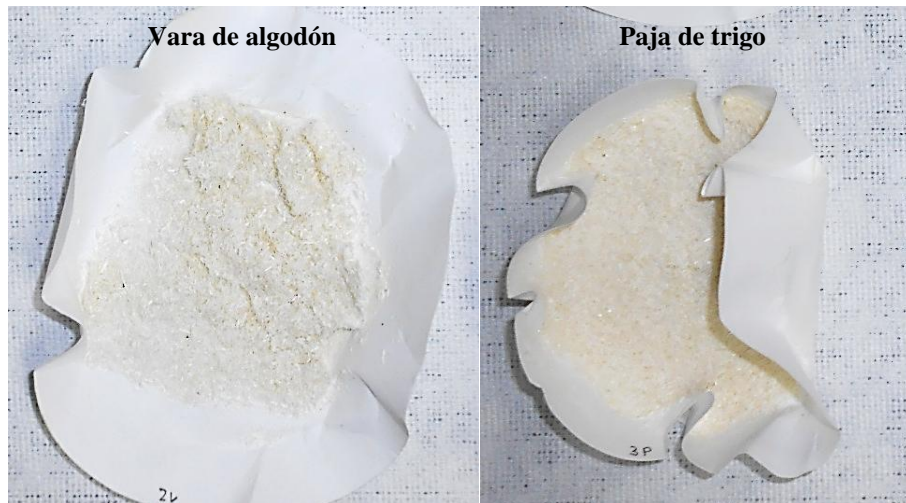


Figura 37. Muestras blanqueadas con clorito sodio, holocelulosa.

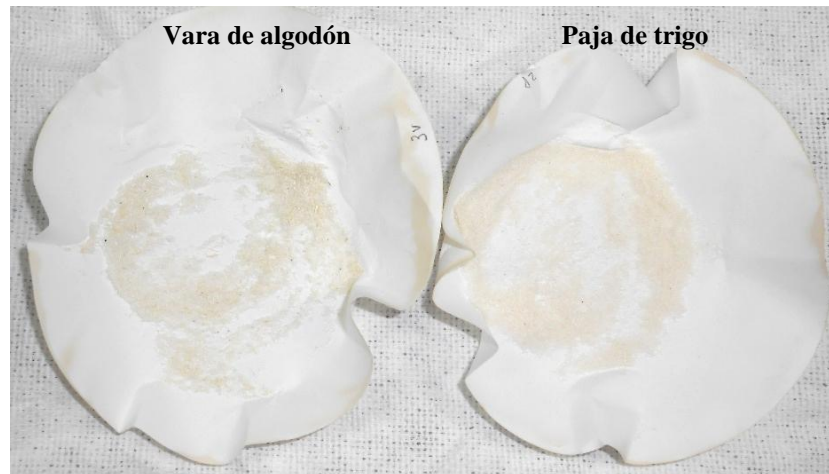


Figura 38. Muestras del biopolímero más abundante del planeta, celulosa.

Los resultados de experimentales sobre los principales componentes químicos que conforman de los residuos analizados de muestran en las Tablas 20 y 21.

Mediante el proceso de extracción sólido-líquido, usando cetona como solvente, se encontró que el contenido de material extraíble presente en la paja de trigo fue 6.32% y 3.84% para la vara de algodón. Tras la extracción usando agua caliente, el porcentaje de extraíbles fue 19.60% para la paja de trigo y 7.74% para la vara de algodón.

Otros estudios señalan que la corteza de vara de algodón presenta mayor contenido de extraíbles que la paja de trigo [4], sin embargo, si se compara gramo a gramo ambos residuos, la paja de trigo contienen mayor porcentaje de extraíbles totales que la vara de algodón.

Tabla 20. Análisis de composición química de la paja de trigo

| Muestra | Extraíbles | | Resultados expresados en % libre de extraíbles | | | |
|-----------------|------------|---------------|--|--------------|----------|--------------|
| | Cetona | Agua caliente | Lignina | Holocelulosa | Celulosa | Hemicelulosa |
| | | | | | | |
| 1 | 6.0691 | 19.4902 | 20.5575 | 79.0859 | 59.8736 | 18.8490 |
| 2 | 6.2971 | 19.6920 | 20.9015 | 78.7600 | 59.9038 | 18.8188 |
| 3 | 6.6035 | 19.6061 | 20.9717 | 78.3220 | 59.2886 | 19.4339 |
| Promedio | 6.32 | 19.60 | 20.81 | 78.72 | 59.69 | 19.03 |
| SD | 0.2682 | 0.1013 | 0.2216 | 0.3833 | 0.3467 | 0.3467 |

