



**TECNOLOGÍA**  
*en marcha*

Revista trimestral  
Diciembre 2023  
Volumen 36  
ISSN-E 2215-3241

# Número especial



**ENCUENTRO IBEROAMERICANO EN  
BIOMASA Y BIOENERGÍA**  
BIOECONOMÍA SUSTENTABLE Y CIRCULAR  
RUMBO AL DESARROLLO SOSTENIBLE

Publicación y directorio en catálogos

latindex

redalyc.org UAEM

Dialnet

melICA

SciELO

REDIB  
Red Iberoamericana  
de Investigadores y Organizaciones Científicas

DOAJ

ET  
Editorial Tecnológica  
de Costa Rica

TEC | Tecnológico  
de Costa Rica

**Comisión Editorial**

Felipe Abarca Fedullo. Director.  
Editorial Tecnológica de Costa Rica

Juan Antonio Aguilar Garib  
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica  
Universidad Autónoma de Nuevo León.  
México

Carlos Andrés Arredondo Orozco  
Facultad de Ingenierías  
Universidad de Medellín. Colombia

Lars Köhler  
Experimenteller Botanischer Garten  
Georg-August-Universität Göttingen.  
Alemania

Jorge Solano Jiménez  
Instituto Costarricense del Cemento  
y del Concreto

**Edición técnica**

Alexa Ramírez Vega

**Revisión filológica**

Esperanza Buitrago Poveda

**Diseño gráfico**

Felipe Abarca Fedullo

**Diagramación**

Alexa Ramírez Vega

**Diseño de cubierta**

Ariana Sanabria García

**Datos de catalogación en publicación**

Tecnología en Marcha / Editorial Tecnológica  
de Costa Rica. - Vol. 36, edición especial.  
EIBB-TEC Diciembre, 2023 – Trimestral  
ISSN-E 2215-3241

1. Ciencia y Tecnología –  
Publicaciones periódicas CDD:600

**TEC** | Tecnológico  
de Costa Rica

Apdo 159-7050 Cartago, Costa Rica  
Tel.:(506) 2550-2297, 2550-2618  
Correo electrónico: [editorial@itcr.ac.cr](mailto:editorial@itcr.ac.cr)  
Web: <https://www.tec.ac.cr/editorial>  
[http://revistas.tec.ac.cr/tec\\_marcha](http://revistas.tec.ac.cr/tec_marcha)

**TEC** | Tecnológico  
de Costa Rica

La Editorial Tecnológica de Costa Rica es una dependencia especializada del Instituto Tecnológico de Costa Rica. Desde su creación, en 1978, se ha dedicado a la edición y publicación de obras en ciencia y tecnología. Las obras que se han editado abarcan distintos ámbitos respondiendo a la orientación general de la Institución.

Hasta el momento se han editado obras que abarcan distintos campos del conocimiento científico-tecnológico y han constituido aportes para los diferentes sectores de la comunidad nacional e internacional.

La principal motivación de la Editorial es recoger y difundir los conocimientos relevantes en ciencia y tecnología, llevándolos a los sectores de la comunidad que los requieren.

La revista *Tecnología en Marcha* es publicada por la Editorial Tecnológica de Costa Rica, con periodicidad trimestral. Su principal temática es la difusión de resultados de investigación en áreas de Ingeniería. El contenido de la revista está dirigido a investigadores, especialistas, docentes y estudiantes universitarios de todo el mundo.

**Publicación y directorio en catálogos**



Revista trimestral  
Volumen 36 especial  
EIBB, TEC. Noviembre, 2023  
ISSN-E: 2215-3241

# **TECNOLOGÍA** *en marcha*

## Contenidos

Hidrodeoxigenación de eugenol empleando catalizadores bifuncionales Ni-Pd y Ni-Pt sobre arcillas pilareadas con circonio

Eugenol hydrodeoxygenation employing bifunctional Ni-Pd and Ni-Pt catalysts on zirconium pillared clays

*Emigdio Gregorio Zamora-Rodea, Karen Jocelin García-Rodríguez, Margarita Mercedes González-Brambila, José Guadalupe Pacheco-Sosa, José Antonio Colín-Luna*..... 6

Valorización energética de biomasa residual de yuca para precursores de alto valor energético: caso pirólisis

Energy valorization of cassava residual biomass for high-energy value precursors: pyrolysis case

*Loraine I. Dávila-Caro, Katherine Pugliese-Barbosa, York Castillo-Santiago, Alberto R. Albis-Arrieta, Diego M. Yepes-Maya, Eric A. Ocampo-Batlle, María L. Grillo-Renó, Angie L. Espinosa-Sarmiento, Juan B. Restrepo-Betancourt*..... 16

Diseño óptimo de la cadena de suministro de producción de pellets a partir de agro-residuos en Querétaro, México

Optimal design of the pellet production supply chain from agro-waste in Querétaro, Mexico

*Luis Fernando Monroy-Garduño, Dulce María Aguilar-Murguía, Carlos Eduardo Guzmán-Martínez, Claudia Gutiérrez-Antonio, Sergio Iván Martínez-Guido*..... 27

Deslignificación de olote de maíz por ultrasonido

Corn cob delignification through ultrasound

*Josué Addiel Venegas-Sánchez, Luis Díaz-Gómez*..... 35

**Pirólisis de biomasa y residuos como estrategia de producción sostenible y simbiosis industrial en la comunidad de Madrid (España)**

Biomass and waste pyrolysis as a strategy for sustainable production and industrial symbiosis in the Community of Madrid (Spain)

*Jose María Sanchez-Hervas, Isabel Ortiz, Alejandro Márquez, Ana María Fernández-Fernández, Marina Canivell, Esperanza Ruiz.....* 45

**Integración energética de una biorefinería de *Jatropha curcas* para la producción de bioturbosina**

Energy integration of a *Jatropha curcas* biorefinery for the production of biojet fuel

*Araceli Guadalupe Romero-Izquierdo, Laura Daniela Hernández-Jaime, Claudia Gutiérrez-Antonio, Fernando Israel Gómez-Castro, Salvador Hernández.....* 55

**Estudio de la exotermicidad y el balance de agua de la carbonización hidrotérmica de poda de césped fresco**

Studying the exothermicity and water balance of fresh garden pruning hydrothermal carbonization

*Silvia Román-Suero, Beatriz Ledesma-Cano.....* 66

# Presentación

## Presentation

### EDICIÓN ESPECIAL REVISTA TECNOLOGÍA EN MARCHA, COSTA RICA

#### NOMBRE EVENTO

ENCUENTRO IBEROAMERICANO EN BIOMASA Y BIOENERGÍA

«Bioeconomía sustentable y circular rumbo al desarrollo sostenible»

SIGLA DEL EVENTO: EIBB-2022

#### FECHA DEL EVENTO

Este evento se llevó a cabo de manera híbrida (presencial/virtual) entre el 16 y 18 de noviembre de 2022 en Querétaro, México.

#### ORGANIZADORES

- REBIBIR(T) - CYTED
- Socio anfitrión: Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro, México
- ReBiBiR (T) es la Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural, conformada por más de dos centenares de socios donde se encuentran representadas universidades, centros de investigación, entidades de la administración pública y empresas, provenientes de diferentes países de Iberoamérica, que sincronizan esfuerzos para la innovación científica y el desarrollo tecnológico, como base para la promoción de sistemas bioenergéticos integralmente más sustentables a nivel territorial.
- CYTED es el Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo creado por los gobiernos de los países iberoamericanos para promover la cooperación en temas de ciencia, tecnología e innovación para el desarrollo armónico de Iberoamérica.

## CANTIDAD DE ARTICULOS DEL ISSUE

Son siete artículos revisados.

## ENCARGADOS DEL NÚMERO ESPECIAL

**Prof. Dr. QUELBIS QUINTERO BERTEL – Universidad de Sucre, (Colombia)**

Doctor en Ciencias de la Ingeniería Mecánica, área conversión energética. Líder del grupo de investigación Bioindustrias. Categorizado como Investigador Asociado por el Ministerio de Ciencias, Tecnología e Innovación de Colombia. Investigador en sistemas agroenergéticos sostenibles, biocombustibles, biorefinería de residuos sólidos urbanos, agrícolas y agroindustriales, y fijación de carbono en los suelos mediante aplicación de biochar. Asesor y consultor en el área agroambiental, tanto en el sector privado como público a nivel

Nacional e Internacional. Profesor universitario a nivel de pregrado y posgrado, en el área agrícola, ambiental y energética. Ha dirigido proyectos de investigación, autor de artículos y capítulos de libros en sus áreas de investigación.

<https://orcid.org/0000-0002-8241-5677>

**Prof. Dra. CLAUDIA GUTIÉRREZ ANTONIO- Universidad Autónoma de Querétaro, (México)**

Doctora en Ciencias en Ingeniería Química (Instituto Tecnológico de Celaya, México). Profesor-Investigador en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Querétaro. Investigadora Nacional Nivel 2 del Sistema Nacional de Investigadores (CONACYT-México). Lidera el grupo de investigación Procesos Sustentables de Producción de Bioenergéticos, que se enfoca en el diseño de procesos de producción considerando aspectos ambientales, sociales, económicos, de seguridad, así como de cadena de suministro.

<https://orcid.org/0000-0002-7557-2471>

**Prof. Dra. SILVINA M. MANRIQUE- Universidad de Alcalá, Madrid, (España)**

Doctora en Ciencias en Energías Renovables (Universidad Nacional de Salta, Argentina), área biomasa y bioenergía. Profesor-Investigador en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alcalá (España) y Miembro de Carrera del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de Argentina. Asesora y consultora en el área ambiental, tanto en el sector privado como público a nivel nacional e internacional. Lidera áreas de gestión sostenible de recursos, bioeconomía circular y proyectos energético-ambientales. Coordinadora de la Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural (ReBiBiR), del Programa CYTED.

<https://orcid.org/0000-0003-4590-8648>



**ENCUENTRO IBEROAMERICANO EN  
BIOMASA Y BIOENERGÍA**  
BIOECONOMÍA SUSTENTABLE Y CIRCULAR  
RUMBO AL DESARROLLO SOSTENIBLE

# Hidrodeoxigenación de eugenol empleando catalizadores bifuncionales Ni-Pd y Ni-Pt sobre arcillas pilareadas con circonio

## Eugenol hydrodeoxygenation employing bifunctional Ni-Pd and Ni-Pt catalysts on zirconium pillared clays

Emigdio Gregorio Zamora-Rodea<sup>1</sup>, Karen Jocelin García-Rodríguez<sup>2</sup>, Margarita Mercedes González-Brambila<sup>3</sup>, José Guadalupe Pacheco-Sosa<sup>4</sup>, José Antonio Colín-Luna<sup>5</sup>

Zamora-Rodea, E.G; García-Rodríguez, K.J; González-Brambila, M.M; Pacheco-Sosa, J.G; Colín-Luna, J.A. Hidrodeoxigenación de eugenol empleando catalizadores bifuncionales Ni-Pd y Ni-Pt sobre arcillas pilareadas con circonio. *Tecnología en Marcha*. Vol. 36, número especial. Diciembre, 2023. Encuentro Iberoamericano en Biomasa y Bioenergía. Pág. 6-15.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v36i10.7006>

- 1 Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México. Correo electrónico: [gregorio-zamora@hotmail.com](mailto:gregorio-zamora@hotmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0003-4749-7926>
- 2 Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México. Correo electrónico: [al2162003716@azc.uam.mx](mailto:al2162003716@azc.uam.mx)  
<https://orcid.org/0009-0007-8463-2505>
- 3 Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México. Correo electrónico: [margarita.gonzlezbrambila@gmail.com](mailto:margarita.gonzlezbrambila@gmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0002-3268-1889>
- 4 Universidad Autónoma Juárez de Tabasco. México. Correo electrónico: [jgps2305@gmail.com](mailto:jgps2305@gmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0001-8074-9705>
- 5 Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México. Correo electrónico: [jacl@azc.uam.mx](mailto:jacl@azc.uam.mx)  
<https://orcid.org/0000-0002-5495-1341>

## Palabras clave

Bioaceite; eugenol; hidrodeoxigenación; catalizadores bifuncionales.

## Resumen

En el presente trabajo se evaluaron catalizadores bifuncionales mono y bimetalicos de Ni, Pd y Pt, empleando cargas metálicas totales menores al 3 % en peso soportados en arcillas pilareadas modificadas con cationes de circonio en la reacción de hidrodeoxigenación de eugenol a condiciones medias de presión y temperatura, 3 MPa y 573 K. Los catalizadores fueron sintetizados a través del método de impregnación en estado sólido y se caracterizaron textural y estructuralmente a través de fisorción de  $N_2$  y difracción de rayos X. El catalizador monometálico que presentó mayor actividad fue el de Pd con un contenido de metal del 1 % peso,  $k = 4.94 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , además alcanzó una conversión del 99.98 % a los 75 min de reacción y selectividades a 4-propilfenol y propil-ciclohexano de 22 y 29 % molar, respectivamente. Para el caso de los catalizadores bimetalicos, el más activo fue 1Ni1Pd,  $k = 3.83 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  con una conversión del 99.6 % a los 105 min y selectividades a 4-propilfenol y propil-ciclohexano de 14 y 31 % molar, respectivamente, provenientes de las reacciones de desmetoxilación e hidrodeoxigenación. Además, se encontró que la relación molar H/C empleando el catalizador 1Pt fue igual a 1.93 cercana a la encontrada en combustibles de aviación comerciales (1.98) o incluso mayor a la de biocombustibles de aviación reportados en la literatura (1.37).

## Keywords

Bio-oil; eugenol; hydrodeoxygenation; bifunctional catalysts.

## Abstract

This work evaluated bifunctional mono and bimetallic catalysts of Ni, Pd, and Pt using total metallic loading lesser than 3% wt. percent supported on pillared clays modified with zirconium cations in the hydrodeoxygenation reaction of eugenol at medium pressure conditions and temperature, 3 MPa, and 573 K, respectively. The catalysts were texturally and structurally characterized by means of  $N_2$  physisorption and X-ray diffraction. The impregnation of the metallic phases was carried out through the solid-state impregnation method. The monometallic catalyst that presented the highest activity was that of Pd,  $k = 4.94 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ; a conversion of 99.98% was reached at 75 min of reaction and selectivities to 4-propylphenol and propyl-cyclohexane, 22 and 29 % molar, respectively. In the case of bimetallic catalysts, the most active was 1Ni1Pd,  $k = 3.83 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , reaching a conversion of 99.6% at 105 min and selectivities to 4-propylphenol and propyl-cyclohexane, 14 and 31% molar, respectively; derivated of demethoxylation and hydrodeoxygenation reactions. Furthermore, it was found that the H/C molar ratio using the 1Pt catalyst was equal to 1.93, close to that found in commercial jet fuels (1.98) or even higher than that of aviation biofuels reported in the literature (1.37).

## Introducción

El uso desmedido de los combustibles fósiles ha generado un alarmante incremento en la concentración de gases como  $CO_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $NO_x$  y  $SO_x$ , etc. en la atmósfera, provocando así problemas medioambientales tales como el calentamiento global y la lluvia ácida. Por tal razón, la comunidad científica se ha dado a la tarea de investigar y desarrollar fuentes de energía alternativas y menos contaminantes como la energía solar, eólica, mareomotriz, hidráulica, geotérmica, o la energía que se puede producir a partir de biomasa [1]. La biomasa, es aquella

materia derivada de los seres vivos, cultivos, alimentos, plantas y residuos, la cual se puede aprovechar para la obtención de productos de alto valor agregado y biocombustibles. Dado su origen, la biomasa se puede clasificar en: primera, segunda y tercera generación. En la primera, se contemplan fuentes alimenticias tales como el maíz, trigo, cebada, etc.; en la segunda, se consideran a los residuos agroindustriales y forestales como la biomasa lignocelulósica, así como a los residuos domésticos: aceites vegetales o grasas animales. Finalmente, en la tercera incluye a la biomasa que ha sido generada con el fin de obtener energía, por ejemplo: microalgas, salicornia, higuerilla y *jatropha curcas* [2].

Actualmente, el diseño de biorrefinerías está basado en biomasa lignocelulósica dada la alta disponibilidad de esta materia prima. La principal fuente de biomasa lignocelulósica son los residuos forestales, los residuos agrícolas, los cultivos energéticos, los residuos sólidos municipales orgánicos y los residuos industriales (madera, papel, pulpa). La biomasa lignocelulósica presenta una estructura compleja [3], para su aprovechamiento requiere de un pretratamiento el cual se involucran diversos procesos termoquímicos como: licuefacción, gasificación, torrefacción, combustión y pirólisis [3]. Este último consta de la descomposición térmica de biomasa, en el rango de temperaturas de 623 a 923 K, en ausencia de aire. De este proceso se obtienen tres productos: biogás, biocarbón y el aceite pirolítico o bioaceite (BA) [4]. En investigaciones recientes [1-4] se ha reportado que la composición del BA abarca más de 400 especies, entre las principales se encuentran el ácido acético, propanoico, ésteres, alcoholes, cetonas, aldehídos, azúcares, furanos, fenoles, guayacoles tal como el eugenol, etc. Dado su elevado contenido de oxígeno, el bioaceite presenta propiedades indeseables, como alta corrosividad e inestabilidad térmica [5]. Una vía de mejora es a través del hidrotatamiento (HDT), el cual involucra una serie de reacciones donde se hidroxila y satura el BA, aunque también pueden ocurrir reacciones de hidroxigenación (HDO), descarboxilación/descarboxilación, desoxigenación directa, hidrogenación, craqueo, transalquilación e hidrogenólisis.

Las condiciones de presión de  $H_2$  van de 2 a 8 MPa y temperaturas entre 523-773 K, en presencia de un catalizador heterogéneo bifuncional. Los catalizadores heterogéneos bifuncionales presentan dos tipos de sitios activos para HDO: el sitio metálico, encargado de la activación del hidrógeno, mientras que el sitio ácido (soporte ácido o metal oxofílico) para activar el oxígeno [6]. Se ha reportado ampliamente [1-6] el uso de catalizadores de metales como el Ru, Co, Rh, Ni, Pd y Pt presentan una alta actividad catalítica, mayor estabilidad y baja desactivación en el proceso de HDO de BA. Dichas cargas pueden ser mono o bimetálicas sobre óxidos de metales oxofílicos o soportes con acidez. Entre los materiales con acidez superficial se encuentran las zeolitas, las cuales son empleadas en procesos de refinación y petroquímicos, ya que propician reacciones de ruptura de enlaces C-C y C-O [1-6]. Sin embargo, presentan una limitante en cuanto a su tamaño de poro, por lo que la difusión de moléculas grandes hacia los sitios activos es complicada, como es el caso del dibenzofurano y oligómeros fenólicos presentes en el BA [5]. Actualmente, la investigación se ha concentrado en el estudio de sílices mesoporosas ordenadas tales como las SBA-15 y las MCM-41, caracterizadas por una estructura única y facilidad de modificación de sus propiedades fisicoquímicas. Debido a su alta área superficial ( $> 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y un sistema de poros uniforme, las sílices ordenadas son excelentes candidatos para aplicaciones donde se puedan evitar los problemas difusionales [4-5].

