Análisis de las tecnologías de pirólisis y gasificación para el uso de un residuo agroindustrial de cáscara de naranja como material bioenergético, desde una perspectiva de análisis termocinético

López Velázquez Miguel Ángel*

Instituto Tecnológico Superior de Álamo Temapache Km 6.5 Carretera Potrero del Llano-Tuxpan. Xoyotitla, Mpio. de Álamo Temapache, Veracruz. CP 92750

Fecha de recepción: 6 de noviembre de 2020 - Fecha de aceptación: 9 de junio de 2021

Resumen

Se realizó un estudio de comparación de la degradación térmica de residuos lignocelulósicos de la cáscara de naranja (RN) en atmósferas de nitrógeno (pirólisis) y oxígeno (combustión-gasificación), a través de un estudio termocinético de la descomposición del material biomásico por técnicas termoanalíticas y espectroscópicas combinadas (TGA/FTIR).

Se observa en el comportamiento de la reacción en atmoófera de aire, que la demanda energética es más estable durante todo el proceso, describiendo reacciones autocatalíticas. En el caso de la atmósfera de N₂, las reacciones son complejas y competitivas incrementando los valores en las energías de activación (Ea) durante los procesos de degradación de la celulosa y la hemicelulosa.

En ambos procesos los resultados del FTIR caracterizan los gases efluentes (fracción condensable + gases de combustión) producidos, en donde se pueden observar compuestos con características bioenergéticas (ácido piroleñoso). Con el análisis del TGA se determinan los rendimientos relativos de productos, que en el caso de la atmósfera en aire los gases efluentes producidos son del rango de ~24% que incluyen la fracción condensable. Para los productos en atmósfera de N₂, el rendimiento relativo de productos de gases efluentes es de ~50% incluyendo la fracción condensables y productos de combustión; en este último proceso se agrega la producción relativa de ~24% en la fracción solida carbonacea.

Palabras clave: Biomasa, pirólisis, gasificación, bioenergía, Análisis termo-cinético.

Analysis of pyrolysis and gasification technologies for the use of an agroindustrial orange peel waste as a bioenergetic material from a thermokinetic analysis perspective.

^{*}miguel.lv@alamo.tecnm.mx

Nota: Este artículo de investigación es parte de Ingeniería-Revista Académica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán, Vol. 25, No. 2, 2021, ISSN: 2448-8364

Abstract

A comparison study of the thermal degradation of lignocellulosic residues of orange peel in nitrogen (pyrolysis) and oxygen (gasification) atmospheres was carried out, through a thermo-kinetic study of the decomposition of the biomasic material by thermoanalytic and spectroscopic techniques combined (TGA / FTIR).

It is observed in the behavior of the reaction in air atmosphere, that the energy demand is more stable throughout the process, describing auto-catalytic reactions. In the case of the N_2 atmosphere, the reactions are complex and competitive, increasing the values in the activation energies (Ea) during the degradation processes of cellulose and hemicellulose.

In both processes, the FTIR results characterize the effluent gases (condensable fraction + combustion gases) produced, where compounds with bioenergetic characteristics (biochar) can be observed. With the TGA analysis, the relative yields of products are determined, which in the case of the air atmosphere, the effluent gases produced are in the range of ~ 24% that include the condensable fraction. For products in N₂ atmosphere, the relative yield of effluent gas products is ~ 50% including the condensable fraction and combustion products; in this last process the relative production of ~ 24% in the solid carbonaceous fraction is added.

Keywords: Biomass, Pyrolysis, gasification, bioenergy, thermo-kinetic analysis.