Tabla 21. Análisis de composición química de la vara de algodón

| Muestra | Extraíbles | | Resultados expresados en % libre de extraíbles | | | |
|-----------------|------------|---------------|--|--------------|----------|--------------|
| | Cetona | Agua caliente | Lignina | Holocelulosa | Celulosa | Hemicelulosa |
| | | | | | | |
| 1 | 3.9631 | 7.6104 | 22.0222 | 76.4638 | 54.8222 | 21.8000 |
| 2 | 3.5948 | 7.8639 | 22.3258 | 76.5025 | 54.8559 | 21.7663 |
| 3 | 3.9483 | 7.7550 | 22.6443 | 76.9007 | 54.3447 | 22.2775 |
| Promedio | 3.84 | 7.74 | 22.33 | 76.62 | 54.67 | 21.95 |
| SD | 0.2085 | 0.1272 | 0.3111 | 0.2418 | 0.2859 | 0.2859 |

En cuanto a los principales componentes estructurales, la paja de trigo presentó 78.72% de holocelulosa y la vara de algodón 76.62%, es decir, se observó una diferencia 2.1% en el contenido de holocelulosa entre ambos residuos. Aunque el contenido de holocelulosa fue muy similar en ambos residuos, los porcentajes de celulosa y hemicelulosa mostraron una diferencia más pronunciada. Se encontró que la paja de trigo contiene 59.69% de celulosa y 19.03% de hemicelulosa, mientras que la vara de algodón presentó 54.67% y 21.95% de celulosa y hemicelulosa, respectivamente. Es decir, existe una diferencia del 5.01% en el contenido de celulosa (a favor de la paja de trigo) y 3.0% respecto al contenido de hemicelulosa (a favor de la vara de algodón).

Los resultados experimentales indican que la vara de algodón contiene 22.33% de lignina, y la paja de trigo 20.81%. El porcentaje de lignina resulto superior en la vara de algodón, con respecto a la paja de trigo. Esto respalda los resultados del poder calorífico, el cual resultó mayor en vara de algodón. En general, los resultados obtenidos del análisis de composición química, muestran cierta discrepancia con algunos de los valores reportados en la literatura, mostrados en las Tablas 10 y 11. Esto revela lo importante e indispensable que resulta determinar las características fisicoquímicas de los residuos agrícolas generados por una región en particular. Puesto que las proporciones de los componentes de la pared celular en la biomasa vegetal, se ven fuertemente influenciado por las características intrínsecas de la región donde se desarrolló dicha biomasa. Es decir, el tipo de suelo, condiciones geográficas y atmosféricas.

A partir del contenido de celulosa es posible calcular la cantidad máxima y mínima de etanol que se puede obtener de la paja de trigo y de la vara de algodón del Valle de Mexicali. Esto se realiza en base a datos experimentales reportados para la hidrólisis ácida y fermentación de azúcares provenientes de materiales lignocelulósicos, en los trabajos se considera la eficiencia máxima y mínima de conversión de celulosa a glucosa y de glucosa a etanol, usando los procedimientos establecidos por [5] [6] [7]. Los valores de las eficiencias de conversión se muestran en la Tabla 22.

Tabla 22. Factores de conversión de biomasa vegetal en etanol

| Reacción de conversión | F.C. (Min) | F. C. (Max) |
|-------------------------------|-------------------|--------------------|
| Celulosa en glucosa | 0.70 | 0.80 |
| Glucosa en etanol | 0.90 | 0.92 |

F.C. es el factor de conversión para cada reacción

La cantidad de celulosa generada en los residuos agrícolas: paja de trigo y la vara de algodón, durante el año 2013, fue 606.97 Gg y 97.56 Gg, respectivamente. Según los factores de conversión antes mencionados, la cantidad potencial de etanol que se puede obtener a partir de paja de trigo y vara de algodón en un ciclo agrícola como el del 2013, es alrededor 291,124 m³ y 42,865 m³, respectivamente. Los cálculos son mostrados en la Tabla 23.

Tabla 23. Cantidad potencial de etanol a partir de paja de trigo y vara de algodón

| Biomasa | F.C. | Residuo Disponible* | Celulosa Disponible* | Glucosa Disponible* | Etanol Disponible* | m³ Etanol** |
|-----------------|-------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| Paja de trigo | Mínimo | 606.97 | 362.24 | 253.56 | 228.21 | 291,124.04 |
| Paja de trigo | Máximo | 606.97 | 362.24 | 289.79 | 266.60 | 340,106.81 |
| Vara de algodón | Mínimo | 97.56 | 53.33 | 37.33 | 33.60 | 42,865.23 |
| Vara de algodón | Máximo | 97.56 | 53.33 | 42.66 | 39.25 | 50,077.48 |

*Valores dados en gigagramo (Gg), **Densidad del etanol 0.7893g/ml o 1275.6 m³/Gg.

En la estimación de la producción de etanol, no se tuvo en cuenta la cantidad de etanol que se puede producir a partir de la hemicelulosa contenida en el material vegetal. Por tanto, la estimación de dicha producción podría ser mayor.

Por otra parte, en 2013 la cantidad de lignina contendía en la paja de trigo y vara de algodón fue alrededor de 107,434 t y 23,736 t, respectivamente. La lignina presenta importantes propiedades de interés comercial y tras algunos tratamientos se pueden obtener nuevos productos de alto valor agregado. La lignina, también presenta un poder calorífico similar al carbón sub-bituminoso [8] [9] [10].