Por otro lado, las arcillas pilareadas (Pillared Interlayer Clay, PILC) son materiales laminares con cationes entre sus laminas los cuales incrementan el espacio interlaminar y favorecen el aumento del tamaño de poro, además de que el catión intercalado (Al, Ti, Zr, Cr, etc.) [7-9] le confiere propiedades fisicoquímicas distintas al de la arcilla original. Pueden alcanzar áreas cercanas a los  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , porosidad de micro a meso y alta estabilidad térmica [5]. Se han realizado diversos estudios en la HDO de bioaceites, por ejemplo, Soni et al. [7] desarrollaron un sistema

catalítico verde a base Ni y Co sobre arcilla natural para la conversión de aceite de algas en hidrocarburos de grado diésel, empleando oleato de metilo como molécula modelo. Reportaron que la descarboxilación y la descarbonilación fueron las rutas principales para el catalizador de Ni, mientras que la introducción de Co en el catalizador promovió la HDO a bajas cargas de metal (< 3 % peso). Los catalizadores preparados a partir de arcilla natural se consideran verdes debido a su buena reciclabilidad y baja lixiviación de metales (< 1 ppm) durante la reacción. En 2019, Adilina et al. [8] sintetizaron catalizadores de Ni-Mo soportados sobre Al-PILC en sus formas reducidas y sulfuradas para la HDO de guayacol una molécula modelo de bioaceite. El catalizador sulfurado mostró una mejor actividad y selectividad en comparación con el catalizador reducido, produciendo fenol como producto principal. Sin embargo, para este tipo de catalizadores sulfuro, la ausencia de una fuente de S en la mezcla reaccionante, produce una rápida desactivación, además de que el S hace inviable la sustentabilidad del proceso. Por tanto, el objetivo del presente trabajo es determinar la actividad de catalizadores bifuncionales bimetálicos reducidos Ni-Pd y Ni-Pt soportados sobre arcillas pilareadas con cationes de circonio en la reacción de HDO de eugenol como molécula modelo de bioaceite.

## Materiales y métodos

### Síntesis y caracterización de los catalizadores

El soporte Zr-PILC fue sintetizado partiendo del procedimiento modificado por Colín et al [9]. De acuerdo con este procedimiento, 10 g de bentonita sódica (Sigma Aldrich) se pre-expandieron en 200 ml de una mezcla de acetona: agua (50:50), hasta dispersarla en todo el volumen. Previo al pilareo, se preparó una solución de cloruro de circonilo (Sigma Aldrich) 0.1 M a temperatura ambiente para obtener la solución oligomérica. Posteriormente, dicha solución se adicionó a la mezcla de arcilla mediante goteo lento y agitación vigorosa a una temperatura de 313 K por 4 h. Finalmente, la arcilla se filtró y lavó hasta la remoción total de cloruros, se dejó secar a temperatura ambiente por 24 h y calcinó hasta 823 K mediante una rampa de calentamiento de 0.5 °C/min durante 1 h. Para la síntesis del catalizador, se empleó el método de impregnación en estado sólido utilizando acetilacetonato de Pt, Pd o Ni (Sigma Aldrich) como precursor de la fase metálica, y mediante molienda mecánica incorporar el metal al soporte. La carga metálica empleada de Pd o Pt y de Ni fueron de 1% peso para los monometálicos, mientras que para los bimetálicos se emplearon relaciones 1:1 y 1:0.5 con 1% peso de Ni en todos los casos y de 1 ó 0.5 % peso del metal noble. Finalmente, los catalizadores fueron calcinados a una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min hasta 773 K por 4h en una atmósfera abundante de aire. Los soportes, así como los catalizadores fueron caracterizados textural y estructuralmente mediante fisisorción de N<sub>2</sub> y DRX.

Previo a la reacción química, los catalizadores calcinados se activaron en una corriente de H<sub>2</sub> a una temperatura de 623 K por una hora a una velocidad de calentamiento de 10 K/min bajo un flujo gaseoso de 4 L/h. Finalmente, se enfriaron hasta temperatura ambiente en un flujo de N<sub>2</sub>, por 30 min.

### Evaluación catalítica

La evaluación catalítica se realizó en un reactor por lotes (Parr Instruments) equipado con agitador tipo propela y mantilla de calentamiento. A condiciones de temperatura, presión, y agitación constante, 573 K, 3 MPa de H<sub>2</sub> y 1500 rpm, respectivamente. En una prueba típica, se utilizaron 50 ml de n-dodecano anhidro ≥99% de Sigma Aldrich y una relación 10:1 en peso de eugenol también de Sigma y de catalizador. En el cuadro 1 se muestra la designación de estos catalizadores para su mejor identificación. Finalmente, el análisis de los productos de reacción en fase líquida se realizó en un cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de

masas, inyectando las muestras por triplicado para disminuir la incertidumbre en la medición. El análisis estadístico se realizó mediante un análisis de varianza (ANOVA). A partir de los resultados experimentales se obtienen los valores de las medias cuadráticas y el valor del estadístico F para cada experimento [10], empleando como variable dependiente el porcentaje de conversión de eugenol. Finalmente, se utilizó el software Minitab 19 para realizar el análisis estadístico del diseño de experimentos.

**Cuadro 1.** Materiales evaluados en la HDO de eugenol.

| No. | Material evaluado | No. | Material evaluado |
|-----|-------------------|-----|-------------------|
| 1   | Sin Catalizador   | 6   | 1Ni0.5Pd          |
| 2   | Zr-PILC           | 7   | 1Ni0.5Pt          |
| 3   | 1Ni               | 8   | 1Ni1Pd            |
| 4   | 1Pd               | 9   | 1Ni1Pt            |
| 5   | 1Pt               |     |                   |

T= 573 K; P= 3 MPa; t= 6 h;

## Resultados

### Caracterización de los catalizadores

En la figura 1, se presentan los patrones de DRX de la montmorillonita, de la Zr-PILC, y de los diferentes catalizadores impregnados con una relación de 1 % peso de Ni, Pd y Pt. En la figura 1A), se puede observar el pico principal a un ángulo de difracción de  $7.5^\circ$  de  $2\theta$  correspondiente a la reflexión basal d(001) característico de las arcillas, así como los picos de montmorillonita (Mt), cristobalita (C) y cuarzo (Q), a un ángulo de difracción de  $19.6$ ,  $22$  y  $26.7^\circ$  en  $2\theta$ , respectivamente. Para la Zr-PILC se muestra el patrón de difracción en la figura 1B), el pico del plano principal d(001) presentó un corrimiento a la izquierda a un ángulo de  $5.1^\circ$  de  $2\theta$  lo que indicaría, por un lado, la introducción del catión y la fijación de los pilares de  $ZrO_2$ , y por otro un consecuente incremento en el espaciamiento interlaminar de  $1.3$  a  $1.9$  nm.

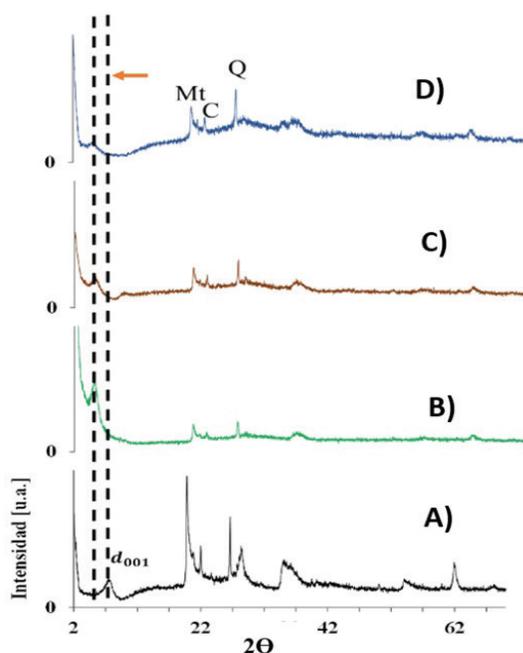
En el cuadro 2, aparecen las distancias interlaminares del soporte y de los catalizadores sintetizados. En este cuadro, se puede observar que para los catalizadores con Ni y Pd a distintas relaciones de carga no presentaron un cambio significativo en el espacio interlaminar, esto contrasta con los catalizadores que contienen Pt ya que el espacio interlaminar disminuyó aproximadamente 12 % con respecto a la Zr-PILC. Además, cabe resaltar que no se detectaron las reflexiones basales correspondientes a los metales de Ni, Pt y Pd, esto indicaría que se obtuvieron partículas de metal inferiores a 5 nm imperceptibles a DRX, por lo que se puede inferir que están bien dispersas sobre el catalizador.

**Cuadro 2.** Propiedades texturales y estructurales de bentonita, soporte Zr-PILC y catalizador mono-, bimetalico sobre Zr-PILC.

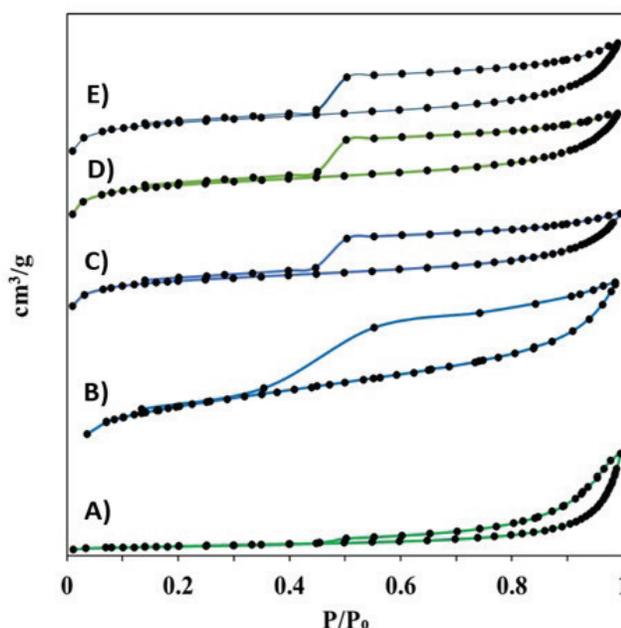
| Soporte/Catalizador | $S_{BET}$<br>[m <sup>2</sup> /g] <sup>a</sup> | $V_p$<br>[cm <sup>3</sup> /g] <sup>b</sup> | $d_p$<br>[nm] <sup>c</sup> | $2\theta^d$ | $d$<br>[nm] <sup>e</sup> |
|---------------------|---|--|----------------------------|-------------|--------------------------|
| Bentonita           | 15  | 0.06                                       | 3.53                       | 7.45        | 1.32                     |
| Zr-PILC             | 211   | 0.19                                       | 3.87                       | 5.14        | 1.91                     |
| 1Ni                 | 159   | 0.12                                       | 3.87                       | 5.23        | 1.88                     |
| 1Pd                 | 174   | 0.13                                       | 3.89                       | 5.06        | 1.94                     |
| 1Pt                 | 170   | 0.13                                       | 3.87                       | 5.27        | 1.68                     |
| 1Ni1Pd              | 182   | 0.13                                       | 3.88                       | 5.06        | 1.94                     |
| 1Ni1Pt              | 154   | 0.05                                       | 3.87                       | 5.25        | 1.68                     |

<sup>a</sup> $S_{BET}$ : área superficial BET; <sup>b</sup> $V_p$ : Volumen de poro; <sup>c</sup> $d_p$ : diámetro poro; <sup>d</sup> $2\theta$ : ángulo de reflexión del plano d(001); <sup>e</sup>espacio interlamilar calculado empleando la ley de Bragg.

En la figura 2, se muestran las isotermas de adsorción-desorción de la arcilla original, del soporte y de los catalizadores monometálicos. De acuerdo con la IUPAC, el tipo de histéresis que se presenta en la Zr-PILC (figura 2B) pertenece al tipo H4 característico de aglomerados de partículas que forman poros en forma de placas paralelas, comunes en materiales tipo arcillas. En el cuadro 2, se muestran los resultados de las áreas calculadas por el método BET. De acuerdo con este cuadro, se observa que el área de la Zr-PILC aumentó más de 10 veces respecto a la montmorillonita, mientras que para los catalizadores impregnados esta disminuyó en el orden Zr-PILC > 1Ni1Pd > 1Pd > 1Pt > 1Ni > 1Ni1Pt.



**Figura 1.** Patrones de difracción de los catalizadores: A) Bentonita, B) Zr-PILC, C) 1Ni/Zr-PILC, D) 1Pd/Zr-PILC



**Figura 2.** Isotherma de adsorción-desorción de A) Bentonita, B) Zr-PILC, C) 1Ni, D) 1Pd, E) 1Pt

### Evaluación catalítica

En la reacción de HDO de eugenol empleando catalizadores de mono y bimetalicos soportados en Zr-PILC se identificaron por espectrometría de masas las siguientes especies: isómeros de eugenol, (E)-Isoeugenol (HMIAB) y (Z)-Isoeugenol (HBMZ), 2-metoxi-4-propilfenol (HMPB), 4-propilfenol (HPB), 4-propilciclohexanona (COP), propil- ciclohexano (PC) y en menor proporción se detectaron: éteres derivados del eugenol, fenoles, propil-ciclopentano (PF), heptanol y octanol. El cuadro 3, contiene las conversiones de los diferentes catalizadores, evaluados a 3 MPa y 573 K a 6 h de reacción. En dicho cuadro, se puede observar que al realizar la reacción en ausencia de catalizador se alcanzó una conversión del 38 %, selectividades a los isómeros del eugenol del 11.6 y 12.6 % molar para el HMIAB y HBMZ, respectivamente; y de 9.3 % molar para el HMPB. Al realizar la reacción con el soporte Zr-PILC se encontró que la conversión fue comparable a la reacción sin catalizador. En cuanto a la selectividad, se encontraron también productos de la isomerización del eugenol: HMIAB, HBMZ y HMPB con selectividades del 17, 1.3 y 13.7 %, lo cual podría estar relacionado con la acidez de este material quien promovería las reacciones de isomerización e hidrogenación.

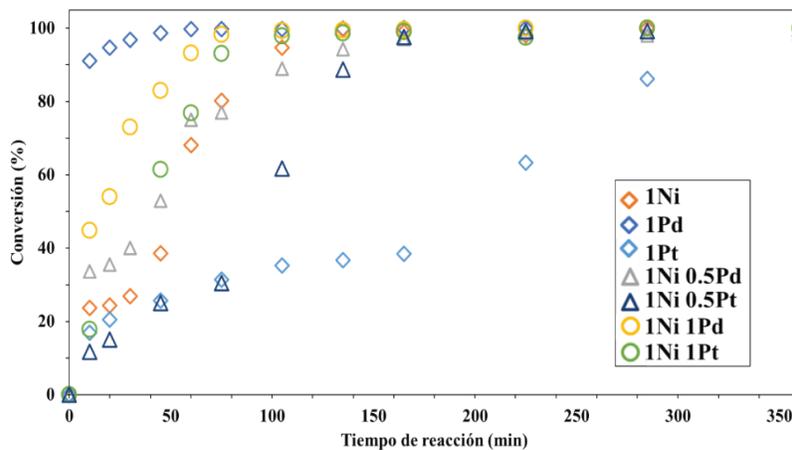
Por otro lado, el catalizador monometálico 1Pd presenta una mayor conversión con respecto a los catalizadores 1Ni y 1Pt después de 6 h. En la figura 3, se puede observar que el catalizador 1Pd alcanza una conversión del 90 % en un lapso de 10 min. En el cuadro 3, se muestra que la actividad de este catalizador es de  $k = 4.94 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  mayor a la actividad observada en los catalizadores evaluados.

**Cuadro 3.** Conversión y selectividad de catalizadores mono y bimetalicos de Ni, Pd y Pt sobre Zr-PILC.

| Catalizador<br>(soportado en<br>Zr-PILC) | Conversión<br>(%) | Selec. (%) |             |             |             |             | k<br>[min <sup>-1</sup> ]<br>x 10 <sup>-2</sup> | R <sup>2</sup> |
|--|-------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---|----------------|
|  |                   | HMIAB      | HBMZ        | HMPB        | HPB         | PC          |   |                |
| s/catalizador                            | 38.1 ± 2          | 11.6 ± 0.6 | 12.6 ± 0.63 | 9.3 ± 0.046 | -           | -           | -   | -              |
| Zr-PILC                                  | 39.8 ± 2          | 17.0 ± 0.8 | 1.3 ± 0.06  | 13.7 ± 0.46 | -           | -           | -   | -              |
| 1Ni                                      | 98.1 ± 4.9        | -          | 3.8 ± 0.19  | 58.3 ± 2.92 | 6.9 ± 0.34  | -           | 2.6 ± 0.13                                      | 0.98           |
| 1Pd                                      | 99.9 ± 4.9        | -          | -           | 31.0 ± 1.55 | 22.0 ± 1.1  | 29.7 ± 1.48 | 4.9 ± 0.25                                      | 0.97           |
| 1Pt                                      | 96.8 ± 4.84       | -          | 1.8 ± 0.09  | 8.7 ± 0.43  | 25.6 ± 1.28 | 27.0 ± 1.35 | 0.6 ± 0.03                                      | 0.98           |
| 1Ni 0.5 Pd                               | 98.0 ± 4.9        | -          | 5.3 ± 0.26  | 81.0 ± 4    | 13.4 ± 0.66 | 8.0 ± 0.4   | 1.9 ± 0.09                                      | 0.98           |
| 1Ni 1Pd                                  | 99.6 ± 4.9        | -          | -           | 38.3 ± 1.91 | 14.0 ± 0.7  | 31.2 ± 1.56 | 3.8 ± 0.19                                      | 0.99           |
| 1Ni 0.5Pt                                | 99.8 ± 4.9        | -          | -           | 37.8 ± 1.89 | 25.2 ± 1.26 | 16.7 ± 0.83 | 1.8 ± 0.09                                      | 0.98           |
| 1Ni 1Pt                                  | 97.5 ± 4.8        | -          | -           | 26.2 ± 1.31 | 25 ± 1.24   | 31.1 ± 1.55 | 3.1 ± 0.16                                      | 0.97           |

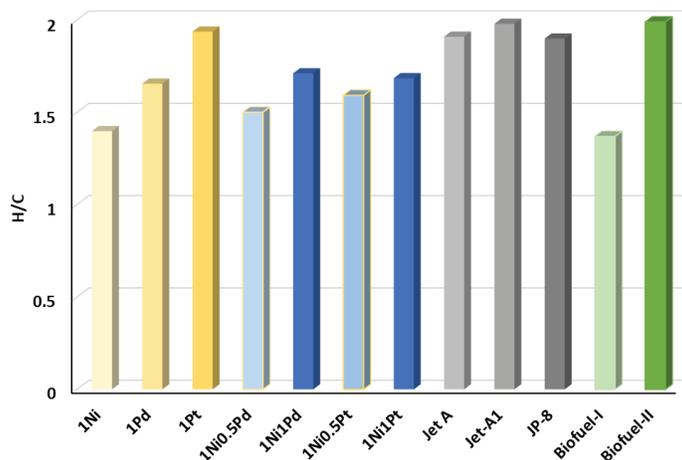
T= 573 K; P= 3 MPa; t= 6 h;

Para el catalizador 1Ni se alcanzó una conversión del 94.8 % en 105 min y una selectividad del 58 % a HMPB favoreciendo la reacción de hidrogenación del grupo propilo, así como una selectividad del 7 % a HPB con lo cual se ve favorecida la reacción de desmetoxilación, pero no presenta selectividad a la reacción de HDO. Para el caso del catalizador de 1Pt alcanza una conversión del 96.8% hasta los 360 min. De acuerdo con el cuadro 3, para este catalizador se encontró una constante de velocidad de reacción igual a  $0.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  inferior a los encontrados para los mono y bimetalicos de Ni y Pd. no obstante, este catalizador presenta selectividades similares al de 1Pd favoreciendo así las reacciones de desmetoxilación e HDO. En términos de selectividad los catalizadores de metales nobles son más selectivos a HPB y PC con respecto al de 1Ni.