Introducción

En México la agroindustria como fuente importante de desarrollo económico, tiene un impacto sobre el medio ambiente. En el presente estudio se toma como referencia geográfica, a la zona norte del Estado de Veracruz, específicamente en el municipio de Álamo Temapache, ya que es la zona productora de naranja más importante del Estado y del país. La FAO reporta que en el año 2018, México fue el quinto país mejor productor de naranja a nivel mundial por debajo de Brasil, China, India y E.U. con una producción total de 4,737, 990 toneladas, de las cuales el Estado de Veracruz aportó 2,436, 892 toneladas en el mismo año, ~51% de la producción total del país, según datos del Sistema de Información agropecuaria v pesquera (Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera / Gobierno / Gob.Mx, 2020). La agroindustria que opera en esta zona y que es productora de jugo de naranja concentrado, aporta ~272, 210 toneladas de residuos orgánicos húmedos al año y el municipio de Álamo genera el ~52%

del total de la zona. La cantidad de residuos orgánicos secos es de ~108,884 toneladas, y están disponibles para ser reutilizados o reprocesados.

termoquímicos Los procesos para el residuos tratamiento de orgánicos son alternativas que pueden desarrollarse para el aprovechamiento de biomasas de origen Agroindustrial; y comparar entre diferentes tecnologías diferentes condiciones y operativas permite valorar las formas de uso de acuerdo a las necesidades y disponibilidad de los recursos.

Parametrizar un proceso térmico permite establecer las bases para diseñar procesos que puedan ser escalados a sistemas tal como biorefinerías, o bien para determinar mejoras en los procesos de aprovechamiento de biomasa (Jaworski & Kajda-szcze, 2020). Las condiciones de degradación térmica en atmósferas inertes (pirolisis) favorecen la producción de subproductos líquidos, sólidos y gaseosos dependiendo de los tiempos de retención y la velocidad de calentamiento (W.

H. Chen et al., 2021). En condiciones en las que la degradación térmica se lleva en presciencia de oxígeno o en condiciones atmosféricas se pueden favorecer los productos sólidos (R. Chen et al., 2020) hacia el final de la reacción durante la degradación de la lignina.

El principal objetivo de este estudio es comparar los procesos de pirolisis V gasificación utilizando técnicas termoanalíticas espectroscópicas y combinadas determinar para el comportamiento térmico y las características cinéticas de degradación del residuo agroindustrial de naranja (RN), en función de los parámetros experimentales como la atmósfera y temperatura de reacción, para establecer las características de ambos comportamientos, así como caracterizar los productos y su rendimiento relativo.

1. Metodología

1.1 Materiales

La muestra de RN (cáscara + gabazo + semillas) se secó a la intemperie y en laboratorio en estufa, eliminando el ~69% del peso de la muestra (humedad), se adecuó su granulometría hasta obtener muestras de 180-150 μ m, la bibliografía reporta el uso de muestras menores a 1 mm en la realización de experimentos de termogravimetría en residuos de biomasa (Wang et al., 2005).

1.2 Métodos

El estudio por espectroscopia infrarroja (FTIR) se llevó a cabo en un espectrómetro Nicolet Nexus. Para el análisis del perfil de degradación térmica se utilizó una termobalanza NEZTZSCH STA 409 PC (TGA-DSC simultánea). Para mitigar o minimizar los fenómenos de transferencia de calor y masa, la cantidad de muestra se mantuvo en todos los casos alrededor de ~10 mg. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta 600°C a una velocidad de calentamiento constante. utilizando una atmósfera de nitrógeno ultra seco y un flujo de 100 mL/min para el caso del análisis pirolítico; en el estudio de gasificación se utilizó aire ultra seco con la misma dosificación. En el análisis de los productos gaseosos evolucionados durante ambos procesos (pirolisis y gasificación) se utilizó un espectrómetro NICOLET Protégé 460 FTIR acoplado a un analizador termogravimétrico TA Instruments 2950 con un flujo de nitrógeno/aire de 100 mLmin⁻¹. Para evitar la condensación o adsorción de los productos gaseosos, la línea de transferencia y la celda de gas del espectrómetro fueron calentadas a 240 °C. El tiempo de adquisición de los espectros infrarrojos fue de 5 s en el intervalo de 4000 a 500 cm⁻¹. Los datos obtenidos del análisis termogravimétrico (TGA) fueron realizados a diferentes calentamiento velocidades de (5°C/min,10°C/min y 15°C/min), y los datos de DTG obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento se utilizaron para obtener información sobre la cantidad, magnitud y naturaleza de los diferentes procesos, y así estimar la energía de activación aparente asociada a cada etapa a lo largo de todo el proceso de degradación térmica para ambas atmósferas (aire y nitrógeno), así como para describir su dependencia con el grado de conversión de la reacción. La masa de la muestra se mantuvo constante en alrededor de ~10 mg para todos los ensayos y la sensibilidad de la balanza utilizada fue de 10⁻⁷ g.