7.6. ALTERNATIVAS PARA LA CONVERSIÓN ENERGÉTICA

La tecnología de conversión por procesos de gasificación a pequeña y media escala, es recomendada preferiblemente para biocombustibles sólidos con bajos contenidos de cenizas y altos porcentaje de materia volátil [11]. Entre los biocombustibles analizados, el material que se ajusta mejor a esta descripción es la vara de algodón. Debido a que presenta un menor contenido de cenizas y mayor contenido de materia volátil con respecto a paja de trigo.

El abastecimiento energético a partir de paja de trigo, se podría llevar a cabo por combustión directa o aún mejor por co-combustión. Mediante la co-combustión se aprovecha el contenido de calcio en las cenizas de paja de trigo, para reducir las emisiones de óxidos de azufre. Emisiones que se pudieran generar por oxidación el co-combustible, en caso que esté presente mayores porcentajes de azufre.

En cuanto a los procesos bio-químicos ambos residuos pueden ser convertidos a etanol. Sin embargo, la lignina presente en los residuos vegetales, puede afectar el proceso de transformación de la biomasa lignocelulósica en azúcares fermentables de dos maneras: puede absorber de forma irreversible las enzimas hidrolíticas mediante el bloqueo de su acción sobre la celulosa, y debido a su carácter hidrófobo, también puede prevenir la hinchazón de la celulosa, disminuyendo la superficie accesible a las enzimas [12] [13]. Por tanto, la producción de bioetanol se ve favorecida en los residuos con menor contenido de lignina. En el caso de materiales analizados, quien presentó menor contenido de lignina fue la paja de trigo. Lo cual indica que la producción de bioetanol a partir de paja de trigo, supone menores esfuerzos en cuanto al pre-tratamiento de la biomasa, el consumo de reactivos químicos y enzimas.

REFERENCIAS

- [1] Torres Ramos Ricardo., Montero G., Jaramillo B. E., Coronado M.A., Romero E.E., Beleño T.M. (2013). Estudio Preliminar Para La Caracterización De La Paja De Trigo Del Valle De Mexicali. *Memorias del XXXV encuentro nacional de la AMIDIQ*. ISBN 978-607-95593-2-8. pp. 2083-2088
- [2] Obernberger, I., Brunner, T., & Bärnthaler, G. (2006). Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. *Biomass and Bioenergy*, 30(11), 973-982.
- [3] Khan, A. A., De Jong, W., Jansens, P. J., & Spliethoff, H. (2009). Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel processing technology*, 90(1), 21-50.
- [4] Torres Ramos R., Montero Alpírez G., Beleño Cabarcas M., Toscano Palomar L., Pérez Pelayo L., Romero Uscanga E. “Evaluación de taninos condensados en paja de trigo y corteza de vara de algodón del Valle de Mexicali, México”. *XVII Congreso Internacional en Ciencias Agrícolas*. ISBN 978-0-9908236-1-2. pp. 509-514.
- [5] Wooley, R., Ruth, M., Sheehan, J., Ibsen, K., Majdeski, H., & Galvez, A. (1999). *Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis current and futuristic scenarios* (No. NREL/TP-580-26157). NATIONAL RENEWABLE ENERGY LAB GOLDEN CO.
- [6] Wooley, R., Ruth, M., Glassner, D., & Sheehan, J. (1999). Process design and costing of bioethanol technology: a tool for determining the status and direction of research and development. *Biotechnology Progress*, 15(5), 794-803.
- [7] Aden, A., Ruth, M., Ibsen, K., Jechura, J., Neeves, K., Sheehan, J., Wallace, B., Montague, L., Slayton, A., Lukas, J. (2002). *Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic*

Hydrolysis for Corn Stover. National Renewable Energy Laboratory (NREL), NREL Report TP-510-32438.

- [8] Sifontes, M. C., & Domine, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 4(4), 15-46.
- [9] Demirbaş, A. (2001). Relationships between lignin contents and heating values of biomass. *Energy conversion and management*, 42(2), 183-188.
- [10] Watkins, D., Nuruddin, M., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., & Jeelani, S. (2014). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*. 4(1). 26-32.
- [11] Suramaythangkoor, T., & Gheewala, S. H. (2010). Potential alternatives of heat and power technology application using rice straw in Thailand. *Applied Energy*, 87(1), 128-133.
- [12] Palonen, H., Tjerneld, F., Zacchi, G., & Tenkanen, M. (2004). Adsorption of *Trichoderma reesei* CBH I and EG II and their catalytic domains on steam pretreated softwood and isolated lignin. *Journal of Biotechnology*, 107(1), 65-72.
- [13] Chang, V. S., & Holtzapple, M. T. (2000, January). Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. In *Twenty-First Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*. Humana Press. (84), 5-37.

CONCLUSIONES

Las metodologías y normas utilizadas permitieron llevar a cabo la determinación de las principales propiedades y parámetros fisicoquímicos de los residuos agrícolas-vegetales más importantes y abundantes en el Valle de Mexicali, es decir, la paja de trigo y la vara de algodón. Esta investigación, es una de las primeras desarrolladas en México, donde se realiza una caracterización fisicoquímica completa, con el fin de evaluar las propiedades energéticas de residuos agrícolas lignocelulósicos.