**Figura 3.** Conversión vs. tiempo de catalizadores mono y bimetalicos de Ni, Pd y Pt sobre Zr-PILC

En la figura 4, se muestran las relaciones molares H/C obtenidas en este trabajo frente a los combustibles comerciales (Jet A, Jet A-1, JP-8) y biocombustibles a partir de bioaceite (Biofuel-I y Biofuel-II) [11-12]. Según esta figura, se puede observar que el catalizador 1Pt presenta una relación H/C de 1.93 cercana a la de los combustibles comerciales (1.98) y mayor en comparación con la relación H/C del Biofuel-I (1.37), seguida del catalizador bimetalico 1Ni1Pd (1.71), por lo que los catalizadores de Ni-Pt y Ni-Pd son también potenciales para la obtención de combustibles de aviación renovables.



**Figura 4.** Comparación de la relación H/C de biocombustibles obtenidos en este

en este trabajo y biocombustibles comerciales. Fuente: [11-12].

## Conclusiones

El soporte Zr-PILC presentó una alta actividad principalmente hacia reacciones de isomerización e hidrogenación del grupo propilo de la molécula de eugenol debido a la acidez moderada del catalizador. De igual manera la función metálica de Ni mejoró la hidrogenación del grupo de arilo, pero no así la ruptura de los enlaces C-O. Una vez adicionada la fase metálica de Pd y Pt se favorecieron las reacciones de desmetoxilación y HDO, siendo el Pt el catalizador con más propiedades hidrogenantes y el Pd con mayor selectividad hacia la formación de PC. En el caso de los catalizadores bimetálicos a diferente carga del metal noble, Pd o Pt, se obtuvo una mejora en las reacciones de HDO, ya que la proporción de productos hidrogenados y desoxigenados aumentó. El catalizador de 1Ni1Pd presentó una mejor selectividad y conversión en las reacciones de HDO, para la formación de HMPB, HPB y PC. Además, el producto final obtenido presentó relaciones molares H/C cercanas a las reportadas en combustibles comerciales de aviación.

## Agradecimientos

Emigdio Gregorio Zamora-Rodea, agradece al CONACYT por la beca otorgada en el Posgrado de Ingeniería de Procesos de la UAM-Azcapotzalco. Así como a la Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural (ReBiBiR-T) del Programa CYTED, organizadora del evento EIBB-2022.

## Referencias

- [1] C. Kordulisa et al. "Development of nickel-based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: a critical review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 181,156–196, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.042>
- [2] A. Kumar et al. "Alternative biomass from saline and semiarid and arid conditions as a source of biofuels: Salicornia", *Biofuels: Greenhouse Gas Mitigation and Global Warming: Next Generation Biofuels and Role of Biotechnology*, 229–240, 2018. Springer India. [https://doi.org/10.1007/978-81-322-3763-1\\_13](https://doi.org/10.1007/978-81-322-3763-1_13)
- [3] A. Sullivan et al. "Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass". *Atmospheric Environment*, 47, 133–141, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.022>
- [4] A. Bjelić et al. "Bifunctional metallic-acidic mechanisms of hydrodeoxygenation of eugenol as lignin model compound over supported Cu, Ni, Pd, Pt, Rh and Ru catalyst materials". *Chemical Engineering Journal*, 394, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124914>
- [5] X. Li et al. "The relationship between acidity, dispersion of nickel, and performance of Ni/Al-SBA-15 catalyst on eugenol hydrodeoxygenation". *Renewable Energy*, 149, 609–616, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rene.2019.12.094>
- [6] M. Martinez-Klimov et al. "Bifunctional Pt–Re Catalysts in Hydrodeoxygenation of Isoeugenol as a Model Compound for Renewable Jet Fuel Production" *ACS Eng. Au*, 2, 436–449, 2022. <https://doi.org/10.1021/acengineeringau.2c00015>
- [7] V. K. Soni et al. "Ni/Co-Natural Clay as Green Catalysts for Microalgae Oil to Diesel-Grade Hydrocarbons Conversion". *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (6), 5351–5359, 47, 967–981, 2017. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00659>
- [8] I. B. Adilina et al. "Hydrodeoxygenation of Guaiacol as a Bio-Oil Model Compound over Pillared Clay-Supported Nickel–Molybdenum" Catalysts. *J. Phys. Chem. C*, 123, 35, 21429–21439, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01890>
- [9] J.A. Colín et al. "Pillar effects in MoS<sub>2</sub> catalysts supported on Al and Zr pillared clays in a hydrotreatment, preliminary study". *Applied Surface Science*. Vol 240, 1-4, 48-62, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.05.296>

- [10] Y. Zhu et al. "Optimization of reaction variables and macrokinetics for the hydrodeoxygenation of full range low temperature coal tar" *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 116:433-450, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11144-015-0900-x>
- [11] P. Lahijani et al. "Upgrading biomass-derived pyrolysis bio-oil to bio-jet fuel through catalytic cracking and hydrodeoxygenation: A review of recent progress" *Energy Conversion and Management* 286, 115956, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.115956>
- [12] J. Wang et al. "Preparation of jet fuel range hydrocarbons by catalytic transformation of bio-oil derived from fast pyrolysis of straw stalk", *Energy* 86, 488-499, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.04.053>

# Valorización energética de biomasa residual de yuca para precursores de alto valor energético: caso pirólisis

## Energy valorization of cassava residual biomass for high-energy value precursors: pyrolysis case

Lorraine I. Dávila-Caro<sup>1</sup>, Katherine Pugliese-Barbosa<sup>2</sup>, York Castillo-Santiago<sup>3</sup>, Alberto R. Albis-Arrieta<sup>4</sup>, Diego M. Yepes-Maya<sup>5</sup>, Eric A. Ocampo-Batlle<sup>6</sup>, María L. Grillo-Renó<sup>7</sup>, Angie L. Espinosa-Sarmiento<sup>8</sup>, Juan B. Restrepo-Betancourt<sup>9</sup>

Dávila-Caro, L.I.; Pugliese-Barbosa, K; Castillo-Santiago, Y; Albis-Arrieta, A.R.; Yepes-Maya, D.M; Ocampo-Batlle, E.A; Grillo-Renó, M.L; Espinosa-Sarmiento, A.L; Restrepo-Betancourt, J.B.. Valorización energética de biomasa residual de yuca para precursores de alto valor energético: caso pirólisis. *Tecnología en Marcha*. Vol. 36, número especial. Diciembre, 2023. Encuentro Iberoamericano en Biomasa y Bioenergía. Pág. 16-26.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v36i10.7007>

- 1 Universidad Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, Brasil.  
Correo electrónico: [Lorainedavilac@gmail.com](mailto:Lorainedavilac@gmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0003-3543-9163>
- 2 Universidad de Estado de Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.  
Correo electrónico: [kt.pugliese@gmail.com](mailto:kt.pugliese@gmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0002-5060-5097>
- 3 Universidad Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.  
Correo electrónico: [yorkcastillo@id.uff.br](mailto:yorkcastillo@id.uff.br)  
<https://orcid.org/0000-0001-7286-6688>
- 4 Universidad del Atlántico, Puerto Colombia, Atlántico, Colombia.  
Correo electrónico: [albertoalbis@mail.uniatlantico.edu.co](mailto:albertoalbis@mail.uniatlantico.edu.co)  
<https://orcid.org/0000-0003-1758-1385>
- 5 Universidad Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, Brasil.  
Correo electrónico: [diegoyepes@unifei.edu.br](mailto:diegoyepes@unifei.edu.br)  
<https://orcid.org/0000-0003-1282-9935>
- 6 Universidad Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, Brasil.  
Correo electrónico: [ericocampo1989@gmail.com](mailto:ericocampo1989@gmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0001-9590-3111>
- 7 Universidad Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, Brasil.  
Correo electrónico: [malureno@unifei.edu.br](mailto:malureno@unifei.edu.br)  
<https://orcid.org/0000-0002-3903-2777>
- 8 Universidad Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, Brasil.  
Correo electrónico: [angieespinosa@unifei.edu.br](mailto:angieespinosa@unifei.edu.br)  
<https://orcid.org/0000-0001-7208-0140>
- 9 Universidad del Atlántico, Puerto Colombia, Atlántico, Colombia.  
Correo electrónico: [juanrestrepo@mail.uniatlantico.edu.co](mailto:juanrestrepo@mail.uniatlantico.edu.co)  
<https://orcid.org/0000-0003-3106-5045>

## Palabras clave

Residuos de biomasa; mandioca; TG-DTG; pirólisis; energía de activación.

## Resumen

En el presente trabajo se estudió la pirólisis de residuos de yuca a través de un análisis termogravimétrico (TGA). Para este propósito, la biomasa seleccionada (yuca) fue caracterizada a partir de su poder calorífico, análisis inmediato y elemental. Para los experimentos fueron usadas tres velocidades de calentamiento (50, 75 y 100 K/min) en una atmósfera inerte con una rampa de calentamiento desde la temperatura ambiente ( $\sim 25$  °C) hasta 900 °C. Los resultados de la caracterización inicial mostraron un contenido de cenizas del 1,8%, y poder calorífico del 15,2 MJ/kg, convirtiendo este residuo en un candidato potencial para su uso energético a través de procesos de conversión termoquímica. Por otro lado, durante el tratamiento térmico en atmósfera inerte, el residuo de yuca experimentó un evento de pérdida de masa principal a 339,57 °C para 50 y 75 K/min (la mayor pérdida de masa fue a 50 K/min, resultando en un 12,15% del carbón) y se desplazó 34 °C cuando se trató la muestra a 100 K/min. Del análisis cinético se observó que la energía de activación aumenta conforme aumenta la conversión, donde el método Friedman que presenta altas energías de activación de 93,98, 190,98 y 182,1 kJ/mol en 0,15, 0,85 y 0,95 respectivamente. Los métodos Ozawa–Flynn–Wall (OFW) y Kissinger–Akahira–Sunose presentan un comportamiento similar para la dependencia de la energía de activación frente a la conversión y la variación es pequeña entre los resultados obtenidos con cada uno de ellos.

## Keywords

Biomass wastes; cassava; TG-DTG; pyrolysis; activation energy.

## Abstract

The present work studied the pyrolysis of cassava residues through a thermogravimetric analysis (TGA). For this purpose, the selected biomass (cassava) was characterized by its calorific value, immediate analysis, and elemental analysis. For the experiments, three heating rates (50, 75, and 100 K/min) were used under in an inert atmosphere with a heating ramp from room temperature ( $\sim 25$  °C) to 900 °C. The initial characterization results showed an ash content of 1.8% by mass and a calorific value of 15.2 MJ/kg, making this residue a promising candidate for energy use through thermochemical conversion processes. On the other hand, during heat treatment under an inert atmosphere, the cassava residue experienced a major mass loss event at 339.57 °C for 50 and 75 K/min (the greatest mass loss was at 50 K/min, resulting in 12.15% of the char) and displaced 34 °C when the sample was treated at 100 K/min. From the kinetic analysis, it was observed that the activation energy increases as the conversion increases, whereas the Friedman method which presents high activation energies of 93.98, 190.98 and 182.1 kJ/mol at 0.15, 0.85 and 0.95 respectively. OFW and KAS methods present a similar behavior for the activation energy dependence on conversion, and the variation is minor between the results obtained with each of them.

## Introducción

En los últimos años se ha evidenciado un aumento de la demanda de energía como resultado del crecimiento de la población mundial y de la industrialización. Esto ha generado la necesidad de buscar alternativas energéticas sostenibles que generen menos emisiones de gases de efecto invernadero con el objetivo mitigar el impacto ambiental y alcanzar la meta de descarbonización planteada para el año 2050<sup>[1,2]</sup>.

Entre estas alternativas, se puede destacar el uso de la biomasa lignocelulósica para la producción de bioenergía, el cuál ha mostrado importantes ventajas porque ofrece facilidades para su almacenamiento y se pueden aprovechar los residuos agrícolas<sup>[3,4]</sup>. Adicionalmente, la variedad de productos químicos y biocombustibles producidos a partir del aprovechamiento de la biomasa, conduce a una diversidad de productos energéticos con diferentes moléculas químicas y poder calorífico, pudiendo convertir procesos convencionales en más eficientes<sup>[5]</sup>.

Por su parte, la biomasa está compuesta por tres grandes biopolímeros naturales: celulosa, hemicelulosa y lignina<sup>[6]</sup>. El uso de la biomasa como materia prima para la producción de biocombustibles, aunque es prometedor, requiere de una reducción de la complejidad de los biopolímeros que la componen, por lo que se han desarrollado diversas aplicaciones para su aprovechamiento mediante tratamientos termoquímicos como la pirólisis, que en términos económicos, transforma la biomasa en bioaceite, biocarbón y gases no condensables<sup>[7,8]</sup>.

Sabiendo que las características de los bioproductos generados por pirólisis rápida dependen de las condiciones de operación y de la materia prima, este estudio pretende examinar las propiedades térmicas del residuo lignocelulósico de la industria del almidón de yuca, principalmente la cáscara de yuca, a partir de las aportaciones de los perfiles térmicos de la biomasa mediante un TGA. También se tiene como objetivo, realizar un análisis cinético para comprender los mecanismos de reacción que intervienen durante el proceso de conversión termoquímica de la cáscara de yuca.

## Metodología

### Materiales

La biomasa seleccionada es procedente de los residuos obtenidos de la industria de producción de almidón en el departamento de Sucre, Colombia. Para el análisis realizado en este trabajo se utilizó específicamente la cáscara de la yuca (*Manihot esculenta*). La biomasa se homogeneizó hasta obtener un tamaño de partícula <150 µm. La caracterización de la muestra se realizó según las normas internacionales de análisis inmediato y elemental reportadas en la literatura. En el análisis inmediato, se determinó el contenido de humedad total, las cenizas, la materia volátil y el carbono fijo mediante la norma ASTM D5142-90. En el análisis elemental se cuantificaron los contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno (ASTM E777-17a, ASTM E778-15 y oxígeno por diferencia) y azufre total (ASTM E775). El valor calorífico se determinó siguiendo la norma ASTM E711.

### Tratamiento térmico

La biomasa se degradó térmicamente en una atmósfera inerte utilizando un analizador térmico SETSYS EVOLUTION TGA-DTA/DSC en modo TG. Se adicionaron 10-20 mg de muestra en un soporte de muestra de alúmina. Se utilizó helio como gas portador a un flujo de 30 ml/min y se evaluaron tres velocidades de calentamiento (50, 75 y 100 K/min) en un rango de temperatura entre la temperatura ambiente (~25 °C) y 900 °C.

## Análisis cinético

### Método de Kissinger

Es un método usado con frecuencia debido a que es sencillo y fiable para determinar parámetros cinéticos de reacciones de primer orden [9]. La energía de activación aparente se determina por la pendiente de la línea y el método supone que el término  $f'(\alpha_m)$  es constante. Inicialmente, el método se deriva para la reacción de primer orden  $f(\alpha) = 1 - \alpha$  [10]. Este método proporciona un único valor de la energía de activación para cualquier proceso. Como la cinética de múltiples pasos requiere más que un único valor para la energía de activación, es necesario un método isoconvensional para apoyar los resultados obtenidos [11]. Este método se basa en la temperatura diferencial  $\theta$ , como se describe en:

$$\frac{d\theta}{dt} = f' \left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \frac{d^2\alpha}{dt^2} \quad (1)$$

Cuando  $\theta$  es máximo,  $d\theta/dt$  es cero; la ecuación de la tasa puede expresarse de la siguiente forma:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[ \frac{E\beta_m}{RT^2} + Af'(\alpha_m)e^{-E/RT} \right] \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_m = 0 \quad (2)$$

Mientras que  $\beta_m$  es  $dT/dt$  en el punto de máxima velocidad de reacción. Entonces, a partir de la ecuación 2 se obtiene:

$$\frac{E\beta_m}{RT^2} = -Af'(\alpha_m)e^{-E/RT} \quad (3)$$

Organizando la expresión después de aplicar logaritmo, se tiene que:

$$\ln \left( \frac{\beta_m}{T_m^2} \right) = \ln \left( \frac{-AR}{E} f'(\alpha_m) \right) - \frac{E}{RT_m} \quad (4)$$

En el caso de una reacción de primer orden,  $f(\alpha) = 1 - \alpha$ , resulta en:

$$\ln \left( \frac{\beta_m}{T_m^2} \right) = \ln \left( \frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT_m} \quad (5)$$

A partir de la pendiente de esta curva, se calcula la energía de activación y el valor de la fracción de conversión ( $\alpha_m$ ) en este punto  $m$ .

### Método Friedman

Los principios isoconvensionales son la base de muchos métodos cinéticos que suelen dividirse en diferenciales e integrales [12]. El método de Friedman es probablemente el más general y ampliamente conocido de todos los métodos isoconvensionales diferenciales y se describe mediante la ecuación 6, la cual al reorganizarla se obtiene la ecuación 7.

$$\frac{d \ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_\alpha}{dT^{-1}} = - \frac{E_\alpha}{R} \quad (6)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \ln(f(\alpha)A_\alpha) - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (7)$$

Se puede calcular la energía de activación efectiva a partir de la pendiente de la gráfica  $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$  vs  $1/T$  para cada valor de conversión,  $\alpha$ , donde la pendiente es  $-E_\alpha/R$ .