1.3 Análisis cinético

En este trabajo, se utilizó un algoritmo para un modelo de cinética libre, para predecir la degradación térmica de los residuos de naranja. Basado en la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = Aexp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)$$

De acuerdo a lo planteado anteriormente, todo método de isoconversión tienen su origen en el enfoque isoconversional, que establece que

$$\frac{d\ln\left(\frac{d\,\infty}{dt}\right)_{\alpha}}{dT^{-1}} = -\frac{E_{\alpha}}{R}$$

donde α denota el grado de reacción, t es el tiempo, T es la temperatura absoluta, R es la constante del gas y E(α) es la energía de activación en función del grado de conversión

o degradación. Al reorganizar la ecuación anterior podemos llegar fácilmente a la ecuación siguiente.

la velocidad de reacción a un grado constante

de conversión es solo una función de la

temperatura (Vyazovkin, 2001).

$$\operatorname{Ln}\left(\frac{d \propto}{dt}\right)_{\propto} = constante - \frac{E_{\propto}}{RT}$$

que es la base del método de isoconversión diferencial de Friedman (Friedman, 1963). Esta expresión permite obtener la energía de activación efectiva a partir de la pendiente del gráfico de ln(d α /dt) α versus 1000/T para cada valor de conversión α , donde la pendiente es igual a -E α /R.

2. Resultados.

2.1 Perfil de degradación térmica.

En la figura 1 se describe el comportamiento de la masa por efecto de la temperatura (TGA) y su derivada (DTG), en atmósfera de aire y nitrógeno. La curva de TGA en combinación con la curva de DTG, para el experimento en donde se utiliza una atmósfera de aire (figura la), presenta cuatro eventos importantes, tres de ellos se asignan a los componentes básicos del material lignocelulósico, por los valores máximos de las derivadas de la pérdida de masa.

El primer evento de los cuatro observados en la curva, se presenta al inicio de la reacción en el rango entre 40°C y 135°C, en donde existe una pérdida de masa de ~5.4%; que se atribuye a la cantidad de humedad (físicamente absorbida) contenida en la muestra; en el segundo evento que se observa, se pierde ~28 % de la masa, en un rango de temperaturas de135°C y 225°C; que es el primer máximo obtenido de la derivada; está pérdida de masa se asigna a la degradación de la hemicelulosa (Sun et al., 2004), con una degradación máxima a la temperatura de 189°C. En el tercer evento que se observa, en el rango de temperaturas entre 225°C y 362°C, la curva describe un máximo a los 283°C, el cual se atribuye a la degradación de la celulosa según otros estudios realizados, entre 240° y 360°C (Tomczak et al., 2007), para esta etapa se degrada ~40% de la masa. Para la cuarta etapa en el rango de 362°C y 522°C se presenta otro máximo en la derivada, a una temperatura de 427°C, equivalente al ~17% de la pérdida de masa, y que se atribuye a la degradación de la lignina (Tomczak et al., 2007) y a algunos materiales orgánicos carbonosos residuales.