Los análisis realizados a los residuos estudiados fueron: determinación del poder calorífico superior e inferior; análisis próximo, análisis elemental y análisis de composición química.

Los resultados experimentales señalaron que el poder calorífico superior e inferior de la paja de trigo analizada fue 14.86 MJ/kg y 13.64 MJ/kg. Mientras que la vara de algodón presentó valores mayores 16.61 MJ/kg y 15.75 MJ/kg. Teniendo en cuenta el PCI, el potencial energético aportado por la paja de trigo y vara de algodón en el año 2013, fue 7.82 PJ y 1.23 PJ, respectivamente. La suma de ambos potenciales es equivalente aproximadamente a la energía que se obtendría de: 278,005 t de carbón antracita, 362,519 t de lignito o 1, 565,026 BEP.

Con respecto a los resultados del análisis próximo, la paja de trigo presentó un mayor contenido de ceniza y menor contenido de volátiles comparado con la vara de algodón. Estos resultados señalan que una forma eficiente de conversión energética para la paja de trigo sería a través de un proceso de combustión directa o co-combustión, puesto que se aprovecha el calcio de las cenizas para reducir las emisiones de óxidos de azufre, provenientes del co-carburante (carbón). En el caso de la vara de algodón se obtendrían mejores rendimientos si la conversión energética se realizara por procesos de gasificación.

El análisis último indicó que los residuos biomásicos analizados contienen bajos contenidos de azufre y nitrógeno. Por tanto, el abastecimiento energético a partir de la paja de trigo y la vara de algodón generada en el Valle de Mexicali, a través de procesos termoquímicos, no representa mayores problemas asociados a emisiones de óxidos de nitrógeno y/o óxidos de

azufre. Por otra parte, el contenido de carbono en la vara de algodón fue superior al contenido presente en la paja de trigo, lo cual explica su alto PCS. En cuanto al porcentaje de hidrógeno, ambos materiales presentaron contenidos similares.

En el análisis de composición química se observó que el contenido de celulosa es mayor en la paja de trigo, sin embargo, el contenido de hemicelulosa es mayor en vara de algodón. A partir de estos resultados se concluye, que ambos residuos pueden ser convertidos en energía a través de procesos bioquímicos, obteniendo como producto final, bioetanol. No obstante, la paja de trigo presenta menor contenido de lignina y extraíbles que la vara de algodón, esto supone que la paja de trigo puede ser convertida en bioetanol con mayor facilidad que la vara de algodón. Puesto que un menor contenido de lignina en el material, facilita la etapa del pre-tratamiento y deslignificación, así mismo, los requerimientos de reactivos y enzimas, serán menores.

Todos los resultados experimentales obtenidos en esta investigación, fueron comparados con resultados experimentales realizados y reportados en otras regiones del mundo. Tanto los valores obtenidos de la paja de trigo y de la vara de algodón, mostraron cierta discrepancia con algunos de los valores reportados en la literatura. Esto confirma la influencia que tienen las condiciones geográficas y climáticas de una región, sobre las propiedades fisicoquímicas de los vegetales que en ella se desarrollan.

Otro resultado de esta investigación fue el diseño de una ruta que permite seleccionar la tecnología de conversión más eficiente, acorde a las características fisicoquímica de los residuos agrícolas-vegetales (Figura 19).

No existen procesos o tecnologías de conversión perfecta, cada una presenta sus propias ventajas y limitaciones. Las tecnologías existentes cambian o se mejoran constantemente puesto que los combustibles convencionales se agotan y los biocombustibles son de naturaleza química variable, lo cual afecta sus propiedades fisicoquímicas y energéticas.

Se puede concluir que un uso altamente eficiente de la biomasa lignocelulósica, supone integrar las diferentes tecnologías de conversión para aprovechar cada uno de los componentes que conforma la biomasa. De esta forma se obtendría además del biocombustible, otros productos de valor agregado. Por ejemplo, obtener a partir de los extraíbles compuestos de valor agregado, como los polifenoles o taninos. A partir de la celulosa y hemicelulosa, se podría producir bioetanol. Mientras que la lignina pudiera ser aprovechada como ingrediente en fabricación plásticos o en la producción de energía usando procesos eficientes de conversión termoquímica.