#### Método Ozawa-Flynn-Wall

Es un método cinético no isotérmico para determinar la energía de activación del material y el factor pre exponencial <sup>[13,14]</sup>. La velocidad de reacción primaria en partículas sólidas puede describirse como un coeficiente ( $k$ ) multiplicado por una función de la concentración del reactivo:

$$rate = k \cdot f(\text{reactivos concentración}) \quad (8)$$

Donde  $K$  es representado por la expresión:

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right)} \quad (9)$$

La ecuación 9 puede reescribirse como una ecuación de Arrhenius para obtener la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = Ae^{\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right)}f(\alpha) \quad (10)$$

Donde el grado de conversión ( $\alpha$ ) corresponde a valores entre 0 y 1 y se puede determinar experimentalmente en función del cambio global de una propiedad física que acompaña a un proceso (peso, conversión, entre otros) <sup>[15]</sup>. Por lo tanto,  $\alpha$  se define como la pérdida de material dividida por la pérdida total de peso a medida que  $T$  o  $t$  tiende a infinito:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m)}{m_0 - m_\infty} \quad (11)$$

$m_0$  es el peso inicial de la muestra,  $m$  es el peso del material en el momento  $t$ , y  $m_\infty$  es el peso final. Para condiciones no isotérmicas, la dependencia temporal explícita de la ecuación de la tasa cinética puede abordarse utilizando  $\beta$ .

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \quad (12)$$

Combinando ecuación 10 y 12 obtenemos:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E_\alpha}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (13)$$

La ecuación 13 puede integrarse desde  $T_0$  hasta  $T$ , y como  $T_0$  es despreciable, la forma logarítmica final de la expresión viene dada por la ecuación 14, la cual, basada en la aproximación de Doyle, la cual puede reescribirse en la forma de la ecuación 15.

$$\ln F(\alpha) = \ln(AE/R) - \ln\beta + \ln(E_\alpha/RT) \quad (14)$$

$$\ln\beta = c - (p(E/RT) \cdot E_\alpha/R) \cdot (1/T) \quad (15)$$

Donde  $-\frac{p\left(\frac{E}{RT}\right)E_a}{R} = \Delta \log \beta / \Delta \left(\frac{1}{T}\right)$  es igual a la pendiente de la curva que correlaciona el logaritmo de la tasa de calentamiento y el recíproco de la temperatura absoluta. La energía de activación puede entonces calcularse basándose en la ecuación 16, con la pendiente de la curva, y los valores de  $p(E/RT)$ , determinados por Flynn y Wall <sup>[15]</sup>.

$$E_a = -R \cdot (\Delta \log \beta / \Delta (1/T)) / p(E/RT) \quad (16)$$

Después de determinar la energía de activación, es posible obtener el factor pre-exponencial usando la siguiente expresión:

$$A = -(\beta/E_a)R \cdot \ln(f(\alpha)) \cdot 10^\alpha \quad (17)$$

Donde  $f(\alpha)$  es una función de conversión. El principal modelo empleado para la conversión termoquímica es una función dependiente del orden de reacción, descrita por  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ , donde  $n$  representa el orden de reacción. Para simplificar, el modelo se considera una reacción de primer orden.

#### *Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)*

El proceso cinético que considera las reacciones químicas en fase sólida, puede describirse mediante la degradación del material, que se determina comúnmente como una derivación de la ley de acción de masas propuesta por Guldberg y Waage <sup>[16]</sup>.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (18)$$

Donde  $\alpha$  es la conversión,  $t$  el tiempo y  $da/dt$  es la velocidad de reacción,  $k(T)$  es el coeficiente de velocidad a la temperatura  $T$ , y  $f(\alpha)$  es una función de conversión y puede calcularse a partir de la masa de la masa durante la reacción química:

$$\alpha = 1 = \frac{(m - m_f)(m_0 - m)}{m_0 - m_f} \quad (19)$$

Donde  $m$  es la masa de la muestra que queda en el momento  $t$ ,  $m_f$  es la masa final de la muestra cuando se completa la reacción, y  $m_0$  es la masa inicial de la muestra. El coeficiente de velocidad de reacción  $k(T)$  se determina principalmente por la ecuación de Arrhenius <sup>[16]</sup>:

$$k(T) = A e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (20)$$

Expresando la ecuación de forma diferencial y teniendo en cuenta que el sistema opera bajo condiciones no isotérmicas, donde la temperatura se eleva con el tiempo de manera constante, la expresión puede reflejarse como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (21)$$

El método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) corrige algunos de los métodos más sencillos como el de Ozawa-Flynn-Wall, empleando la aproximación de Coats-Redfern <sup>[16]</sup>. La ecuación de Arrhenius para KAS resulta en:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\frac{AR}{E_{\alpha}g(\alpha)} - \frac{E_{\alpha}}{RT} \quad (22)$$

Representando de forma grafica a  $\frac{\beta}{T^2}$  frente a  $1/T$  para una conversión constante. Se obtiene  $E_{\alpha}$  de la pendiente del grafico multiplicado por la constante universal de los gases ideales.

## Resultados

El cuadro 1 muestra los resultados obtenidos del análisis inmediato, elemental y de poder calorífico de la biomasa residual.

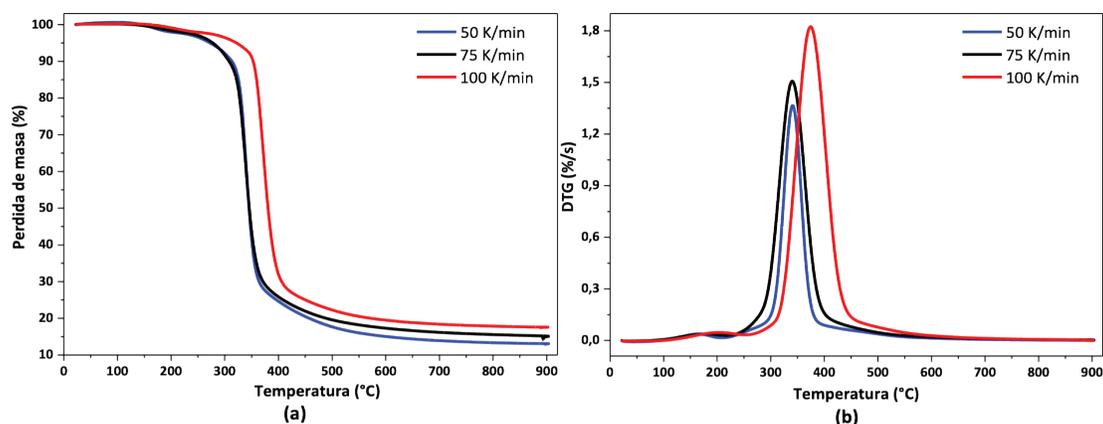
**Cuadro 1.** Caracterización inicial de los residuos de yuca.

| Análisis inmediato (% masa)       |             |           | Análisis elemental (% masa) |           |
|-----------------------------------|-------------|-----------|-----------------------------|-----------|
|                                   | Base Húmeda | Base seca |                             | Base seca |
| Humedad                           | 10,93       | ---       | Carbono                     | 44,91     |
| Ceniza                            | 1,66        | 1,86      | Hidrógeno                   | 7,15      |
| Materia volátil                   | 71,49       | 80,26     | Nitrógeno                   | 1,23      |
| Carbono fijo                      | 15,92       | 17,88     | Azúfre                      | 3,30      |
| Poder calorífico superior (MJ/kg) |             | 15,2      | Oxígeno                     | 41,55     |
|                                   |             |           |                             |           |

Los resultados muestran que el material analizado posee potencial para ser usado en procesos termoquímicos de conversión energética, como la pirólisis, la combustión o la gasificación, debido a su alto contenido en volátiles, su bajo contenido en cenizas y sus propiedades energéticas similares a las de la biomasa lignocelulósicas más usadas, como el bagazo de caña de azúcar, residuos de mazorca y de coco, que puede contener porcentaje de materia volátil entre 80-82% de material volátil y bajo contenido de cenizas del 0,9% <sup>[17]</sup>, 1,2-2,8% <sup>[18]</sup> y 2,78% <sup>[19]</sup>, respectivamente. Adicionalmente, la biomasa residual de yuca presentará un poder calorífico superior de 15,2 MJ/kg, siendo un valor muy próximo a otros residuos de biomasa utilizadas en procesos termoquímicos para la generación de energía, como bagazo de caña 16,1 MJ/kg <sup>[17]</sup>, cascara de arroz 14,4 MJ/kg <sup>[20]</sup>, tallo de maíz 15,7 MJ/kg <sup>[21]</sup>, hojas de tabaco 15,0 MJ/kg <sup>[22]</sup>.

Con relación al tratamiento térmico, la Figura 1 muestra el perfil termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTG) de la muestra de biomasa tratada a diferentes velocidades de calentamiento. La Figura 1 (a) las curvas TG de la muestra tratada a 50 y 75 K/min tienen un comportamiento similar. Sin embargo, las pérdidas de masa son mayores cuando la muestra es tratada a 50 K/min, con una cantidad de material carbonizado que alcanza el 12,5%; para las velocidades de 75 y 100 K/min el material carbonizado corresponde al 14,16% y 17,44%, respectivamente. También se puede observar en las curvas TG que el evento de pérdida de masa de la muestra tratada a 100 K/min se desplaza hacia temperaturas más altas en comparación con las velocidades de calentamiento más bajas. Esto es más evidente en las curvas DTG de la Figura 1(b). Los perfiles DTG mostraron un único evento de pérdida de masa para las diferentes velocidades de calentamiento, donde la devolatilización de la biomasa es el resultado de la descomposición de sus tres componentes principales, la celulosa, la hemicelulosa y la lignina

[23]. En general, los tres componentes simultáneos no están claramente definidos como eventos independientes, sino que aparecen en las curvas DTG como un único evento para los residuos de yuca.



**Figura 1.** TG (a) y DTG (b) de los residuos de yuca durante la pirólisis a diferentes velocidades de calentamiento.

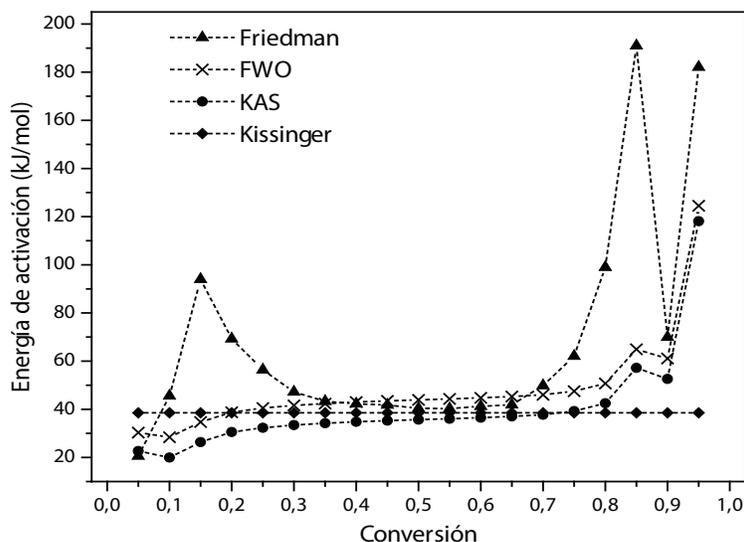
En este sentido, a 100 K/min la temperatura pico del evento atribuido a la composición de la lignocelulosa se desplaza 34 °C a temperaturas más altas durante la pirólisis en comparación con la temperatura pico de las tasas de calentamiento más bajas. El Cuadro 2 muestra información más detallada sobre las temperaturas, como la temperatura de inicio y final ( $T_i$  y  $T_f$ , respectivamente), la temperatura de pico ( $T_p$ ) y la tasa de descomposición (DTG) de la biomasa tratada a diferentes velocidades de calentamiento.

**Cuadro 2.** Parámetros deducidos de las curvas TG y DTG de la pirólisis de residuos de yuca.

|           | $T_i$ (°C) | $T_f$ (°C) | $T_p$ (°C) | DTG (%/s) |
|-----------|------------|------------|------------|-----------|
| 50 K/min  | 281,32     | 347,77     | 339,57     | 1,36      |
| 75 K/min  | 280,56     | 347,67     | 339,57     | 1,50      |
| 100 K/min | 315,52     | 389,41     | 373,57     | 1,83      |

El DTG reportado en el cuadro 2 evidencia que con el aumento de la tasa de calentamiento hubo un aumento de la tasa de descomposición en el evento principal de pérdida de masa. Este comportamiento se observó en la Figura 1 (b), donde la pirólisis con una tasa de calentamiento más alta proporcionaba una tasa de descomposición más alta y rangos de temperatura de descomposición más altos. El aumento de la velocidad de calentamiento podría causar un mayor gradiente de temperatura entre la superficie y el interior de las partículas, lo que llevaría a una menor temperatura media en el interior de la partícula para la misma temperatura de pirólisis y, por lo tanto, el desplazamiento de la temperatura de descomposición máxima a una temperatura más alta [24,25].

La energía de activación obtenida a través de los cuatro métodos considerados se puede observar en la Figura 2. Al inicio del proceso, la energía de activación es menor, correspondiendo a 20,61, 30,32 y 22,67 kJ/mol para los métodos Friedman, FWO y KAS, respectivamente. Posteriormente, la energía de activación aumenta conforme aumenta la conversión, a excepción del método Friedman que presenta altas energías de activación de 93,98, 190,98 y 182,1 kJ/mol en 0,15, 0,85 y 0,95 respectivamente. FWO y KAS presentan un comportamiento similar para la dependencia de la energía de activación frente a la conversión y la variación es pequeña entre estos dos métodos con una diferencia de 8 kJ/mol en promedio a la largo de la conversión.



**Figura 2.** Dependencia de la energía de activación con en el nivel de conversión.

A partir de la figura 2, se pueden ver de forma clara 3 etapas en desarrollo con respecto a la conversión. La primera etapa que inicia desde 0,15 y va hasta 0,35 muestra que la energía de activación tiende a incrementar después de la deshidratación de la muestra. Teniendo en cuenta la literatura, la mayor parte de la hemicelulosa se degrada en esta primera etapa<sup>[26]</sup>. Para la etapa 2, que va desde 0,35 a 0,65, se observa que la energía de activación se estabiliza, siendo esta la principal etapa de descomposición de la muestra, asociada teóricamente a la celulosa. Para la etapa final, de 0,65 a 0,9, hay un notorio aumento de la energía de activación y corresponde principalmente a la pirolisis de la lignina. Adicionalmente, algunos compuestos, como minerales o sustancias ajenas a la biomasa, los cuáles pueden permanecer en esta última etapa actuando como barrera en la difusión del calor y retardando la liberación de componentes volátiles, resultando en esa elevación marcada de la energía de activación.

El método de Kissinger da como resultado una única energía de activación ya que el método es independiente de la conversión para una reacción de primer grado, siendo este valor de energía de activación muy cercano a los resultados del método de Friedman y OFW en el rango de 0,15 hasta 0,65 grados de conversión. Considerando todo el proceso, la energía de activación máxima calculada formada por el pico de mayor tasa de conversión se muestra en el Cuadro 3 para los cuatro métodos usados.

**Cuadro 3.** Energía de activación para cada método.

|           | $\alpha$        | E (kJ/mol) |
|-----------|-----------------|------------|
| Friedman  | 0,85            | 190,9809   |
| FWO       | 0,95            | 124,5122   |
| KAS       | 0,95            | 118,1212   |
| Kissinger | Todo el proceso | 38,51906   |

Se toman los datos de energías de activación mayores, debido a la misma complejidad que tiene el proceso. Es decir, la energía de activación obtenida en cada una de las zonas debe considerarse como aparente porque el proceso no se da de forma independiente, sino que va ocurriendo de manera simultánea a pesar de ser divididos en 3 etapas para un mejor análisis.

## Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que las curvas TG-DTG de la pirólisis de residuos de yuca sufrieron un único evento de pérdida de masa asociado a la descomposición de la hemicelulosa, la celulosa y la lignina. También se encontró que, las temperaturas iniciales, las temperaturas finales y las temperaturas máximas de reacción alcanzaron a temperaturas más altas a medida que aumentaba la velocidad de calentamiento.

Los valores finales de carbonización fueron mayores para la tasa de 100 K/min, seguida de 75 K/min y a 50 K/min, donde ésta última registró una mayor pérdida de masa.

Del análisis cinético se obtuvo que la energía de activación es menor al inicio del proceso y posteriormente aumenta a medida que aumenta la conversión para los modelos FWO y KAS. Con Friedman se observan altas energías de activación para las tasas de conversión de 0,15, 0,85 y 0,95. OFW y KAS presentan un comportamiento similar para la dependencia de la energía de activación frente a la conversión y la variación entre ambos métodos es pequeña.

## Agradecimientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico -CNPq., Brasil por el apoyo financiero del proyecto no. 403582/2021-0; Convocatoria CNPq/MCTI/FNDCT N° 18/2021 - Banda A - Grupos emergentes.

L. Dávila Caro, también agradece a la Fundación de Apoyo a la Investigación del Estado de Minas Gerais - FAPEMIG, por el apoyo financiero en forma de beca de maestría; mientras que York Castillo agradece al programa de recursos humanos (PRH) de la ANP (PRH-ANP 51.1) por el financiamiento de su doctorado.

Y a la Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural (ReBiBiR-T) del Programa CYTED, organizadora del evento EIBB-2022.