En resumen el experimento con atmósfera de aire presenta una pérdida de masa del 5.4% que corresponde a la cantidad de agua físicamente absorbida por la biomasa; el 90 % restante del material es transformado en gases

^{*}miguel.lv@alamo.tecnm.mx

Nota: Este artículo de investigación es parte de Ingeniería-Revista Académica de la Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Yucatán, Vol. 25, No. 2, 2021, ISSN: 2448-8364

de combustión y volátiles entre los 450°C y 600°C, y al final de la reacción queda un residuo (~4 %) correspondiente al contenido total de cenizas después de la combustión.

La curva de TGA para el experimento en donde se utiliza atmósfera de Nitrógeno (figura 1b) como medio para la pirolisis, presenta también cuatro eventos, tres de ellos identificados como resultado de las derivadas de la pérdida de masa, y se describen a continuación: el primer evento es una pérdida de masa que se atribuye a la cantidad de humedad contenida en la muestra (físicamente absorbida), en el rango entre 38°C y 118°C, equivalente al ~5.5% de la masa; en el siguiente evento entre 118°C y 244°C se presenta un máximo en la derivada, y se le asigna una pérdida de masa del ~31%, atribuible a la degradación de la hemicelulosa, con un máximo de pérdida de masa en 190°C. En la tercera etapa de análisis del perfil térmico, se determina en el rango entre 244°C y 393°C con una degradación máxima a 299°C, la degradación de la celulosa, con una pérdida de masa de ~30.5%, y finalmente en la última etapa de la degradación entre 393°C y 472°C con un máximo 432°C, se le atribuye a la degradación de la lignina. Esta última etapa, representa el ~8% de la masa, y también representa en 472°C el final de la pirolisis, ya que a partir de este punto la pérdida de masa se vuelve mínima.

En resumen el experimento en atmósfera de Nitrógeno, el ~5.5% de la masa es agua físicamente absorbida, y el ~70% de la biomasa produce volátiles y gases de combustión, y al final del proceso de pirolisis a una temperatura alrededor de los 400°C la pérdida de masa se reduce significativamente, y se empieza a mantener un peso constante (masa residual) del rango del ~25% del peso de la muestra, esto es indicativo de la presencia de materiales como carbón y alquitrán (slurry) que son favorecidos en atmósferas inertes.



Figura 1. Resultados del Análisis termogravimétrico (TGA) y su primera derivada (DTG), en atmósfera de aire (a) y nitrógeno (b).

2.2. Análisis de gases evolucionados (TGA-FTIR)

Los espectros de infrarrojo, durante todo el proceso se muestran en la figura 2, donde la temperatura se refiere a la del TGA y con base en el análisis del perfil cualitativo de los espectros FT-IR, las principales especies químicas y grupos funcionales son identificados.

Los espectros presentes en ambas atmósferas alrededor de los ~166°C, observan un patrón constante, con bandas simétricas y asimétricas en 3580 cm⁻¹ y 1590 cm⁻¹, asignables a la presencia de H₂O; también se observa la presencia de CO₂ al presentarse un doblete en una longitud de onda a los 3327-2365 cm⁻¹ y un pico a 670 cm⁻¹, ambas especies químicas indican la presencia de agua física y el inicio de la conversión de los polisacáridos (depolimerización) contenidos en la biomasa lignocelulósica. La continua presencia de estos picos en ambas atmósferas para todo el proceso (~180°C y hasta los ~500°C), define los productos volátiles primarios de la degradación térmica de la biomasa lignocelulósica desde el principio y hasta el fin de la reacción.

Observando las huellas de molécula (recuadro sombreado figura 2), en atmósfera de aire ésta se presenta en un rango de ~166°C y ~249°C, y para N2 se localiza entre ~184°C y ~350°C. En ambos espectros se identifican especies comunes: En una longitud de onda de 1480-1450 cm-1 se puede observar presencia de cadenas alifáticas de enlaces C-H; de igual forma se asignan vibraciones streching de C=O en una absorbancia de 1800-1650 cm-1, las cuales particularmente se presentan en ácidos carboxílicos y/o carbonilos. Como parte complementaria en la identificación de compuestos volátiles se observan enlaces de alcoholes con un carbono saturado C-O-H, en bandas a 1100-1030 cm-1; para el caso de la reacción en N2, en el intervalo de 1620-1580 cm-1, se observa una intensidad en los picos, que son atribuidos a la presencia de grupos C=C en compuestos aromáticos, alifáticos y/o insaturados.