OTROS PRODUCTOS ACADÉMICOS

1. **Torres R.**, Montero G., Jaramillo B.E., Coronado M.A., Romero E.E., Beleño T.M., Estudio Preliminar Para La Caracterización De La Paja De Trigo Del Valle De Mexicali. Memorias del XXXV encuentro nacional de la AMIDIQ. ISBN 978-607-95593-2-8. pp. 2083-2088
2. **Torres R.**, Montero G., Beleño M.T., Toscano L., Pérez L.J., Romero E.E. “Evaluación de taninos condensados en paja de trigo y corteza de vara de algodón del valle de Mexicali, México” XVII Congreso Internacional en Ciencias Agrícolas. ISBN 978-0-9908236-1-2. pp. 509-514.
3. **Torres R.**, Montero G., Beleño M.T., Toscano L., Valdez B., Jaramillo B.E. Efectos de la aplicación de ceniza lignocelulósica sobre el contenido de nitrógeno en suelo orgánico. XVII Congreso Internacional en Ciencias Agrícolas. ISBN 978-0-9908236-1-2. pp. 70-74.
4. Beleño M.T., Stoytcheva M., Koytchev R., Montero G., **Torres R.** Determinación de atrazina aplicando amperometría de pulsos y usando un sensor basado en polifenol oxidasa. XVII Congreso Internacional en Ciencias Agrícolas. ISBN 978-0-9908236-1-2. pp. 309-301.
5. Romero E.E., Montero G., Toscano L., Pérez L.J., **Torres R.**, Beleño M.T. Determinación de los principales componentes de la biomasa lignocelulósica; celulosa, hemicelulosa y lignina de la paja de trigo para su posterior pretratamiento biológico. XVII Congreso Internacional en Ciencias Agrícolas. ISBN 978-0-9908236-1-2. pp. 114-120.
6. M. T. Beleño, M. Stoytcheva, R. Zlatev, G. Montero, **R. Torres**, B. Jaramillo. Biosensors for Atrazine Determination: A Review. Editors: Thomas G. Everett. https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=52907

7. M. Coronado, G. Montero, C. García, A. M. Vázquez, **R. Torres**, J. R. Ayala, A. León, L. Pérez, J. Cerezo, E. E. Romero. "Cotton stalks for power generation in Baja California, Mexico by SWOT analysis methodology". Congreso Internacional "Energy and Sustainability 2015". Medellín, Colombia.
8. C. García, G. Montero, M. Coronado, **R. Torres**, A. M. Vázquez, J. R. Ayala, J. A. León, C. A. Sagaste. "Power generation estimation from wheat straw in Mexico". Congreso Internacional "Energy and Sustainability 2015". Medellín, Colombia.
9. **Torres R.**, Montero G., Jaramillo B. E., Beleño T.M., Pérez L., Romero E.E., Ayala R., Coronado M.A. Determinación del contenido energético de la lignina obtenida a partir de vara de algodón del Valle de Mexicali, México. XXXVI encuentro nacional de la AMIDIQ. Cancún. Quintana Roo, 5 al 8 de mayo 2015.
10. Romero E., Montero G., Toscano L., **Torres R.**, Romero A. Métodos para la caracterización de paja de trigo; determinación de celulosa, hemicelulosa y lignina. XXXVI encuentro nacional de la AMIDIQ. Cancún. Quintana Roo, 5 al 8 de mayo 2015.
11. Toscano L., Ayala A., Cervantes L., Amado M., **Torres R.**, Romero E., Correa C., Caracterización química de paja de trigo del Valle de Mexicali y la correlación entre el No. Kappa y el contenido de lignina. XXXVI encuentro nacional de la AMIDIQ. Cancún. Quintana Roo, 5 al 8 de mayo 2015.
12. Beleño M.T., Stilianova M., Koytchev R., Montero G., **Torres R.**, Jaramillo B. Aplicaciones de la amperometría de pulsos para la determinación precisa de contaminantes ambientales. XXXVI encuentro nacional de la AMIDIQ. Cancún. Quintana Roo, 5 al 8 de mayo 2015.

ANEXOS

Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ
6 al 9 de Mayo de 2014, Puerto Vallarta, Jalisco, México

ESTUDIO PRELIMINAR PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LA PAJA DE TRIGO DEL VALLE DE MEXICALI

Ricardo Torres Ramos^a, Gisela Montero Alpírez^a, Beatriz Eugenia Jaramillo Colorado^b, Marcos Alberto Coronado Ortega^a, Erick Enrique Romero Uscanga^a, Mary Triny Beleño Cabarcas^a

^aInstituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal S/N, Col- Insurgentes Este, Mexicali, Baja California, CP 21280, México. ricardo_torres89@hotmail.com

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

Resumen

El cultivo de trigo es el más importante del Valle de Mexicali, con una superficie cultivada de 72,206 ha en 2012, y representa el 12.5% de la superficie destinada al trigo en México. La cosecha de dicho cultivo genera alrededor de 527,103 toneladas anuales de paja de trigo. La mayor parte de este recurso es incinerado a cielo abierto *in situ* al final de cada ciclo agrícola, sin ningún aprovechamiento productivo, provocando serios problemas de contaminación. Sin embargo, debido a su alto contenido energético, la paja de trigo es susceptible de ser utilizada en procesos de generación de electricidad o biocombustibles entre otros. Por lo que el objetivo del presente trabajo fue realizar un estudio preliminar para la caracterización fisicoquímica de la paja de trigo del Valle de Mexicali, mediante la metodología de análisis próximo que incluye: la determinación del contenido de humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo expresados en porcentaje másico. Esto resulta de vital importancia dado que hace posible proponer aplicaciones y seleccionar tecnologías para la explotación de la energía contenida en la biomasa residual. Los resultados experimentales preliminares indicaron que la paja de trigo presenta 6.65% de humedad, 67.32% de materia volátil, 7.48% de cenizas y 18.45% de carbono fijo.