## Referencias

- [1] Ayodele, T. R., Ogunjuyigbe, A. S. O., & Alao, M. A. (2017). Life cycle assessment of waste-to-energy (WtE) technologies for electricity generation using municipal solid waste in Nigeria. *Applied Energy*, 201, 200–218. [doi:10.1016/j.apenergy.2017.05.097](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.097)
- [2] AIE (2021), World Energy Outlook 2021 , AIE, París <https://www.iea.org/reports/world>
- [3] Pali R a, Sandeep K Hussameldin I, Sensitivity analysis of biomass pyrolysis for renewable fuel production using Aspen Plus, 2022. 0360-5442/Crown Copyright © 2022 Published by Elsevier Ltd. All rights reserved. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.123545>
- [4] Okolie, J. A., Nanda, S., Dalai, A. K., & Kozinski, J. A. (2021). Chemistry and Specialty Industrial Applications of Lignocellulosic Biomass. *Waste and Biomass Valorization*, 12(5), 2145–2169. <https://doi.org/10.1007/s12649-020-01123-0>
- [5] Tursi, A. (2019). A review on biomass: Importance, chemistry, classification, and conversion. *Biofuel Research Journal*, 6(2), 962–979. <https://doi.org/10.18331/BRJ2019.6.2.3>
- [6] Saravanan, A., Senthil Kumar, P., Jeevanantham, S., Karishma, S., & Vo, D. V. N. (2022). Recent advances and sustainable development of biofuels production from lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 344(PB), 126203. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126203>
- [7] Poveda-Giraldo, J. A., Solarte-Toro, J. C., & Cardona Alzate, C. A. (2021). The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138(January), 110688.
- [8] Alhazmi, H., & Loy, A. C. M. (2021). A review on environmental assessment of conversion of agriculture waste to bio-energy via different thermochemical routes: Current and future trends. *Bioresource Technology Reports*, 14(March), 100682. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100682>



- [9] Ding, Y., Zhang, Y., Zhang, J., Zhou, R., Ren, Z., & Guo, H. (2019). Kinetic parameters estimation of pinus sylvestris pyrolysis by Kissinger-Kai method coupled with Particle Swarm Optimization and global sensitivity analysis. *Bioresource Technology*, 293, 122079. [doi:10.1016/j.biortech.2019.122079](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122079)
- [10] Andreas Drexler, Liese Vandewalle, Tom Depover, Kim Verbeken, Josef Domitner, Critical verification of the Kissinger theory to evaluate thermal desorption spectra, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 46, Issue 79, 2021, Pages 39590-39606, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.171>.
- [11] A. Standard, "E1641-07, standard test method for decomposition kinetics by thermogravimetry," *ASTM Int. West Conshohocken, PA*, vol. i, pp. 1–6, 2007, [doi: 10.1520/E1641-07.2](https://doi.org/10.1520/E1641-07.2).
- [12] Font, R., & Garrido, M. A. (2018). Friedman and n-reaction order methods applied to pine needles and polyurethane thermal decompositions. *Thermochimica Acta*, 660, 124–133. [doi:10.1016/j.tca.2018.01.002](https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.01.002)
- [13] Phuakpunk, K., Chalermssinsuwan, B., & Assabumrungrat, S. (2020). Comparison of chemical reaction kinetic models for corn cob pyrolysis. *Energy Reports*, 6, 168–178. [doi:10.1016/j.egy.2020.08.041](https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.08.041)
- [14] Edreis, E. M. A., & Yao, H. (2016). Kinetic thermal behaviour and evaluation of physical structure of sugar cane bagasse char during non-isothermal steam gasification. *Journal of Materials Research and Technology*, 5(4), 317–326. [doi:10.1016/j.jmrt.2016.03.006](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.03.006)
- [15] S. Vyazovkin *et al.*, "ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations," *Thermochim. Acta*, vol. 590, pp. 1–23, 2014, [doi: 10.1016/j.tca.2014.05.036](https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036).
- [16] S. Clemente-Castro, A. Palma, M. Ruiz-Montoya, I. Giráldez, M.J. Díaz, Pyrolysis kinetic, thermodynamic and product analysis of different leguminous biomasses by Kissinger-Akahira-Sunose and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 162, 2022, 105457, ISSN 0165-2370, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105457>.
- [17] Zanatta, E. R., Reinehr, T. O., Awadallak, J. A., Kleinübing, S. J., dos Santos, J. B. O., Bariccatti, R. A., Arroyo, P. A., & da Silva, E. A. (2016). Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 125(1), 437–445. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5378-x>
- [18] Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Renewable Energy*, 129, 695–716. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>
- [19] Borel, L. D. M. S., de Lira, T. S., Ataíde, C. H., & de Souza Barrozo, M. A. (2021). Thermochemical conversion of coconut waste: material characterization and identification of pyrolysis products. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 143(1), 637–646. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09281-y>
- [20] Sohni, S., Norulaini, N. A. N., Hashim, R., Khan, S. B., Fadhullah, W., & Mohd Omar, A. K. (2018). Physicochemical characterization of Malaysian crop and agro-industrial biomass residues as renewable energy resources. *Industrial Crops and Products*, 111(June 2017), 642–650. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.11.031>
- [21] Wang, Z., Burra, K. G., Lei, T., & Gupta, A. K. (2021). Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals-A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 84, 100899. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100899>
- [22] Ozturk, M., Saba, N., Altay, V., Iqbal, R., Hakeem, K. R., Jawaid, M., & Ibrahim, F. H. (2017). Biomass and bioenergy: An overview of the development potential in Turkey and Malaysia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79(April 2016), 1285–1302. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.111>
- [23] Nanduri, A., Kulkarni, S. S., & Mills, P. L. (2021). Experimental techniques to gain mechanistic insight into fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 148(July 2020), 111262.
- [24] Weerachanchai, P., Tangsathitkulchai, C., & Tansathitkulchai, M. (2010). Comparison of pyrolysis kinetic models for thermogravimetric analysis of biomass. *Suranaree Journal of Science Technologies*, 17(4), 387–400. [http://ird.sut.ac.th/e-journal/document/contents/Journal17\(4\)/Vol.17.No.4.PART.7.pdf](http://ird.sut.ac.th/e-journal/document/contents/Journal17(4)/Vol.17.No.4.PART.7.pdf)
- [25] Müsellim, E., Tahir, M. H., Ahmad, M. S., & Ceylan, S. (2018). Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. *Applied Thermal Engineering*, 137(March), 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.03.050>
- [26] Alvarado Flores, J. J., & Rutiaga Quiñones, J. G. (2018). *Estudio de cinética en procesos termogravimétricos de materiales lignocelulósicos. Maderas. Ciencia y Tecnología, (ahead), 0–0.* [doi:10.4067/s0718-221x2018005002601](https://doi.org/10.4067/s0718-221x2018005002601)

# Diseño óptimo de la cadena de suministro de producción de pellets a partir de agro-residuos en Querétaro, México

## Optimal design of the pellet production supply chain from agro-waste in Querétaro, Mexico

Luis Fernando Monroy-Garduño<sup>1</sup>, Dulce María Aguilar-Murguía<sup>2</sup>, Carlos Eduardo Guzmán-Martínez<sup>3</sup>, Claudia Gutiérrez-Antonio<sup>4</sup>, Sergio Iván Martínez-Guido<sup>5</sup>

Monroy-Garduño, L.F; Aguilar-Murguía, D.M; Guzmán-Martínez, C.E; Gutiérrez-Antonio, C; Martínez-Guido, I. Diseño óptimo de la cadena de suministro de producción de pellets a partir de agro-residuos en Querétaro, México. *Tecnología en Marcha*. Vol. 36, número especial. Diciembre, 2023. Encuentro Iberoamericano en Biomasa y Bioenergía. Pág. 27-34.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v36i10.7008>

- 1 Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, México. Correo electrónico: [imonroy10@alumnos.uaq.mx](mailto:imonroy10@alumnos.uaq.mx)  
<https://orcid.org/0000-0001-7155-4543>
- 2 Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, México. Correo electrónico: [ing.dumarag-921@hotmail.com](mailto:ing.dumarag-921@hotmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0002-8615-1533>
- 3 Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, México. Correo electrónico: [dcicqcarlos@gmail.com](mailto:dcicqcarlos@gmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0002-3404-2650>
- 4 Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, México. Correo electrónico: [claugtez@gmail.com](mailto:claugtez@gmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0002-7557-2471>
- 5 Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, México. Correo electrónico: [sergio.martinezg@uaq.mx](mailto:sergio.martinezg@uaq.mx)  
<https://orcid.org/0000-0002-0198-9338>



## Palabras clave

Biomasa residual; economía circular; optimización matemática.

## Resumen

La demanda de energía a nivel global ha incrementado drásticamente debido al crecimiento poblacional. Particularmente, en México se ha tenido un aumento del 209% en el consumo de electricidad a nivel nacional en el período 1990 a 2020, alcanzando los 307.480 TWh [1]. Bajo este tenor, hoy en día es necesario identificar nuevas fuentes energéticas sustentables, con las que sea posible satisfacer las necesidades de una forma económica y eficiente. La biomasa es uno de los componentes más abundantes y disponibles en todo el planeta, por lo que es una pieza clave en la producción de bioenergéticos que permiten promover la economía circular [2]. Específicamente, el uso de biomasa residual de procesos agroindustriales como materia prima de los biocombustibles es una alternativa atractiva con la que es posible visualizar un panorama energético sustentable, al mismo tiempo de promover la gestión integral de estos residuos. Así, en el presente trabajo se plantea el diseño óptimo de la cadena de suministro de producción de pellets a partir de agro-residuos, tomando como caso de estudio el estado de Querétaro en México. Para ello se propuso un modelo de optimización matemática mixto entero lineal el cual fue codificado en GAMS®. Los resultados muestran que es posible satisfacer el 62% de energía en Querétaro usando pellets obtenidos a partir de biomasa agro-residual; además, el uso de estos biocombustibles posibilita una reducción del 20% de emisiones al sustituir fuentes convencionales para la producción de energía por agro-residuos.

## Keywords

Biomass waste; circular economy; mathematical optimization.

## Abstract

Global energy demand has increased dramatically due to population growth. In Mexico, there has been a 209% increase in electricity consumption at the national level from 1990-2020, reaching 307.480 TWh [1]. In this sense, it is now necessary to identify new sustainable energy sources with which it is possible to meet the needs economically and efficiently. Biomass is one of the most abundant and available components on the planet, so it is a crucial part of the production of bioenergetics that promote the circular economy [2]. Specifically, using residual biomass from agro-industrial processes as a raw material for biofuels is an attractive alternative with which it is possible to visualize a sustainable energy landscape while promoting the integral management of this waste. Thus, this paper proposes the optimal design of the supply chain of pellet production from agro-waste, taking as a case study the state of Querétaro in Mexico. For this purpose, a linear integer mixed mathematical optimization model was proposed, encoded in GAMS. The results show that it is possible to satisfy 62% of energy in Querétaro using pellets obtained from agro-biomass. In addition, these biofuels allow a 20% reduction in emissions by replacing conventional sources for energy production with agro-waste.

## Introducción

En México se generan 264.6 millones de toneladas de productos agrícolas, que representan 3% del producto interno bruto. A pesar de su importancia, el sector agrícola es uno de los que ofrecen menor calidad de vida, con un ingreso diario promedio entre 32 y 100 MXN, que representa entre 22% y 70% del salario mínimo diario. Ante esta situación, es evidente la

necesidad de focalizar esfuerzos sobre el aumento de la rentabilidad de este sector, por lo que la revalorización de los residuos generados resulta en una alternativa atractiva para lograr este objetivo. En este sentido, de acuerdo con el Atlas Nacional de Biomasa [3] en México se generan 72,172 toneladas de residuos agrícolas anualmente, de las cuales algunas son utilizadas como alimento para ganado o se queman directamente en equipos térmicos. Sin embargo, un alto porcentaje de ellos son abandonados y/o queman en los campos de cultivo, o enviados a rellenos sanitarios, ocasionando graves problemas ambientales. Por ello, la revalorización de estos residuos permite visualizar un panorama que incluye la generación de nuevos productos, resolver el problema de contaminación, y beneficiar social y económicamente al sector agrícola.

Particularmente, la producción bajo invernaderos forma parte de los procesos productivos agrícolas que más energía requiere; consumo que se traduce entre 20-40% del costo total de este tipo de sistema productivos. Adicionalmente, este tipo de tecnologías productivas también se caracterizan por la generación de altas cantidades de residuos en toda la cadena productiva; con un alto potencial energético, el cual puede ser aprovechable (véase cuadro 1).

**Cuadro 1.** Generación de residuos agrícolas y su potencial energético [4].

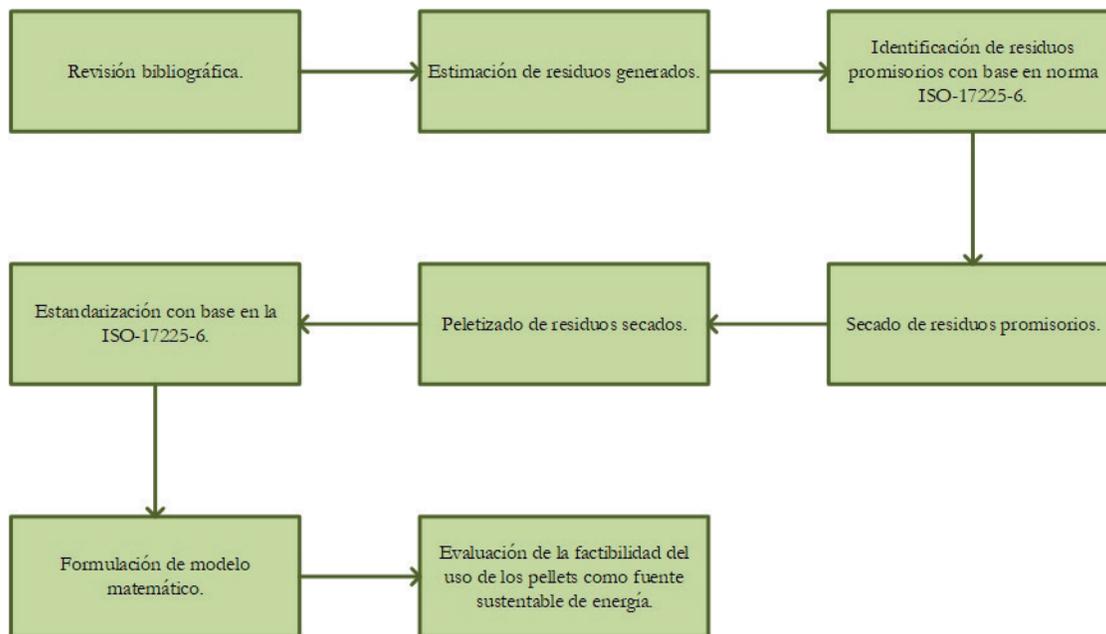
| Cultivo         | Potencial de residuos<br>(Ton/ha) | Potencial energético<br>(TJ/año) |
|-----------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| Arroz           | 13.772                            | 3,994                            |
| Banano          | 12.272                            | 0.008                            |
| Café            | 3.468                             | 12,420                           |
| Caña de palmera | 43.442                            | 381                              |
| Maíz            | 4.688                             | 1,186                            |
| Palma de aceite | 5.228                             | 4,039                            |
| Plátano         | 92.332                            | 859                              |
| TOTAL           | 161.430                           | 22,880                           |

Bajo este contexto, pese a los grandes volúmenes de residuos generados en este tipo de sistemas productivos, hoy en día su aprovechamiento es casi nulo; aún y cuando la composición de éstos se caracterice por compuestos de alto valor como la lignina, hemicelulosa y celulosa principalmente. Compuestos que son altamente atractivos para su uso como materias primas en la producción de biocombustibles, promoviendo la economía circular en los procesos productivos mediante la adopción de estrategias de manejo sustentables.

Por lo tanto, el objetivo de esta propuesta es el diseño y planificación de una cadena de suministro de producción de pellets a partir de residuos agroindustriales. Los cuales pueden usarse como fuente de calor y generación electricidad a diversos procesos productivos, con la meta de reducir la dependencia a los combustibles fósiles.

## Materiales y métodos

Para estimar la viabilidad de los residuos agrícolas se llevó a cabo la metodología mostrada por la figura 1, misma que es descrita a continuación:



**Figura 1.** Esquema de trabajo propuesto.

- Revisión bibliográfica, acerca de métodos de revalorización de residuos agroindustriales. Así como de las técnicas implementadas para la producción de pellets generados a partir de otros tipos de materias agrícolas, incluyendo condiciones, aplicaciones y principales resultados.
- Posteriormente se llevó a cabo la estimación de residuos generados a partir de las bases de datos disponibles, teniendo en cuenta a Querétaro como caso de estudio.
- Identificación de residuos promisorios con base a su caracterización, teniendo como base la norma de biocombustibles sólidos “ISO 17225-6” [5]. En la que se incluyen pruebas de: i) Porcentaje de humedad, ii) Potencial calorífico, iii) Contenido de carbono total (C), iv) Contenido de hidrogeno (H), v) Contenido de azufre (S), vi) Material volátil, y vii) Cenizas.
- Se llevó a cabo un secado de los residuos promisorios, para el cual se echó mano de un deshidratador solar.
- Proceso de peletizado. Una vez que se tuvieron los residuos secados, se llevó a cabo una reducción de tamaño, teniendo como base partículas de malla 10/20. Este flujo, se direcciono a un proceso de peletizado.
- Una vez con los pellets manufacturados, fue posible determinar el potencial de los pellets frente a la norma ISO 17225-6 [5].
- Con base en los resultados obtenidos en los puntos tres y seis se realizó un análisis de cada una de las variables mencionadas a evaluar, con el objetivo de obtener una comparativa en base a la ISO 17225-6 y con ello determinar el potencial energético a partir de los residuos agroindustriales.
- A partir de los análisis obtenidos de la sección experimental se diseñó un modelo de optimización matemática mediante el cual fue posible identificar la viabilidad a nivel estatal del uso de los pellets en la generación de electricidad sustentable., el cual se describe a mayor detalle en la siguiente sección.

- Evaluar la factibilidad de uso de residuos agroindustriales como fuente alterna al uso del combustible convencional.

### Modelo matemático

La producción de los residuos agroindustriales en los 18 municipios que componen el estado de Querétaro ( $BIO_{i,k,t}$ ) depende del factor de rendimiento en tonelada de residuo por tonelada de cultivo producido ( $FB_{i,k,t}$ ), el cual esta asociado a cada tipo de residuo seleccionado ( $i$ ), así como del área destina para el cultivo ( $AU_{i,k,t}$ ) (ecuación 1), cabe destacar que la producción de residuos está restringida por la capacidad máxima de cultivo  $AT_{i,k,t}$  bajo la condición de no incrementar el impacto ambiental (ecuación 2).

$$BIO_{i,k,t} = AU_{i,k,t} \cdot FB_{i,k,t}, \forall i \in I, k \in K, t \in T \quad (1)$$

$$AU_{i,k,t} \leq AT_{i,k,t} \quad \forall i, k, t \in I, K, T \quad (2)$$

Una vez que los residuos son colectados en los diferentes sitios de cultivo ( $BIO_{i,k,t}$ ) son enviados a las plantas de procesamiento de pellets ( $BITRA_{i,k,m,t}$ ), como se muestra en las ecuaciones 3 y 4, el flujo de residuos agroindustriales enviados ( $BITRA_{i,k,m,t}$ ) a las plantas desde los sitios de producción es igual al flujo recibido en cada una de las plantas de producción de pellets instaladas ( $BIOO_{i,m,t}$ ), el flujo de residuos que se puede recibir en cada planta está restringido por la capacidad ( $HC_{i,m}$ ) máxima de los almacenes en cada planta de producción de pellets (véase ecuación 5).

$$\sum_m BITRA_{i,k,m,t} = BIO_{i,k,t}, \forall i \in I, k \in K, t \in T \quad (3)$$

$$BIOO_{i,m,t} = \sum_k BITRA_{i,k,m,t}, \forall i \in I, m \in M, t \in T \quad (4)$$

$$BIOO_{i,m,t} \leq HC_{i,m}, \forall i \in I, m \in M \quad (5)$$

En la ecuación 6, se muestra el balance para la producción de pellets ( $PP_{i,m,t}$ ), el cual parte de la cantidad de residuos recibidos en la planta ( $BIOO_{i,m,t}$ ) multiplicado por el  $r$  rendimiento ( $YPF_i$ ), en este caso el rendimiento depende del tipo de residuo que se esté procesando. Por otro lado, en las ecuaciones 7 y 8 se muestra el flujo de pellets ( $PP_{i,m,t}$ ) distribuidos, donde el flujo enviado ( $PFTR_{i,m,j,t}$ ) es igual a lo que se recibe en las plantas de producción de energía ( $PD_{i,j,t}$ ). La ecuación 9 se emplea para calcular la cantidad de energía eléctrica ( $FE_{j,t}$ ) que es posible producir a partir de la combustión de los pellets ( $PD_{i,j,t}$ ) así como de la cantidad producida a partir de combustibles fósiles ( $FC_{i,j,t}$ ), en caso de que los primeros no sean suficientes para satisfacer la demanda ( $MAXE_{i,j,t}$ ). En cada caso los flujos de materia combustionada se multiplican por el rendimiento eléctrico ( $FEP_i$  and  $YFF$ ). Adicionalmente, la demanda de electricidad es restringida por el flujo máximo de energía ( $FE_{j,t}$ ) demando (ecuación 10).