Figura 2. Espectros FT-IR de los gases evolucionados en función de la temperatura durante la degradación térmica, en atmósfera de aire (a) y nitrógeno (b).

Tabla no. 1

Resumen de grupos funcionales y especies químicas identificadas

Número de onda Especies químicas y grupos funcionales Vibraciones de stretching simétricas y Banda ancha 3760-3580 cm⁻¹ asimétricas asociadas con moléculas de H₂O Bandas sobre 3900-3700 cm⁻¹ Banda rotacional de vapor de agua Pico a 1587 y 1630 cm⁻¹ Característico de flexión O-H Doblete a 3327-2365 cm⁻¹ y pico a 670 Presencia de CO₂ cm⁻¹ Doblete en 2200-2000 cm⁻¹ Presencia de CO Vibraciones stretching C-H simétricas y Picos a 2937 y 2849 cm⁻¹ asimétricas de grupos alifáticos -CH3 y -CH₂-Picos en 1480 y 1450 cm⁻¹ Enlaces C-H de hidrocarburos Enlaces de alcoholes C-O-H con un Bandas en 1100-1030 cm⁻¹ carbono saturado Asignado a vibraciones stretching de C=O Picos en 1800-1650 cm⁻¹ en ácido carboxílico y/o carbonilo Asignado a vibraciones stretching C-O de Picos en 1240 y 1185 cm⁻¹ oxígeno fenólico

En temperaturas por encima de los 200°C para ambas atmósferas se observa la presencia de CO en longitudes de onda de 2000-2200 cm⁻¹, para el caso de la reacción en aire, únicamente está presente hasta ~250°C, debido a que el proceso de combustión es más eficiente y en el caso de la reacción en N₂, la presencia permanece hasta los 485°C, para este último caso se observa que la formación de CO₂ y CO disminuyen con respecto al aumento en la temperatura, lo que sugiere el fin de la degradación de los productos volátiles, identificándose la etapa final de la pirólisis. Para la reacción en atmósfera de N_2 , se pueden identificar picos en longitudes de onda a 2937 y 2849 cm⁻¹, asignables a vibraciones streching C-H simétricas y asimétricas de grupos alifáticos –CH₃ y –CH₂, con lo que se confirma la mayor presencia de productos volátiles en esta atmósfera, comparada con el proceso de degradación en aire.

2.3 Análisis del perfil energético.

La demanda de energía mínima para promover los distintos pasos o etapas dentro de un

proceso, se define con el perfil energético y en este estudio se describe en términos de energía de activación efectiva. En la figura 3 se muestra la compleja dependencia de Ea (α) en función de α ; para los dos experimentos, el resultado revela el comportamiento típico de un conjunto de reacciones complejas, involucrando procesos múltiples, paralelos y consecutivos durante la degradación térmica en ambas atmósferas (aire/N₂).



Figura 3. Energía de activación aparente $Ea(\alpha)$ en función del grado de conversión de la reacción α , determinada por el método de Friedman (F), en atmósfera de aire (a) y nitrógeno (b).