Introducción

En el Valle de Mexicali (VM), el trigo es considerado el cultivo más importante, debido a las extensas áreas que se destinan anualmente para este fin. La superficie cosechada alcanzó 72,206 hectáreas en 2012 [1], esto dio origen a la generación de aproximadamente 527,103 toneladas de paja, considerando un índice de generación de 7.3 toneladas por hectárea [2]. Después de la cosecha, el 85% del residuo es incinerado a cielo abierto *in situ* provocando serios problemas de contaminación [3]. Se estimó que en 2010, se emitieron a la atmósfera 41,913 toneladas de metano, monóxido de carbono y material particulado [4]. No obstante, la paja del trigo, biomasa perteneciente al grupo de biomasa herbácea con un alto contenido energético, es susceptible de ser utilizada en procesos de generación de electricidad o transformación en biocombustibles, lo cual representa una importante oportunidad para el abastecimiento de energía en la región.

Las características físicas y químicas de la paja de trigo, como todo material biomásico, son afectadas por las condiciones propias de la región donde se produce, es decir, su composición varía según las propiedades del suelo, el tipo de clima, el agua, el sistema de riego, etc. [5] [6]. Por lo tanto, cada región en particular debe estudiar y llevar a cabo la caracterización física y química de sus residuos agrícolas, más aun cuando estos estudios

EVALUACIÓN DE TANINOS CONDENSADOS EN PAJA DE TRIGO Y CORTEZA DE VARA DE ALGODÓN DEL VALLE DE MEXICALI, MÉXICO

Torres Ramos Ricardo¹, Montero Alpírez Gisela¹, Beleño Cabarcas Mary Triny¹, Toscano Palomar Lydia², Pérez Pelayo Laura Janet¹, Romero Uscanga Erick Enrique¹

¹Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y calle de la normal S/N 21280 Mexicali, Baja California, México. ricardo_torres89@hotmail.com

²Instituto Tecnológico de Mexicali, Av. tecnológico S/N Mexicali, Baja California, México.

Resumen

Los cultivos de la agricultura herbácea generan grandes cantidades de material vegetal que podrían ser una fuente importante para la obtención de taninos condensados. El estado de Baja California es el segundo estado productor de trigo y algodón en México. La preponderante actividad agrícola que se desarrolla en el estado tiene lugar en el Valle de Mexicali. Dicha actividad generó en 2013 alrededor de 527,103 t de paja de trigo y 142,377 t de vara de algodón. El objetivo de esta investigación fue evaluar el contenido de taninos condensados en la corteza de vara de algodón del género *Gossypium hirsutum* L. y en la paja de trigo del género *Triticum aestivum* L., residuos del Valle de Mexicali, usando el método gravimétrico Número Stiasny y etanol como solvente de extracción. Los extractos etanólicos secos se caracterizaron por espectrofotometría infrarroja. Los resultados experimentales indican que el porcentaje de extraíbles en etanol fue 15.29 % para corteza de vara de algodón y 10.36 % para paja de trigo. Mientras el rendimiento de taninos condensados en la corteza de vara de algodón fue 8.71 % y en la paja de trigo fue 5.53 %. Los espectros obtenidos revelan los grupos funcionales característicos de los polifenoles en los extractos etanólicos secos.

Palabras claves: Número Stiasny, residuos agrícolas, polifenoles.

Abstract

The crops of the herbaceous agriculture generate great amounts of vegetal material might be an important source for the production of condensed tannins. Baja California is the second state producer of wheat and cotton in Mexico. The main agricultural activity that the state develops has place in the Mexicali Valley. In 2013, around of 527,103 t of wheat straw and 142,377 t of cotton stalk were generated. The aim of this research was to evaluate the content of tannins condensed in the bark of the cotton stalk of the genus *Gossypium hirsutum* L. and wheat straw *Triticum aestivum* L., from the Mexicali Valley using the gravimetric Stiasny Number and ethanol was used as solvent in the extraction. The dried ethanolic extracts obtained were characterized by infrared spectrophotometry. The experimental results indicate that the percentage of the extracts of ethanol was 15.29 % for the bark of the cotton stalk and 10.36 % for wheat straw. While the performance of condensed tannins in the bark of cotton stalk was 8.71 % and wheat straw was 5.53 %. The spectrums obtained showed the characteristic functional groups of polyphenols in the dried ethanolic extracts.

Keywords: Stiasny number, agricultural residues, polyphenols.

Introducción

Los taninos o compuestos polifenólicos constituyen una clase de metabolitos secundarios presentes en todos los tejidos vegetales de muchas plantas, se pueden encontrar en las flores, frutos, semillas, hojas,

EFFECTOS DE LA APLICACIÓN DE CENIZA LIGNOCELULÓSICA SOBRE EL CONTENIDO DE NITRÓGENO EN SUELO ORGÁNICO

Torres Ramos Ricardo¹, Montero Alpírez Gisela¹, Beleño Cabarcas Mary Triny¹, Toscano Palomar Lydia², Valdez Salas Benjamin¹, Jaramillo Colorado Beatriz Eugenia³

¹Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y Calle de la Normal S/N, Col. Insurgentes Este, Mexicali, Baja California, CP 21280, México. ricardo_torres89@hotmail.com

²Academia de Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Mexicali, Av. Tecnológico, Mexicali, México.