$$PP_{i,m,t} = BIOO_{i,m,t} \cdot YPF_i, \forall i \in I, m \in M, t \in T \quad (6)$$

$$\sum_j PFTR_{i,m,j,t} = PP_{i,m,t}, \forall i \in I, m \in M, t \in T \quad (7)$$

$$PD_{i,j,t} = \sum_m PFTR_{i,m,j,t}, \forall i \in I, j \in J, t \in T \quad (8)$$

$$FE_{j,t} = \sum_i (FC_{i,j,t} \cdot YFF_i) + \sum_i (PD_{i,j,t} \cdot FEP_i) \forall j \in J, t \in T \quad (9)$$

$$FE_{j,t} \geq \sum_i MAXE_{i,j,t} \forall j \in J, t \in T \quad (10)$$

La ecuación 11, muestra los costos fijos y variables involucrados en la instalación de cada planta de procesamiento, los costos fijos ( $VA_{i,m}$ ) dependen de la existencia o no de cada planta (variable binaria [ $YVA_{i,m}$ ]), mientras que los variables ( $VB_{i,m}$ ) dependen del volumen procesado ( $HCI_{i,m}$ ), la suma de ambos nos da el costo de procesamiento de los pellets ( $CAPP_{i,m}$ ). La ecuación 12 muestra la restricción para la capacidad instalada en cada planta, en este sentido el flujo procesado ( $HC_{i,m}$ ) de residuos no debe exceder a la capacidad de procesamiento ( $HCI_{i,m}$ ). Por otro lado, en la ecuación 13 se tienen los costos de transporte ( $TCOS$ ), incluyendo la distribución de biomasa a las plantas peletizadoras ( $BIOCOS_{i,k,m}$ ), así como los de distribución de pellets a las plantas de poder ( $PETCOS_{i,m,j}$ ), los cuales se obtienen de la multiplicación por el respectivo flujo transportado ( $BITRA_{i,k,m,t}$  and  $PFTR_{i,m,j,t}$ ). Los costos generados por el uso de combustible convencional ( $COVCOS$ ) están representados por la ecuación 14, estos involucran el precio unitario ( $UCCF_{i,j,t}$ ) más por el flujo transportado ( $FC_{i,j,t}$ ). Mientras que la ecuación 15 muestra la suma de todos los costos mencionados previamente dando como resultado los costos totales por la generación energía eléctrica ( $TOTCOS$ ).

$$CAPP_{i,m} = VA_{i,m} \cdot YVA_{i,m} + VB_{i,m} \cdot HCI_{i,m}, \forall i \in I, m \in M \quad (11)$$

$$HC_{i,m} \cdot YVA_{i,m} \geq HCI_{i,m}, \forall i \in I, m \in M \quad (12)$$

$$TCOS = \sum_{i,k,m,t} BITRA_{i,k,m,t} \cdot BIOCOS_{i,k,m} + \sum_{i,m,j,t} PFTR_{i,m,j,t} \cdot PETCOS_{i,m,j} \quad (13)$$

$$COVCOS = \sum_{i,j,t} FC_{i,j,t} \cdot UCCF_{i,j,t} \quad (14)$$

$$TOTCOS = TCOS + COVCOS + \sum_{i,m} CAPP_{i,m} \quad (15)$$

La ecuación 16 muestra cómo obtener los salarios del personal ( $COSPE_m$ ), designado por un porcentaje ( $PERPEO_m$ ) a partir del costo capital de la empresa ( $CAPP_{i,m}$ ). En este sentido en la ecuación 17 se muestra cómo obtener el número de empleados ( $PEOP_m$ ) necesarios para la planta a partir del salario calculado ( $COSPE_m$ ) con la ecuación 16, sobre el parámetro de salario asignado por persona ( $SALARY_m$ ).

$$COSPE_m = \sum_i PERPEO_m \cdot CAPP_{i,m}, \forall m \in M \quad (16)$$

$$PEOP_m = \frac{COSPE_m}{SALARY_m}, \forall m \in M \quad (17)$$

## Resultados

De acuerdo con [3] para satisfacer el 62% de la demanda eléctrica en Querétaro (utilizando solo combustibles convencionales como fuentes de energía) se liberan 21,597,852 t de CO<sub>2</sub>/año. A partir del modelo planteado se tiene entonces que es posible lograr una reducción de 4,783,924 (solución 1) y 1,421,138 (solución 2) t de CO<sub>2</sub>/a si se lleva a cabo la revalorización de los agro-residuos. Lo que se traduce en 22,15% menos emisiones liberadas cuando se plantea la maximización del rendimiento económico como función objetivo; y 6,58% menos emisiones cuando se plantea como función objetivo la minimización de estas. Ambos porcentajes comparados con la con la situación actual del estado. Sin embargo, para lograr cualquiera de estas reducciones de emisiones es necesaria la inversión económica, la cual contempla la adquisición de la planta de producción de pellets (revalorización) así como los costos derivados del manejo de esta. La inversión alcanza aproximadamente US\$8,058,179, monto en el que aproximadamente el 80% está dado por el costo de producción; los cuales están constituidos por la instalación de la planta de paletización y los costos de transformación. De esta manera el costo más alto tiene sentido debido a que actualmente no hay ninguna planta de paletización instalada en Querétaro. Y en este sentido se requiere de la instalación de una planta nueva planta para satisfacer el 62% de la demanda nacional de energía eléctrica. Por otro lado, el 20% del dinero total invertido está dado por el costo del transporte y los impuestos añadidos a la nueva actividad económica.

## Conclusions

La revisión realizada en este trabajo muestra la factibilidad de convertir residuos agrícolas en pellets combustibles, los cuales son una alternativa para reducir problemas ambientales relacionados al manejo de desechos; además, se revalorizan estos residuos al no sólo ser enterrados o incinerados sin control. El potencial energético reportado por la literatura muestra el uso de este tipo de biomásas como una alternativa promisoría para su uso como fuente de energía alterna, mismo que se puede estimar a partir de los resultados obtenidos mediante la implementación del modelo. Así mismo, los resultados indican que es posible satisfacer un porcentaje representativo del estado de Querétaro a partir de fuentes renovables, lo que contribuye a la reducción de emisiones, generación de empleos, y la mejora social, sin embargo, para que este tipo de propuestas se hagan físicamente posibles es necesario la generación de políticas públicas que generen en primera estancia los mecanismos para llevar a cabo cada etapa, así como la generación de incentivos que motiven socialmente a la mejora continua del proceso en sí. Por otro lado, la metodología propuesta contribuye a la selección de materias que si se consideren como materias viables para la producción de pellets, puesto a que es necesario el uso de materias que conlleven el mínimo esfuerzo, transformación o inversión de energía para poder producir biocombustibles que sean competitivos frente a los convencionales.

## Agradmientos

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT (México) el apoyo para la realización de este trabajo a través de la beca de Estancia Postdoctoral para Sergio Iván Martínez Guido.

Y a la Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural (ReBiBiR-T) del Programa CYTED, organizadora del evento EIBB-2022.

## Referencias

- [1] International Energy Agency “EIA,” World Oil production, 2021, <http://www.iea.org/fuels-and-technologies/oil>
- [2] P. Pradhan, P. Gadkari, A. Arora, S.M. Mahajani, 2019, Economic feasibility of agro waste pelletization as an energy option in rural India, *Energy Procedia*, 158, 3405-3410
- [3] Secretaría de Energía “SENER”, Atlas Nacional de Biomasa, 2018, <https://www.gob.mx/sener/articulos/atlas-nacional-de-biomasa>
- [4] I. Dupuis, “Estimación de los residuos agrícolas generados en la isla de Tenerife resumen del estudio de GPA S.L. para el cabildo insular de Tenerife (N.o 1)”, Servicio técnico de agricultura y desarrollo rural, 2006, <https://doi.org/10.1145/1067268.1067287>
- [5] ISO, Solid biofuels-fuel specifications and classes- Part 6: Graded non-woody pellets, 2021, <https://www.iso.org/standard/76093.html>

# Deslignificación de olote de maíz por ultrasonido

## Corncob delignification through ultrasound

Josué Addiel Venegas-Sánchez<sup>1</sup>, Luis Díaz-Gómez<sup>2</sup>

---

Venegas-Sánchez, J; Díaz-Gómez, L. Deslignificación de olote de maíz por ultrasonido. *Tecnología en Marcha*. Vol. 36, número especial. Diciembre, 2023. Encuentro Iberoamericano en Biomasa y Bioenergía. Pág. 35-44.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v36i10.7009>

- 1 Tecnológico Nacional de México campus Huichapan / Instituto Tecnológico Superior de Huichapan. México. División de Ingeniería en Energías Renovables. Correo electrónico: [javenegas@iteshu.edu.mx](mailto:javenegas@iteshu.edu.mx)  
<https://orcid.org/0000-0001-6220-6440>
- 2 Tecnológico Nacional de México campus Huichapan / Instituto Tecnológico Superior de Huichapan. México. División de Ingeniería en Mecatrónica. Correo electrónico: [ldiaz@iteshu.edu.mx](mailto:ldiaz@iteshu.edu.mx)  
<https://orcid.org/0000-0003-1396-1479>

## Palabras clave

Pre-tratamiento; biocombustibles; residuos agroindustriales; ultrasonido; deslignificación.

## Resumen

En el presente trabajo se estudió el pretratamiento con ultrasonido del olote de maíz para remoción de lignina la cual limita el acceso a los azúcares dentro de la estructura lignocelulósica. Las muestras de olote de maíz se obtuvieron en conjunto del Centro Internacional de Mejora del Maíz y Trigo (CIMMYT). Para el tratamiento se usó un equipo ultrasónico de 24 kHz y una potencia de 100 W. Así mismo, se expuso a diferentes tiempos de radiación (30, 60 y 90 minutos) y diferentes temperaturas (40, 60 y 80°C) en una solución ajustada a una concentración 0.5% de NaOH. Los resultados mostraron que se logra separar la lignina de manera específica mediante el tratamiento teniendo rendimientos de remoción de lignina de hasta el 8.6 % con respecto a la masa inicial, bajo condiciones de 60°C y 1 hora de tratamiento. Estos resultados fueron soportados con la técnica SEMacMEB (Microscopio Electrónico de barrido) la cual permitió observar el efecto del tratamiento, notándose un aumento en las cavidades de la estructura lignocelulósica del olote de maíz. Por lo que el pretratamiento con ultrasonido con olote de maíz puede ser una opción para obtener azúcares fermentables e incluirse en un esquema sustentable para la obtención de biocombustibles al disminuir la cantidad de NaOH en el pretratamiento.

## Keywords

Pretreatment; biofuels; agro-industrial residues; ultrasound; delignification.

## Abstract

In this research paper, the pretreatment with ultrasound of corncob for the removal of lignin was studied, which limits access to sugars within the lignocellulosic structure. The samples of corncob were obtained jointly from the International Maize and Wheat Improvement Center (CIMMYT). For the treatment, a 24 kHz ultrasonic device and a power of 100 W were used, likewise, it was exposed to different radiation times (30, 60, and 90 minutes) and different temperatures (40, 60, and 80 °C) in a solution adjusted to a concentration of 0.5% NaOH. The results showed that lignin can be separated in a specific way through treatment, having lignin removal yields of up to 8.6% with respect to the initial mass under treatment conditions of 60 °C for 1 hour. These results were supported by the SEM technique, which allowed us to observe the effect of the treatment, noticing an increase in the cavities of the lignocellulosic structure of the corncob. Therefore, pretreatment with ultrasound of corncob can be an option to obtain fermentable sugars and be included in a sustainable scheme for obtaining biofuels by decreasing the amount of NaOH in the pretreatment.

## Introducción

En la actualidad el uso de las distintas fuentes de energía renovable es una realidad. Sin embargo, en México que cuenta con grandes recursos como el eólico, solar, geotérmico, hídrico y de biomasa, se continúa con la dependencia de los combustibles fósiles de los cuales se obtienen diversos productos. Un porcentaje importante de ellos es destinado al transporte, el cual es una fuente de gases de efecto invernadero.

Cabe considerar que diferentes materias primas pueden ser utilizadas para la producción de biocombustibles. Estas materias primas son utilizables debido a su alto contenido de azúcares; por ejemplo remolachas, sorgo dulce, caña de azúcar, además de diversos granos como el trigo, maíz y cebada, los cuales corresponden a lo que se conoce como biocombustibles de 1ra generación. Además de biomasa lignocelulósica como residuos de madera, paja y pastos o residuos agroindustriales los cuales se clasifican como biocombustibles de 2 da generación. México es un productor de maíz y según la Secretaria de Economía, el estado de Hidalgo produce anualmente 2.6 toneladas por hectárea, lo que representa que la cantidad de olote (parte central de la mazorca, de donde se desprenden los granos) producido en el estado equivale a 1.82 toneladas por hectárea.

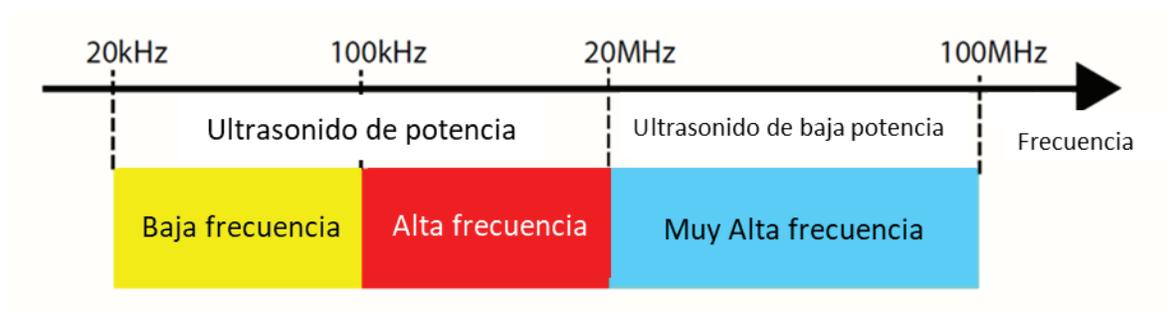
Para la obtención de material lignocelulósico se pueden llevar a cabo diferentes métodos como el lavado con agua caliente, hidrólisis ácida, hidrólisis enzimática, o exposición a amonio. Además de los métodos anteriormente mencionados es posible una extracción del material lignocelulósico en presencia de ultrasonido, que contribuye a incrementar los rendimientos de extracción e hidrólisis del material dependiendo de la temperatura y presión generadas en el proceso [1].

Para la transformación de la biomasa celulósica hasta azúcares fermentables y posteriormente a etanol u otros productos de fermentación, primero se debe realizar un pretratamiento del material con el fin de eliminar la fracción de lignina que estando presente dificulta la acción de las enzimas celulasas responsables de la hidrólisis de la celulosa [2].

La lignina es uno de los biopolímeros más abundantes en las plantas y junto con la celulosa y la hemicelulosa, conforma la pared celular de las mismas en una disposición regulada a nivel nano-estructural, dando como resultado redes de lignina-hidratos de carbono. La composición o distribución de los tres componentes en esas redes varía dependiendo del tipo de planta [3].

El ultrasonido se aplica en diferentes modalidades de alta y baja intensidad así como alta y baja frecuencia [Figura 1]. De esta manera variando su longitud de onda, frecuencia e intensidad es que se promueven mejores tiempos y formas de mezclado al igual que la transferencia de energía y masa para reducir tiempo de extracción.

Los mecanismos de acción del ultrasonido se clasifican principalmente en térmicos, generación de energía calórica, y no térmicos como cavitación, formación de radicales libres, choques micro-mecánicos [5-7]. Está establecido que el efecto de cavitación gaseosa promueve la implosión de micro burbujas las cuales liberan energía, produciendo diferentes cambios físicos y químicos en el micro entorno de los diferentes materiales procesados [4].



**Figura 1.** Diferencias entre frecuencias altas y bajas del ultrasonido.

Por otra parte, se ha combinado el proceso de hidrólisis alcalina en presencia de ultrasonido para el tratamiento de bagazo de caña utilizando una sonda de ultrasonido a una frecuencia de 24 kHz y una potencia de 400W, donde los azúcares con mayor recuperación fueron glucosa, xilosa y arabinosa [8].

Así mismo se ha estudiado la extracción de xilosa a partir de olote de maíz para la producción de un polímero para la liberación de drogas. Como método de extracción se utilizó una hidrólisis básica y se caracterizó por técnicas como FT-IR y NMR, además de calcular el tamaño de partícula. El porcentaje de rendimiento fue del 11% [9].

Se empleó ultrasonido para extraer lignina y hemicelulosa a 25 °C y diferentes períodos de tiempo entre 10 a 60 min; encontrando que el mejor tiempo de residencia fue de 30 min; sin embargo, se observó que su efecto sobre la biomasa es muy superficial [10].

Se evaluó la obtención de lignina proveniente de tusa y olote; donde se experimentó usando variaciones de temperatura entre 30 y 490°C y concentraciones de NaOH entre 1% y 8% [11]. El objetivo de esta investigación fue determinar las condiciones que permitirán un alto nivel de deslignificación de olote de maíz en una solución cáustica asistida con ultrasonido.

## Materiales y métodos

### Obtención y preparación de materia prima

El olote de maíz se obtuvo de productores aledaños a la zona de Huichapan, Hidalgo, así como de la plataforma de investigación Huichapan del programa MasAgro del Centro Internacional de Mejoramiento de Maíz y Trigo (CIMMYT) con la cual el ITESHU tiene un convenio. La materia prima se secó en un horno de convección forzada a temperatura de 80°C hasta que la variación del peso fue constante. Una vez seco el olote, se trituró mecánicamente y se pasó por un tamiz número 40. Se consideraron 8 horas para el secado del olote, durante las cuales se obtuvo una pérdida de peso por humedad del 10%.



**Figura 2.** Deslignificación asistida por ultrasonido.

### Deslignificación asistida por ultrasonido

Para la deslignificación del olote de maíz se realizaron pruebas en vasos de precipitado de 600 mL de capacidad, la suspensión de olote de maíz en agua destilada se añadió al reactor, seguido de la adición de una solución alcalina (NaOH) al 0.5%. Para medir el porcentaje de deslignificación se tomaron muestras al inicio y en periodos de tiempo fijos (30, 60 y 90 minutos), se agregó también ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para precipitar la lignina y ajustar el pH

hasta 5. La solución se colocó en una parrilla eléctrica con agitación magnética para alcanzar las temperaturas de estudio (40, 60 y 80 °C) y posteriormente se introdujo radiación ultrasónica a una frecuencia de 24 kHz la cual se transfirió a través de un cuerno cilíndrico [Figura 2]. Se consideraron las siguientes variables del equipo de ultrasonido: potencia de 100 Watts, capacidad al 70% y amplitud de 70 y 100%. Las muestras se centrifugaron inmediatamente a 4000 g durante 15 minutos.