El comportamiento de la Energía de activación (Ea), para el inicio del proceso de degradación térmica, en ambos casos demanda cantidades mínimas de energía, considerando que la etapa inicial (deshidratación) le corresponden valores de α entre 0 y 0.08, con Ea promedio para aire de 25 kJ/mol y N₂ de 75 kJ/mol. Considerando que después de eliminar humedad se da inicio a la reacción y se comienzan a fraccionar las primeras cadenas de la hemicelulosa, se desarrollan incrementos en los requerimientos de energía, en ambos casos van de los 65 kJ/mol y hasta 158 kJ/mol indicando el inicio de la reacción de depolimerización, este primer impulso se lleva a cabo entre el 0.06 y 0.15 del avance de la reacción. Continuando con la misma etapa de degradación de hemicelulosa se presenta un cambio en la pendiente en el que las energías de activación disminuyen, para el caso de atmósfera en aire la Ea cambia enseguida de que toma un valor máximo de 145 kJ/mol, en el caso de N2 disminuye después de un máximo en 158 kJ/mol. Seguido de esta reducción en las necesidades energéticas, el proceso toma rumbos distintos para las dos reacciones; las energías requeridas en la etapa de degradación de la hemicelulosa en atmósfera de aire mantiene su condición de disminución, tomando valores de hasta 122 kJ/mol, en el caso del proceso en N2 la pendiente enseguida vuelve a cambiar con una tendencia a incrementar sus valores hasta 221 kJ/mol en una etapa de conversión de entre 0.18 y 0.36. Estos incrementos de la demanda energética se pueden atribuir al proceso de depolimerización de la hemicelulosa que por el contrario en el proceso con aire, la demanda disminuye energética atribuyéndole esta condición, a que en esta parte del proceso los componentes de la biomasa tienen acceso al oxígeno del aire, facilitando su proceso de

degradación térmica y en consecuencia reduciendo la necesidad de energía para romper con los enlaces de la estructura polimérica de la hemicelulosa.

En la siguiente etapa como se señala en la figura 3, en ambas atmósferas describe una simultánea contribución de los tres componentes de la biomasa lignocelulósica (hemicelulosa, celulosa y lignina), y se puede confirmar por el comportamiento irregular en las energías de activación, en el caso de la reacción en aire y aunque el proceso en esta etapa en general presenta una disminución de la energías de activación se observan por lo menos cuatro procesos térmicos, relacionados con los cambios en la pendiente en valores de $\alpha = 0.33$ y 0.61; estos cambios son asociados a los constituyentes químicos que muestran complejas contribuciones que dan evidencia de los diferentes mecanismos de reacción para esta etapa de la reacción. Para los mecanismos que se describen en el proceso de atmósfera de N_2 se identifican reacciones competitivas, por lo que la demanda de energía en estos procesos aumenta, describiendo de igual manera un proceso complejo con diferentes reacciones que se presentan de manera simultánea, en valores del avance de reacción de entre 0.33 y 0.55. Se puede observar que la reacción en aire esta etapa de procesos simultáneos termina en un ~61% de la conversión de la biomasa, en tanto que para el proceso en N₂ termina en ~55%, dando una referencia de que la reducción o la conversión de la masa es más rápida en ambientes oxidantes.

En la siguiente etapa asignada la а degradación de la celulosa se observa para ambas atmósferas una disminución en las energías de activación, si bien en la etapa anterior se produce la fracción volátil de compuestos condensables, ésta aporta condiciones que promueven los procesos de reduciendo térmica, degradación las necesidades energéticas para llevar a cabo o

iniciar las reacciones térmicas de esta etapa; para la reacción en atmósfera de aire las energías de activación van desde los 124 kJ/mol hasta los 63 kJ/mol, en valores de α = 0.62 y 0.75; la reacción de atmósfera inerte presenta valores de 220 kJ/mol en una conversión de 0.55 y para el final de esta etapa se observa un valor de 190 kJ/mol con un avance de la reacción de 0.69.

En la parte final de la reacción para ambas atmósferas se observa la reacción de la fracción residual sólida y líquida (carbón, alquitrán), en el caso de la reacción en aire se produce un comportamiento irregular en las energías de activación con cambios importantes e inmediatos en la pendiente lo que puede ser atribuible al craqueo de la fracción líquida y a la combustión del carbón residual, los valores de Ea varían de 205 kJ/mol hasta 145 kJ/mol. Para el caso de la atmósfera en N₂ el perfil energético describe un incremento en los valores de Ea hasta alcanzar un valor máximo cercano 260 kJ/mol, para valores de conversión $\alpha < 0.90$, lo cual representa el segmento final del proceso de pirolisis. En esta última etapa se asigna la degradación de la lignina junto con las fracciones residuales sólidas y líquidas.