³Grupo de Investigaciones Agroquímicas, programa de Química, Universidad de Cartagena, Cartagena, Colombia.

Resumen

Los cultivos agrícolas herbáceos generan grandes cantidades de residuo vegetal que tienen generalmente como disposición final la quema, a cielo abierto *in situ* o en plantas termoquímicas. En ambos casos, el residuo inorgánico que se genera tras la combustión, las cenizas, suelen regresar a su lugar de origen. Las cenizas devuelven al suelo minerales que contribuyen a mantener el equilibrio de los mismos. Sin embargo, las cenizas poseen un carácter fuertemente alcalino, el cual podría aumentar el pH de los suelos y favorecer las pérdidas de nitrógeno por volatilización del amoníaco. La composición química de las cenizas depende en gran medida de la temperatura de combustión. El objetivo de esta investigación fue evaluar los efectos de la aplicación de ceniza lignocelulósica obtenida a 550 °C sobre el contenido de nitrógeno, el % CaCO₃ equivalente y el pH en suelo orgánico. Los análisis se realizaron según la Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000. Los resultados experimentales muestran que la adición de cenizas al suelo derivó en un aumento de 0.74 unidades de pH, el % CaCO₃ equivalente pasó de 1.36 % a 2.09 %. La cantidad de ceniza agregada al suelo no fue suficiente para elevar su pH por encima del valor neutral. Por tanto, no se observaron pérdidas de nitrógeno en el suelo. Contrario a esto, se observó un ligero incremento en el contenido de nitrógeno atribuido al porcentaje de este elemento presente en la cenizas. El pH de las cenizas fue 10.53 y el % CaCO₃ equivalente fue 45.93 %.

Palabras claves: cenizas, nitrógeno en el suelo, alcalinidad.

Abstract

The crops of herbaceous agriculture generate great amounts of vegetable residue whose disposal is generally the burning, open pit *in situ* or thermochemical plants. In both cases, the inorganic residue generated upon combustion, ash, often return to their place of origin. Ashes returned to soil minerals that help maintain the balance thereof. However, the ashes have a strongly alkaline nature, which could increase the pH of the soil and promote the loss of nitrogen through volatilization of ammonia. The chemical composition of the ash largely depends on the combustion temperature. The aim of this research was to evaluate the effects of application of lignocellulosic ash obtained at 550 °C on the content of nitrogen, the equivalent % CaCO₃ and pH of organic soil. Experimental results show that the ash addition to soil led to a rise in 0.74 units of pH, the equivalent % CaCO₃ step 1.36 % to 2.09 %. This increase was not enough to raise the pH of the soil above the neutral value, so they were not observed loss of nitrogen in the soil. A slight increase in the nitrogen content attributable to the percentage of the element present in the ash was observed. The pH of the ash was 10.53 and the equivalent % CaCO₃ was 45.93 %.

DETERMINACIÓN DE ATRAZINA APLICANDO AMPEROMETRIA DE PULSOS Y USANDO UN SENSOR BASADO EN POLIFENOL OXIDASA

Beleño Cabarcas Mary Triny¹, Stoytcheva Stilianova Margarita¹, Koytchev Zlatev Roumen¹, Montero Alpírez Gisela¹, Torres Ramos Ricardo¹.

¹ Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y calle de la Normal S/N 21280 Mexicali, Baja California, México. matribeca1504@hotmail.com

Resumen

En el presente estudio se describe un nuevo enfoque para el análisis y determinación de residuos del herbicida atrazina, aplicando la técnica amperometría de pulsos y usando un sensor basado en polifenol oxidasa. La determinación de atrazina se basa en la cuantificación de la inhibición de la polifenol oxidasa, mediante la medición de la disminución de la corriente de reducción de *o*-quinonas en función de la concentración del herbicida. Las condiciones óptimas fueron 0.1 M de tampón de fosfato (pH 6.5), un escalón de potencial de limpieza de +1.4V/Ag, AgCl con una duración de 166.66 ms, mientras que la determinación se llevó a cabo a 0.0 V/Ag, AgCl para 66.64 ms. El límite de detección fue 6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para la atrazina y la respuesta fue lineal en el rango de 50 a 250 $\mu\text{mol L}^{-1}$. El biosensor fue estable incluso después de dos semanas de uso continuo.

Palabras claves: Polifenol oxidasa, Atrazina, Amperometría de pulsos

Abstract

A new approach to the analysis of the residues of the herbicide atrazine is described and tested in the present work. Namely, a polyphenol oxidase-based sensor with pulsed amperometric detection was applied, thus eliminating electrode fouling and passivation. The determination is based on the quantification of the polyphenol oxidase inhibition, which atrazine provokes, by measuring the decrease of the reduction current of the enzymatically generated quinones. Optimal conditions were 0.1 M phosphate buffer (pH 6.5), cleaning potential of 1.4V/Ag, AgCl with a duration of 166.66 ms, whereas the determination was performed at 0.0 V/Ag, AgCl for 66.64 ms. The detection limit was 6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for atrazine and the response was linear in the range of 50 to 250 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The biosensor was stable even after two weeks of continuous use.