### Obtención y aislamiento de la lignina

Posteriormente la lignina fue aislada de la muestra por precipitación. El sobrenadante y la lignina finamente recogida con ayuda de una espátula fueron nuevamente centrifugados bajo las mismas condiciones que en el proceso previo (4000 g durante 15 minutos). La lignina obtenida por precipitación se sometió a secado en un horno de convección forzada a una temperatura de 80 °C durante un periodo de 12 horas. Posteriormente se llevó a cabo el pesaje de las muestras obtenidas una vez estuvieron secas.

### Tratamiento de los productos sobrantes

Los productos ricos en celulosa y hemicelulosa del olote de maíz sobrantes del proceso de deslignificación fueron sometidos a secado en un horno de convección forzada a una temperatura de 80 °C durante un periodo de 12 horas [Figura 3] para tenerlos disponibles para usos o estudios posteriores. Finalmente se realizó el pesaje de los mismos así como su empaquetamiento.



**Figura 3.** Muestras de lignina.

### Resultados

Se realizaron dos rondas de experimentos, con una variación en la amplitud de operación del equipo de ultrasonido (70 y 100%). En ambos se mantuvo la potencia (100 W), capacidad (70%) del cono de ultrasonido, se manejaron temperaturas de 40, 60 y 80 °C y periodos de tiempo de 30, 60 y 90 minutos. Los resultados se muestran en la tabla que se presenta a continuación en el cuadro 1.

**Cuadro 1.** Obtención de lignina a Capacidad 70% Amplitud 70%, Potencia 100W.

| Temperatura °C | Tiempo (Hrs) | Peso lignina (g) |
|----------------|--------------|------------------|
| 80             | 0,5          | 1,0336           |
| 80             | 1,0          | 0,4549           |
| 80             | 1,5          | 0,348            |
| 60             | 0,5          | 1,0492           |
| 60             | 1,0          | 1,0926           |
| 60             | 1,5          | 1,3597           |
| 40             | 0,5          | 0,8398           |
| 40             | 1,0          | 1,4618           |
| 40             | 1,5          | 1,3707           |

En este primer ejercicio, puede observarse que la mayor cantidad de lignina obtenida fue en el ejercicio correspondiente a 40°C de temperatura durante 1 hora. A continuación se muestra la tabla correspondiente al porcentaje de lignina obtenida respecto a los 20 gr iniciales de olote propuesta para el ejercicio. En la ronda 2 de experimentos, se obtuvieron los siguientes resultados (cuadro 2).

**Cuadro 2.** Obtención de lignina Capacidad 70% Amplitud 100%, Potencia 100W.

| Temperatura °C | Tiempo (Hrs) | Peso lignina (g) |
|----------------|--------------|------------------|
| 80             | 0,5          | 0,3761           |
| 80             | 1,0          | 0,9836           |
| 80             | 1,5          | 0,9752           |
| 60             | 0,5          | 0,6369           |
| 60             | 1,0          | 1,7241           |
| 60             | 1,5          | 0,6705           |
| 40             | 0,5          | 0,8876           |
| 40             | 1,0          | 0,9964           |
| 40             | 1,5          | 1,1779           |

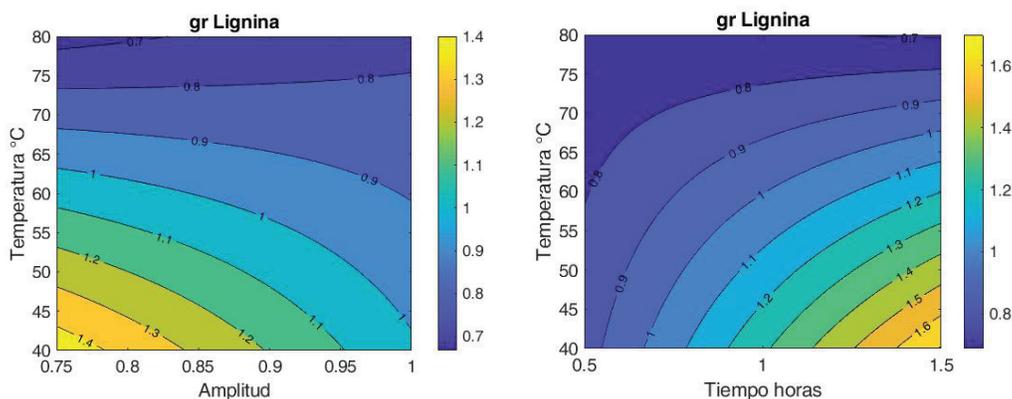
En esta segunda ronda, puede observarse que la mayor cantidad de lignina seca fue en el ejercicio correspondiente a 60 °C de temperatura durante 1 hora.

Se realizó un análisis de varianza con los resultados. Puede observarse en el cuadro 3 que el efecto de la amplitud y de la combinación de las variables son menos significativas. Por lo que los factores que son relevantes para deslignificación son la temperatura, el tiempo de tratamiento y la interacción de las 3 variables estudiadas.

**Cuadro 3.** Análisis de Varianza.

| Fuente                    | GL | SC     | CM     | Valor F | Valor-P |
|---------------------------|----|--------|--------|---------|---------|
| Modelo                    | 7  | 1,4144 | 0,2020 | 10,31   | 0,003   |
| Linear                    | 3  | 0,9887 | 0,3295 | 16,82   | 0,001   |
| Amplitud                  | 1  | 0,1384 | 0,1384 | 7,07    | 0,033   |
| Temperatura               | 1  | 0,7725 | 0,7725 | 39,42   | 0,000   |
| Tiempo                    | 1  | 0,3465 | 0,3465 | 17,69   | 0,004   |
| Interacción bidireccional | 3  | 0,5099 | 0,1699 | 8,67    | 0,009   |
| Amplitud*Temp             | 1  | 0,2569 | 0,2569 | 13,11   | 0,008   |
| Amplitud*tiempo           | 1  | 0,0072 | 0,0072 | 0,37    | 0,561   |
| Temp*tiempo               | 1  | 0,2810 | 0,2810 | 14,34   | 0,007   |
| Interacción de 3 vías     | 1  | 0,5099 | 0,5099 | 26,02   | 0,001   |
| Ampli*Temp*Tiempo         | 1  | 0,5099 | 0,5099 | 26,02   | 0,001   |
| Error                     | 7  | 0,1371 | 0,0195 |         |         |

De las gráficas de superficie de contorno (figura 4) puede concluirse que se pueden obtener niveles de deslignificación satisfactorios entre los rangos de 0.75 a 0.85, 40-50 °C y 1-1.5 horas para la amplitud de onda, la temperatura y el tiempo de radicación respectivamente. Estos resultados son similares a los obtenidos por Zhou y colaboradores, [12], y Du y colaboradores [13] y, Yin y colaboradores [14] al realizar el tratamiento de olote de maíz y sosa cáustica y bagazo de caña con  $\text{NH}_4\text{OH}$  para disminuir los niveles de lignina presente en materiales lignocelulósicos aplicando ultrasonido.



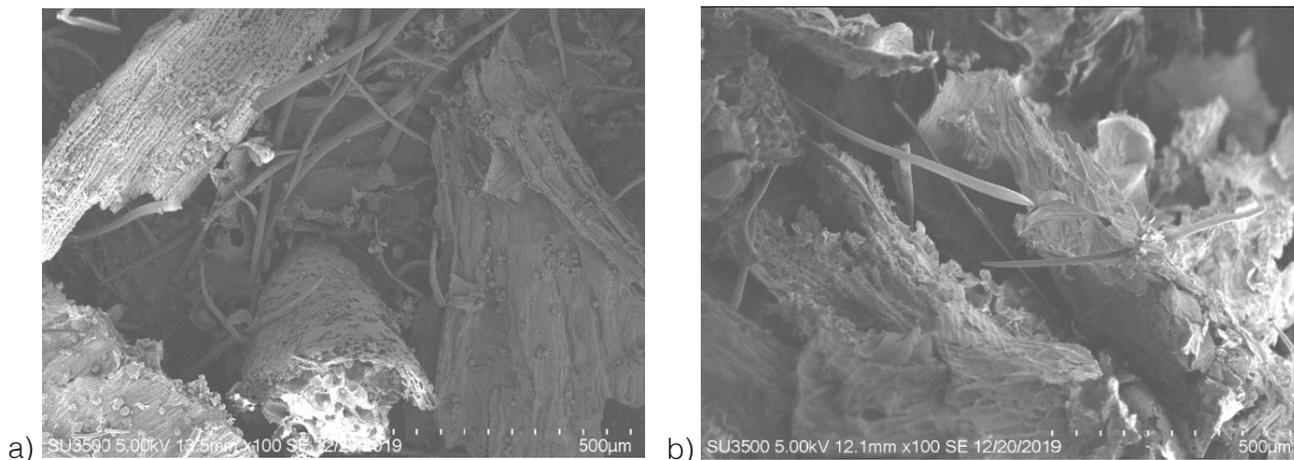
**Figura 4.** Superficies de contorno para Temperatura-Amplitud y Temperatura-Tiempo de tratamiento.

La estructura física del olote de maíz pretratada en diferentes condiciones fue capturada por SEM. Como se muestra en la figura 5, la textura de la mazorca de maíz cruda parece ser rígida y no presenta poros previo al tratamiento. En la Figura 6 se aprecia el resultado del tratamiento con condiciones en el equipo ultrasónico de 70% de amplitud, 70% de capacidad y 100W de potencia a condiciones de 60°C y diferentes tiempos. Se nota como la matriz del olote de maíz se vuelve más porosa conforme el tiempo de tratamiento aumenta los cuales coinciden con los resultados de la deslignificación. De manera similar en la figura 7 se puede apreciar el resultado del tratamiento a una amplitud del 100%, 70% de capacidad y 100 W de potencia, para un tratamiento de 60 minutos de irradiación y diferentes temperaturas. Se observa una menor degradación de la superficie del olote en comparación con las de figura 6, lo cual

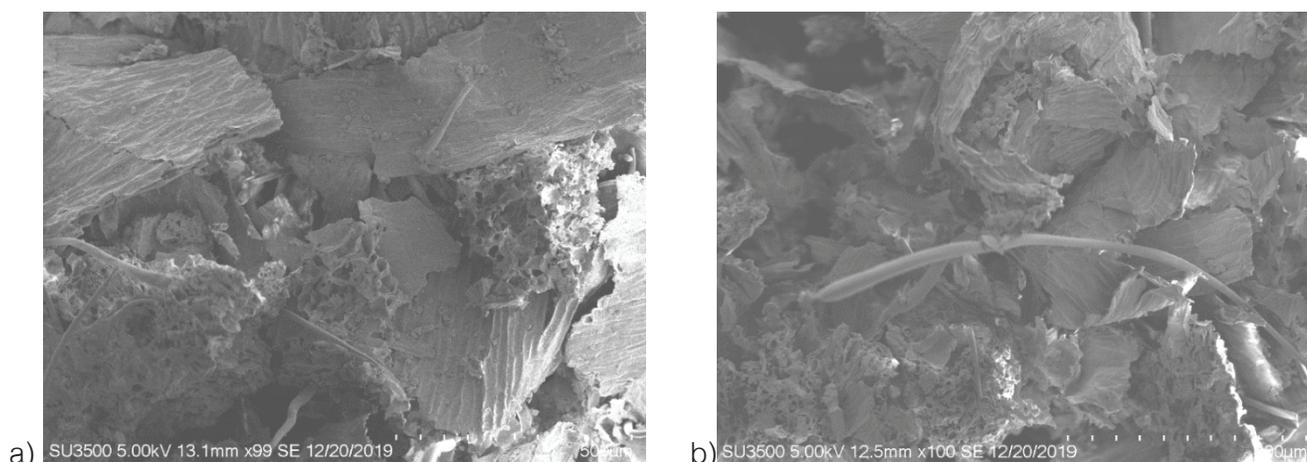
puede indicar que la deslignificación se mejora a bajas temperaturas y tiempos mayores a 60 minutos de tratamiento. Finalmente, la mazorca de maíz pretratada es más porosa, debido a que la conformación de la fibra se expande debido al tratamiento con ultrasonido, aumento el área superficial del material, volviéndolo más accesible para un tratamiento de hidrólisis para la obtención de azúcares. Estos resultados se deben a que el tratamiento con ultrasonido provoca esfuerzos de cortes, ondas de choque y microchorros que pueden dividir el interior y la superficie del olote de maíz. Además, la cavitación y los consiguientes radicales hidroxilo altamente reactivos, pueden atacar los constituyentes de la pared celular lignocelulósica en las proximidades, lo que provoca el colapso de la matriz de lignocelulosa, la interrupción de las cadenas de celulosa y la modificación de la red de lignina.



**Figura 5.** Fotografía MEB Olote de maíz sin tratamiento.



**Figura 6.** Fotografía MEB para muestras tratadas Tratamiento a condiciones de ultrasonido a 70% de amplitud, 70% de capacidad y 100W de potencia. Temperatura de 60°C, a) 60 y b) 90 min de tratamiento.



**Figura 7.** Fotografía MEB para muestras tratadas Tratamiento a condiciones de ultrasonido a 100% de amplitud, 70% de capacidad y 100W de potencia. Tiempo de tratamiento de 60 minutos a) 60 y b) 80 °C.

## Conclusiones y recomendaciones

La implementación de ultrasonido contribuye a reducir la cantidad de sustancias químicas necesarias en la deslignificación, así mismo como para permitir la homogenización de la mezcla. En este trabajo se logró la extracción de lignina hasta un 7.31% a una temperatura de 60 °C durante un lapso de 90 minutos y con una concentración de NaOH de 0.5%. A comparación de resultados obtenidos en la literatura consultada, la cantidad de lignina obtenida con el equipo de ultrasonido resulta mayor comparada con los métodos de pulpeo que no contaron con este complemento. Esto repercute de manera positiva logrando un ahorro económico en el proceso.

La cantidad de lignina obtenida con el US resulta mayor comparada con otros métodos de pulpeo, cabe destacar que la concentración de NaOH utilizada en este trabajo (0.5%) es significativamente menor que a otros trabajos (hasta 8%) lo que demuestra que se requiere una menor cantidad de químicos para lograr la extracción de lignina.

Los efectos del ultrasonido se maximizaron a temperaturas más bajas. Además, según los resultados muestran que el tratamiento con ultrasonidos de la lignocelulosa en disolventes acuosos generalmente es óptimo a temperaturas inferiores a 60 °C.

El pretratamiento con US podría eliminar selectivamente la lignina y la hemicelulosa sin degradar la celulosa. El análisis SEM confirmó la amplificación del diámetro de la cavidad superficial, lo que es beneficioso para la producción de azúcar fermentable o edulcorantes.

## Agradecimientos

A la Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural (ReBiBiR-T) del Programa CYTED, organizadora del evento EIBB-2022.

## Referencias

- [1] A.M. Sánchez Riaño, A. I. Gutiérrez Morales, J. A. Muñoz Hernández, y C. A. Rivera Barrero, "Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos", Revista Tumbaga, vol. 5 pp. 61-91, 2010.
- [2] M. M. Carrero, "Factores que afectan la transformación de biomasa en bioetanol", Ingeniería y Sociedad UC. Vol. 8, (1) pp. 53-60. 2013

- [3] Hubbard, W.; L. Biles; C. Mayfield; S. Ashton (Eds.). Sustainable Forestry for Bioenergy and Bio-based Products: Trainers Curriculum Notebook. Athens, GA: Southern Forest Research Partnership, Inc. 2007.
- [4] L.E. Robles Ozuna, L.A. Ochoa-Martínez, "Ultrasonido y sus aplicaciones en el procesamiento de alimentos", Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha, vol. 13 (2), pp. 109-122, 2012.
- [5] R. M. Earnshaw, R. G., Appleyard, J. y Hurst, "Understanding physical inactivation processes: combined preservation opportunities using heat, ultrasound and pressure," International Journal of Food Microbiology, vol. 28, pp. 197-219, 1995.
- [6] Youwei Zhanga, Tingting Lib, Yingbin Shenc, Li Wangd, Hui Zhangd, Haifeng Qiand, Xiguang Qid, "Extrusion followed by ultrasound as a chemical-free pretreatment method to enhance enzymatic hydrolysis of rice hull for fermentable sugars production" Industrial Crops & Products, vol. 149, 112356, 2020.
- [7] Guoping Huang, Suwan Chen, Chunhua Dai, Ling Sun, Wenli Sun, Yingxiu Tang, Feng Xiong, Ronghai He, Haile Ma, "Effects of ultrasound on microbial growth and enzyme activity" , Ultrasonics Sonochemistry, vol. 37, pp 144-149, 2017.
- [8] Joana T. Cunha, Aloia Romani, Kentaro Inokuma, Björn Johansson, Tomohisa Hasunuma, Akihiko Kondo and Lucília Domingues, "Consolidated bioprocessing of corn cob-derived hemicellulose: engineered industrial *Saccharomyces cerevisiae* as efficient whole cell biocatalysts" Biotechnol Biofuels vol13, 2020.
- [9] Antony Catherine Flora Louis, Sivakumar Venkatachalam, " Energy efficient process for valorization of corn cob as a source for nanocrystalline cellulose and hemicellulose production" , International Journal of Biological Macromolecules vol.163 pp 260-269, 2020.
- [10] Danli Wang, Lufeng Yan, Xiaobin Ma, Wenjun Wang, Mingming Zou, Jianjun Zhong, Tian Ding, Xingqian Ye, Donghong Liu. "Ultrasound promotes enzymatic reactions by acting on different targets: Enzymes, substrates and enzymatic reaction systems, International Journal of Biological Macromolecules, vol 119, pp 453-461, 2018.
- [11] Mengyao Yang, Muhammad Saif Ur Rehman, Tingxuan Yan, Asad Ullah Khan, Piotr Oleskowicz-Popiel, Xia Xu, Ping Cui, Jian Xu. "Treatment of different parts of corn stover for high yield and lower polydispersity lignin extraction with high-boiling alkaline solvent". Bioresource Technology, vol 249, pp 737-743, 2018.
- [12] Qinghua Ji, Xiaojie Yu, Abu ElGasim A. Yagoub, Li Chen, Abdullateef Taiye Mustapha, Cunshan Zhou. "Enhancement of lignin removal and enzymolysis of sugarcane bagasse by ultrasound-assisted ethanol synergized deep eutectic solvent pretreatment", Renewable Energy, vol. 172, 304-316, 2021.
- [13] R. Du, R. Su, W. Qi, Z. He. "Enhanced enzymatic hydrolysis of corncob by ultrasound-assisted soaking in aqueous ammonia pretreatment", Biotech vol 8 pp 166 2018.
- [14] Q. Xu, M. Zhao, Z. Yu, J. Yin, G. Li, M. Zhen, Q. Zhang. Enhancing enzymatic hydrolysis of corn cob, corn stover and sorghum stalk by dilute aqueous ammonia combined with ultrasonic pretreatment Industrial", Crops & Products, vol 109 pp 220-226, 2017.