3. Discusión.

En algunos estudios de combustión de materiales lignocelulósicos se reporta que durante la degradación térmica de la lignina se puede producir carbón (Chen et al., 2020), sin embargo en el TGA (fig. 1a) al término de la reacción de degradación térmica del RN (600°C) la fracción residual de ~5% no representa la producción de carbón. Analizando la fracción volátil en el rango de temperaturas de 350-500°C el FTIR (fig. 2a) se observa la presencia de cadenas aromáticas alifáticas, grupos –OH y también de CO₂ (Tabla 1), que se atribuye a la degradación de la lignina; y que junto con la pérdida de masa del ~95%, indica la ausencia de una fracción

carbonosa. Durante la reacción de combustión en este tipo de atmósferas y materiales de origen lignocelulósico se facilita el acceso al oxígeno, que conjuntamente al reaccionar con la fracción volátil desprendida en esa etapa de la reacción, los mecanismos pueden ser auto aue disminuve catalíticos. lo los requerimientos energéticos de la reacción (Ea) y facilita la degradación térmica. La fracción volátil presente en la huella de molécula (fig. 2a) en el rango de 191-249°C, se distingue como el ~20% de la pérdida de masa (fig. 1a); esta proporción relativa que contiene una mezcla de gases de combustión (CO, CO₂ y H₂O) y un ácido piroleñoso condensable (C=O, C-H, C-O-H y C-O) determina el subproducto con valor energético que puede obtenerse durante el proceso de combustión del RN, descartando la producción de un subproducto carbonoso con valor energético.

degradación térmica de biomasa La lignocelulósica en atmósferas inertes según la bibliografía reporta la producción de biocombustibles de tipo sólido (Ferraro et al., 2021; Santos et al., 2015) y algunos casos la producción de fracciones líquidas (Gouda & Panda. 2021). Como resultado de la degradación pirolítica del RN de nuestro estudio, se determinan como subproductos una fracción volátil condensable y una fracción sólida carbonosa.

El comportamiento térmico del RN describe, en el rango de temperaturas de 184-350°C, la mayor producción de la fracción volátil condensable (ácido piroleñoso) en relación a su proporción relativa; observando la figura 1b, se determina una reducción en la biomasa RN de ~50%; particularmente en esta etapa los requerimientos energéticos (Ea) de la reacción aumentan con relación al avance de la reacción (α) cambiando la pendiente (fig. 3) en el momento que se inicia la degradación de la hemicelulosa (fracción restante). Estas Energías de activación describen reacciones selectivas y competitivas que favorecen a los procesos de producción de subproductos volátiles condensables y al igual que en la combustión del RN, la proporción del gas efluente está determinada por una mezcla de compuestos volátiles asignables la presencia de C=O, C-H, C-O-H, C-O (fig. 2b) y gases de la combustión (CO, CO₂ y H₂O). En la etapa final de la reacción se observa en el TGA (fig. 1b) que alrededor de los 472°C la proporción de la pérdida de masa con respecto a la temperatura presenta una variación mínima, lo que indica la presencia de una fracción sólida carbonosa correspondiente a la masa residual de ~24% del RN, esta presencia puede relacionarse con el incremento súbito de la demanda energética de la reacción durante la degradación de la lignina, que es un comportamiento observado después de que la fracción volátil es consumida y empieza la gasificación de la fracción carbonosa.