Keywords: Polyphenol oxidase, Atrazine, Amperometry pulse

Introducción

Los herbicidas son ampliamente utilizados en la agricultura moderna con el fin de mantener y alcanzar una alta producción en los cultivos. La atrazina (ATZ) (3,5-triazina 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1, CAS 1912-24-9) pertenece al grupo de los herbicidas triazínicos. Es eficaz para detener un amplio espectro de maleza pre y post-emergencia de hoja ancha y germinas en cultivos de caña de azúcar, maíz, sorgo y trigo (Golla *et al.* 2011). Dado que la ATZ y sus metabolitos son persistentes en el medio ambiente, y altamente tóxicos para los seres humanos y animales; es importante el control continuo y el seguimiento de sus residuos. La Organización Mundial de la Salud (OMS) estableció un límite máximo admisible de 2 mg L^{-1} para ATZ y 100 mg L^{-1} para la ATZ, más sus metabolitos en agua para consumo humano (WHO, 2011), mientras que en los Estados Unidos de América (EUA) se fijó este límite en 3 $\mu\text{g/L}$ para agua del mismo uso (USEPA, 2003). Varios métodos instrumentales están disponibles para la

DETERMINACIÓN DE LOS PRINCIPALES COMPONENTES DE LA BIOMASA LIGNOCELULOSICA; CELULOSA, HEMICELULOSA Y LIGNINA DE LA PAJA DE TRIGO PARA SU POSTERIOR PRETRATAMIENTO BIOLÓGICO

Romero-Uscanga Erick¹, Montero-Alpírez Gisela¹, Toscano-Palomar Lydia² Pérez-Pelayo Laura¹
Torres-Ramos Ricardo¹ Beleño-Cabarcas Mary Triny¹

Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California Email: iq.iker182@gmail.com

²Instituto Tecnológico de Mexicali

Resumen

En este trabajo se caracterizó la paja de trigo del valle de Mexicali, con el fin de conocer el porcentaje de celulosa, hemicelulosa y lignina existente en este tipo de biomasa para futuros estudios como el uso de pretratamientos biológicos con hongos celulolíticos para el mejoramiento de hidrólisis enzimática. En la caracterización de la paja de trigo se realizaron determinaciones de propiedades físicas como pH, humedad y cenizas; y la determinación de propiedades químicas como nitrógeno total y extracciones con solventes orgánicos. La biomasa lignocelulosa está constituida por tres componentes principales que se encuentran en mayor por celulosa, hemicelulosa y lignina. La biomasa también está compuesta por componentes minoritarios como son aceites, resinas, taninos, azúcares, gomas, colorantes y almidones. Para lograr acceder a los tres principales componentes de la biomasa se realizaron extracciones al material lignoceluloso basándose en los métodos TAPPI, esto con el fin de poder acceder posteriormente a los componentes de mayor proporción. Los solventes utilizados en las extracciones fueron acetona y agua, logrando extraer todos los componentes que se encuentran en menor proporción en la paja de trigo. Una vez libre de extraíbles, se realizó el análisis de lignina, celulosa y hemicelulosa respectivamente, los porcentajes encontrados fueron, celulosa 57%, hemicelulosa 17% y Lignina 19%. Con los posteriores resultados, se podría comenzar con el pretratamiento biológico con cepas de hongos celulolíticos para conocer la degradación de los principales componentes de la paja de trigo.

Palabras clave: *Caracterización, Biomasa lignocelulosa, Celulosa, Hemicelulosa, lignina.*

Abstract

In this paper wheat straw from Mexicali Valley was characterized, in order to know the percentage of cellulose, hemicellulose and lignin existing in this type of biomass this for future studies as the use of biological pretreatment with cellulolytic fungi for improving hydrolysis enzyme. In the characterization of wheat straw physical property determinations as pH, moisture and ash were carried out; and the determination of chemical properties as total nitrogen and extraction with organic solvents. Lignocellulosic biomass is made up of three main components that are most of cellulose, hemicellulose and lignin. Biomass is also composed of minor components such as oils, resins, tannins, sugars, gums, colors and starches. To gain access to the three major components of lignocellulosic biomass materials extractions were performed based on TAPPI methods, this in order to subsequently access components larger proportion. The solvents used in the extractions were acetone and water, managing to extract all the components found in smaller proportions in wheat straw. Once free of extractables, analysis of lignin, cellulose and hemicellulose respectively performed, the percentages found were, 57% cellulose, 17% hemicellulose and 19% lignin. With the subsequent results, it could start with the biological pretreatment with strains of cellulolytic fungi for the degradation of the major components of wheat straw.

Keywords: *Characterization, lignocellulosic biomass, cellulose, hemicellulose, lignin.*

Chapter 4

**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.