Conclusiones

experimento para el proceso de El degradación térmica en atmósfera de oxígeno gas entre $\sim 191^{\circ}\text{C}-294^{\circ}\text{C}$, produce un equivalente a compuestos propios de una combustión, más una fracción condensable con características de un ácido piroleñoso; por la naturaleza del estudio no se puede cuantificar la proporción de este bioaceite, pero considerando la proporción en cuanto al porcentaje en que la biomasa ha sido degradada en esta etapa de la reacción, se establece que el rendimiento en cuanto a la producción de un biocombustible condensable es bajo. La combustión de la biomasa de RN puede ser utilizada para la generación de energía en la producción de vapor, cuidando las emisiones al medio ambiente.

Los productos gaseosos obtenidos en la reacción con N_2 son equivalentes a los producidos en el proceso de combustión con una diferencia en cuanto al rendimiento relativo y sumando la presencia de una

fracción carbonosa. En este proceso se observa que los productos con características bioenergéticas, describen al procesamiento termoquímico del residuo de naranja en una atmósfera inerte, con un alto rendimiento en cuanto a producción relativa de gases y carbón, que están en el rango en el rango del ~75%. Este rendimiento puede ser aprovechable en procesos de torrefacción para la producción de carbón con este RN, en donde inclusive se puede reducir el costo de operación si consideramos que las temperaturas en la torrefacción son del rango de los 400°C.

Reconocimientos

Se agradece al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo en la realización de corridas experimentales.

Referencias

- Chen, R., Li, Q., Xu, X., Zhang, D., & Hao, R. (2020). Combustion characteristics, kinetics and thermodynamics of Pinus Sylvestris pine needle via non-isothermal thermogravimetry coupled with model-free and model-fitting methods. *Case Studies in Thermal Engineering*, 22. https://doi.org/10.1016/j.csite.2020.100756
- Chen, W. H., Lin, B. J., Lin, Y. Y., Chu, Y. S., Ubando, A. T., Show, P. L., Ong, H. C., Chang, J. S., Ho, S. H., Culaba, A. B., Pétrissans, A., & Pétrissans, M. (2021). Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges. In *Progress in Energy and Combustion Science* (Vol. 82, p. 100887). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100887
- Ferraro, G., Pecori, G., Rosi, L., Bettucci, L., Fratini, E., Casini, D., Rizzo, A. M., & Chiaramonti, D. (2021). Biochar from lab-scale pyrolysis: influence of feedstock and operational temperature. *Biomass Conversion and Biorefinery*. https://doi.org/10.1007/s13399-021-01303-5
- Gouda, N., & Panda, A. K. (2021). Thermal degradation of different biomass to fuel: Optimization of process parameters by response surface methodology. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(2), 8931–8945. https://doi.org/10.33263/BRIAC112.89318945
- Jaworski, T. J., & Kajda-szcze, M. (2020). Study on the Similarity of the Parameters of Biomass and Solid Waste Fuel Combustion for the Needs of Thermal Power Engineering.
- Santos, C. M., Dweck, J., Viotto, R. S., Rosa, A. H., & de Morais, L. C. (2015). Application of orange peel waste in the production of solid biofuels and biosorbents. *Bioresource Technology*, 196, 469–479. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.114
- Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera / Gobierno / gob.mx. (2020). https://www.gob.mx/siap
- Sun, J.-X., Sun, R., Sun, X.-F., & Su, Y. (2004). Fractional and physico-chemical characterization of hemicelluloses from ultrasonic irradiated sugarcane bagasse. *Carbohydrate Research*, 339(2), 291–300. https://doi.org/10.1016/j.carres.2003.10.027

Tomczak, F., Satyanarayana, K. G., & Sydenstricker, T. H. D. (2007). Studies on lignocellulosic

fibers of Brazil: Part III - Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *38*(10), 2227–2236. https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.06.005

Wang, J., Laborie, M.-P. G., & Wolcott, M. P. (2005). Comparison of model-free kinetic methods for modeling the cure kinetics of commercial phenol–formaldehyde resins. *Thermochimica Acta*, 439(1–2), 68–73. https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.09.001