# Pirólisis de biomasa y residuos como estrategia de producción sostenible y simbiosis industrial en la comunidad de Madrid (España)

## Biomass and waste pyrolysis as a strategy for sustainable production and industrial symbiosis in the Community of Madrid (Spain)

Jose María Sanchez-Hervas<sup>1</sup>, Isabel Ortiz<sup>2</sup>, Alejandro Márquez<sup>3</sup>, Ana María Fernández-Fernández<sup>4</sup>, Marina Canivell<sup>5</sup>, Esperanza Ruiz<sup>6</sup>

Sanchez-Hervas, J.M; Ortiz, I; Márquez, A; Fernández-Fernández, A.M; Canivell, M; Ruiz, E. Pirólisis de biomasa y residuos como estrategia de producción sostenible y simbiosis industrial en la comunidad de Madrid (España). *Tecnología en Marcha*. Vol. 36, número especial. Diciembre, 2023. Encuentro Iberoamericano en Biomasa y Bioenergía. Pág. 45-54.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v36i10.7010>

- 1 Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. España. Correo electrónico: [josemaria.sanchez@ciemat.es](mailto:josemaria.sanchez@ciemat.es)  
<https://orcid.org/0000-0002-8213-9123>
- 2 Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. España. Correo electrónico: [isabel.ortiz@ciemat.es](mailto:isabel.ortiz@ciemat.es)  
<https://orcid.org/0000-0002-2230-0974>
- 3 Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. España. Correo electrónico: [alejandro.marquez@ciemat.es](mailto:alejandro.marquez@ciemat.es)  
<https://orcid.org/0000-0002-7193-1262>
- 4 Grupo de Tecnologías a Presión. Instituto de Bioeconomía. Universidad de Valladolid. España. Correo electrónico: [anamaria.fernandez.fernandez@uva.es](mailto:anamaria.fernandez.fernandez@uva.es)  
<https://orcid.org/0000-0001-9553-0669>
- 5 Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. España. Correo electrónico: [marina.canivell@ciemat.es](mailto:marina.canivell@ciemat.es)  
<https://orcid.org/0000-0002-7944-993X>
- 6 Unidad de Valorización Termoquímica Sostenible. Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas. España. Correo electrónico: [esperanza.ruiz@ciemat.es](mailto:esperanza.ruiz@ciemat.es)  
<https://orcid.org/0000-0001-6943-4438>

## Palabras clave

Gestión de desechos; pirólisis; desarrollo medioambiental racional; estrategia industrial; economía circular; materias primas secundarias.

## Resumen

La tecnología de pirólisis ha recobrado una gran atención en los últimos años por su flexibilidad para generar una combinación de productos sólidos, líquidos y gaseosos en diferentes proporciones, en función de los parámetros operacionales. También permite la posibilidad de aumentar la densidad energética de los materiales y transformarlos en biocombustibles y productos de alto valor añadido. En el presente trabajo se sometieron a un tratamiento termoquímico de pirólisis una serie de residuos biomásicos, procedentes de la industria alimentaria y de plantas de tratamiento mecánico-biológico. Se ha estudiado el efecto que ejercen los parámetros de operación sobre el rendimiento y composición de los productos de pirólisis, con especial atención en el bio-aceite. De los residuos procedentes de la industria cervecera y los descartes de patata frita se obtiene mayor rendimiento en bio-aceite. Además, su menor contenido en cenizas y mayor poder calorífico favorecen las propiedades del bio-aceite. Por otro lado, en la pirólisis de los residuos sólidos urbanos predomina la fracción sólida. Por este motivo el biocarbonizado se ha caracterizado mediante análisis químico y textural. El biocarbonizado se ha tratado mediante métodos físicos y químicos para producir adsorbentes dirigidos a la captura de dióxido de carbono y potencialmente aplicables a otros usos. La activación química presenta los mejores valores de capacidad de adsorción máxima superiores a la activación física, obteniéndose incluso 20% más de capacidad de adsorción frente a un carbón activo industrial usado como referencia.

## Keywords

Residue management; pyrolysis; environmental sustainability; industrial strategy; circular economy; secondary raw materials.

## Abstract

Because of its versatility to produce a mixture of solid, liquid, and gaseous products in various quantities depending on operational factors, pyrolysis technology has attracted a lot of attention recently. Additionally, it opens up the prospect of increasing the materials' energy density and transforming them into high-value products and biofuels.

In the current study, a variety of biomass wastes from the food industry and mechanical-biological treatment facilities were chosen to be treated with thermochemical pyrolysis. With particular focus on the bio-oil, the impact of the operating conditions on the yield and composition of the pyrolysis products was investigated. From waste from the brewing industry and discarded potato chips, a higher bio-oil yield is obtained. In addition, its lower ash content and higher calorific value contribute to improve the properties of bio-oil. On the other hand, the solid fraction predominates in the pyrolysis of urban solid wastes. For this reason, chemical and textural analysis was used to characterize the resultant solid fraction, biochar. The biochar has undergone physical and chemical processing to produce adsorbents for carbon dioxide capture and possibly other applications.

## Introducción

El impacto medioambiental de los combustibles fósiles y el almacenamiento de los residuos sólidos, así como su inadecuada eliminación, causan un gran problema medioambiental a nivel global. Por ello, crece la demanda de tecnologías respetuosas con el medioambiente que reduzcan la cantidad de residuos de un modo sostenible y de bajo coste, apoyando una economía circular. La valorización termoquímica se postula como una alternativa a esta problemática, y concretamente la pirólisis ha ganado un gran interés por su versatilidad en la obtención tanto de productos líquidos, sólidos y gaseosos, en función de los parámetros operacionales [1]. Se ha demostrado la posibilidad de obtener productos de alto valor añadido, con múltiples aplicaciones [2].

Este trabajo, se centra en investigar el comportamiento de residuos procedentes de industrias de diversa índole en un proceso de pirólisis a escala de laboratorio una vez optimizadas las condiciones operacionales. La caracterización de los productos líquidos y sólidos permitirán estimar sus posibles aplicaciones [3].

## Materiales y métodos

Se seleccionaron una serie de residuos biomásicos, basándose en el aprovechamiento integral de este tipo de material con el fin de impedir o reducir los efectos negativos en el medio ambiente del vertido de residuos. Estos residuos fueron caracterizados y, posteriormente, sometidos a un proceso de pirólisis. Se llevó a cabo un estudio de la composición química de los productos resultantes con el fin de obtener materias primas secundarias, así como definir posibles aplicaciones.

El tipo de biomasa utilizada procede de fuentes tan diversas como la industria agroalimentaria y plantas de tratamiento de residuos sólidos urbanos. Los materiales de partida son los siguientes: piel de patata (PielP), descartes de patatas fritas (Chips), bagazo de cerveza (BCerv), pellets de residuos sólidos urbanos (RSU), de su fracción orgánica (FORSU) y pellets de los finos procedentes de la fracción rechazo (Finos). Como material de referencia, se utilizaron pellets de pino (Pino).

La biomasa fue sometida a un pretratamiento de secado (para el caso de PielP y BCerv) y molienda a un tamaño menor de 2 mm. Los ensayos de pirólisis se llevaron a cabo a escala de laboratorio en un reactor de lecho fijo. En el proceso se sometieron 8 g. de muestra a una rampa de calentamiento de 63°C/min hasta 500°C en atmósfera de nitrógeno y velocidad de flujo de 75 ml/min. La temperatura final se mantuvo durante 15 minutos. El producto líquido (bio-aceite), recogido en frascos borboteadores a través de un baño termostático (a -10°C); fue caracterizado mediante cromatografía de gases (Agilent 7890A) acoplada a espectrómetro de masas (HP 5975C). Se empleó Helio como gas portador, para un volumen de inyección de 1 µL en modo split en una columna HP-5MS (30 m x 250 µm x 0.25 µm). Se obtuvieron los rendimientos en líquido y sólido por pesaje, y se calculó por diferencia el rendimiento en gas.

Además, se ha investigado la producción de adsorbentes a partir del biocarbonizado obtenido durante la pirólisis de RSU (BC\_RSU). Con el fin de mejorar la capacidad de adsorción del biocarbonizado se sometió a dos métodos diferentes de activación, activación física y activación química. En el proceso de activación física, el biocarbonizado fue sometido a una velocidad de calentamiento de 20°C/min hasta alcanzar una temperatura de 550°C (AB\_550) y de 700°C (AB\_700) durante 90 minutos bajo un caudal constante de CO<sub>2</sub>. Por el contrario, la activación química se realizó empleando como agente activador una disolución de KOH 1M, con una relación Biocarbonizado-KOH de 1:1 en peso (AB\_KOH). La mezcla fue sometida a una velocidad de calentamiento de 20°C/min hasta alcanzar una temperatura de 500°C durante 90 minutos bajo un caudal de N<sub>2</sub>. Posteriormente, el biocarbonizado activado químicamente fue lavado en agua destilada hasta pH neutro.

La capacidad de adsorción de los adsorbentes producidos se ha estudiado empleando una termobalanza 2 STARe Mettler Toledo. Para ello, 20 mg de adsorbente fueron sometidos a una temperatura de 120°C para eliminar volátiles y se mantuvo durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno, posteriormente se dejó enfriar hasta 30°C manteniendo la atmósfera. Una vez alcanzados los 30°C se modificó la atmósfera a CO<sub>2</sub> y se mantuvo a temperatura constante durante 3 horas, registrando el peso frente al tiempo. La capacidad de adsorción del adsorbente se determinó mediante la Ecuación 1, donde m<sub>f</sub> es la masa final obtenida y m<sub>i</sub> es la masa inicial en el momento en el que se produce el cambio de atmósfera. Como adsorbente de referencia se empleó un carbón activado comercial (AC\_REF). Todos los adsorbentes estudiados fueron caracterizados mediante las técnicas de análisis BET (Brauner-Emmett-Teller) para la determinación del área superficial específica y la técnica de porosimetría de intrusión de mercurio (MIP) para la determinación de la porosidad.

$$q_e \left( \frac{\text{mg CO}_2}{\text{g adsorbente}} \right) = \frac{m_f - m_i}{m_f} \cdot 1000 \quad (1)$$

Las curvas de adsorción se ajustaron a los modelos cinéticos propuestos por Ho y Mckay [4] de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden, ecuación 2 y ecuación 3, respectivamente.

$$q(t) = q_e (1 - e^{-kt}) \xrightarrow{\text{Linealizando}} \ln [(q_e - q(t))] = -kt + \ln q_e \quad (2)$$

$$q(t) = \frac{1}{\frac{1}{k_2 q_e^2 t} + \frac{1}{q_e}} \xrightarrow{\text{Linealizando}} \frac{t}{q(t)} = \left( \frac{1}{k q_e^2} \right) + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

## Resultados y discusión

Del Cuadro 1 se demuestra la necesidad de un pretratamiento de secado en el caso de la piel de patata [5] y el bagazo de cerveza [6], por su alto contenido en humedad.

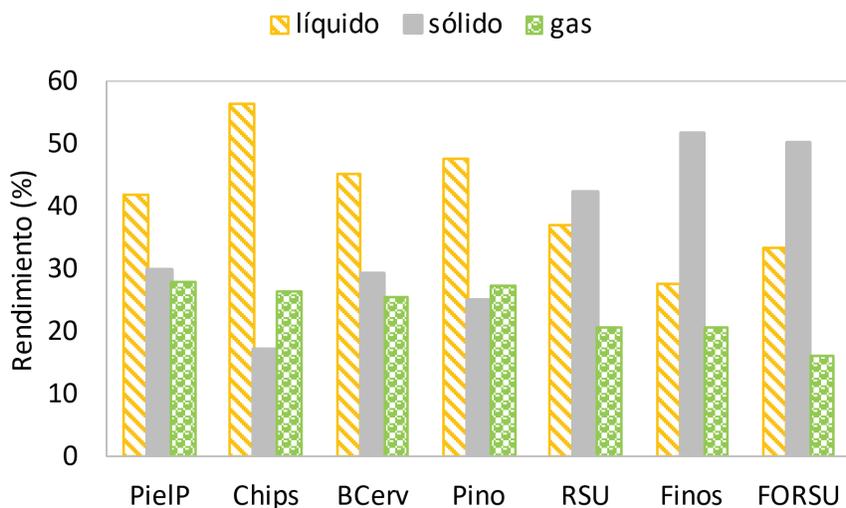
Las muestras RSU, Finos y FORSU poseen un alto contenido en cenizas que conllevará problemas operacionales asociadas a la acumulación de cenizas y menor producción de bio-aceite, así como mayor contenido de impurezas en el biocarbonizado obtenido. Se cumple que los residuos con alto contenido en cenizas y menor porcentaje de H y C (RSU, Finos, FORSU) presentan un poder calorífico inferior [7],[8]; siendo ligeramente superior para en el caso del RSU por un mayor contenido en volátiles. Los descartes de patata poseen el mayor poder calorífico, siendo la humedad un parámetro importante en la disminución de este valor en el bagazo de cerveza y la piel de patata. Además, en un estudio preliminar los altos niveles de cloro que presentan estos residuos indican el riesgo de corrosión [9].

El bagazo de cerveza y los descartes de patata se consideran potenciales candidatos para la producción de bio-aceite por el menor contenido en cenizas, mayor porcentaje en materia volátil (valor medio 3.5 y 84; respectivamente) y un mayor poder calorífico en comparación con el resto de residuos. Según la figura 1, se comprueba un mayor rendimiento en bio-aceite para el bagazo de cerveza (BCerv, 45%) y los descartes de patata (Chips, 56%); superando este último residuo en un 16% al material de referencia en la producción de bio-aceite. La pirólisis de los RSU, Finos y FORSU producen un rendimiento promedio del 48% de char y un 33% de bio-aceite.

**Cuadro 1.** Propiedades físico-químicas de los materiales.

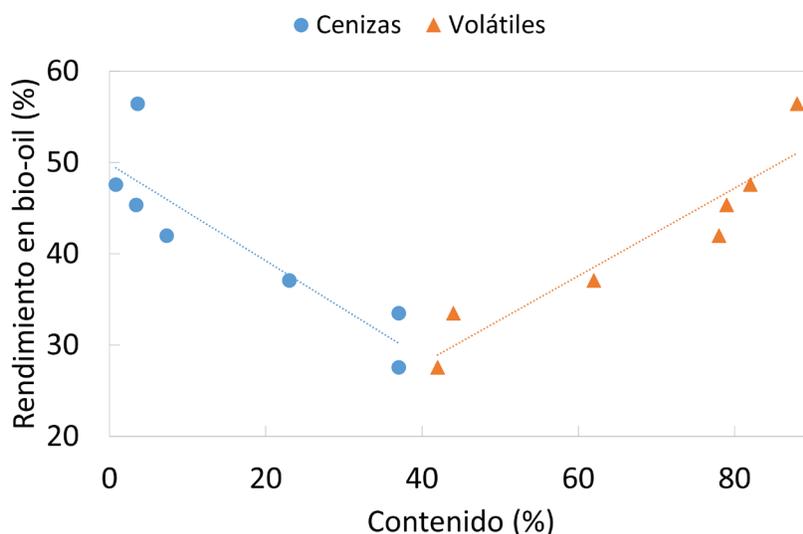
| Muestra  | Piel de patata     | Descartes de patata | Bagazo de cerveza  | Residuos sólidos urbanos | Finos RSU           | Fracción orgánica RSU | Pellets de pino    |
|--|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|
| Código   | PielP <sup>6</sup> | Chips <sup>7</sup>  | BCerv <sup>8</sup> | RSU <sup>9</sup>         | Finos <sup>10</sup> | FORSU <sup>11</sup>   | Pino <sup>12</sup> |
| <b>Humedad<sup>1</sup> (%)</b>                 |                    |                     |                    |                          |                     |                       |                    |
| (b.h.)   | 92                 | 5,9                 | 74                 | 7,2                      | 7,4                 | 7,5                   | 6,8                |
| <b>Análisis inmediato (% b.s.)</b>             |                    |                     |                    |                          |                     |                       |                    |
| Cenizas <sup>2</sup>                           | 7,3                | 3,6                 | 3,4                | 23                       | 37                  | 37                    | 0,80               |
| Volátiles <sup>3</sup>                         | 78                 | 88                  | 79                 | 61                       | 42                  | 44                    | 82                 |
| C fijo   | 15                 | 8,8                 | 17                 | 16                       | 22                  | 19                    | 18                 |
| <b>Análisis elemental<sup>4</sup> (% b.s.)</b> |                    |                     |                    |                          |                     |                       |                    |
| C  | 53                 | 58                  | 46                 | 41                       | 35                  | 34                    | 50                 |
| H  | 6,8                | 8,1                 | 6,8                | 5,5                      | 4,6                 | 4,6                   | 6,1                |
| N  | 1,9                | 0,88                | 2,9                | 1,8                      | 2,2                 | 1,8                   | 0,19               |
| S  | 0,11               | 0,080               | 0,25               | 0,44                     | 0,58                | 0,58                  | 0,020              |
| Cl   | 0,15               | 0,45                | 0,14               | 0,71                     | 0,61                | 0,75                  | 0,010              |
| O  | 31                 | 29                  | 41                 | 28                       | 21                  | 21                    | 43                 |
| <b>Poder Calorífico<sup>5</sup> (MJ/Kg)</b>    |                    |                     |                    |                          |                     |                       |                    |
| PCS (b.s.)                                     | 22                 | 25                  | 21                 | 17                       | 14                  | 14                    | 20                 |
| PCI (b.s.)                                     | 20                 | 24                  | 20                 | 16                       | 13                  | 13                    | 19                 |
| PCS (b.h.)                                     | n.d.               | 24                  | 4,8                | 16                       | 13                  | 13                    | 19                 |
| PCI (b.h.)                                     | n.d.               | 22                  | 2,6                | 15                       | 12                  | 12                    | 18                 |

<sup>1</sup>UNE-EN14774-2 <sup>2</sup>UNE-EN 151483 <sup>3</sup>UNE-EN 14775 <sup>4</sup>ISO 16948:2015 e ISO 16994:2015 <sup>5</sup>UNE-EN 14918:2011. (n.d.: no disponible). <sup>6</sup>Fracción de rechazo del lavado de patatas <sup>7</sup>Fracción de rechazo del procesado de patatas fritas <sup>8</sup>Subproducto de la industria cervecera <sup>9</sup>RSU sin fracción orgánica <sup>10</sup>Fracción de rechazo <sup>11</sup>Fracción orgánica de RSU separada en origen <sup>12</sup>Pinus Sylvestris



**Figura 1.** Rendimientos en bio-aceite, sólido o biocarbonizado y gas.

En la figura 2 se observa una clara tendencia entre una mayor producción de bio-aceite al aumentar la materia volátil, en detrimento del contenido en cenizas [8].



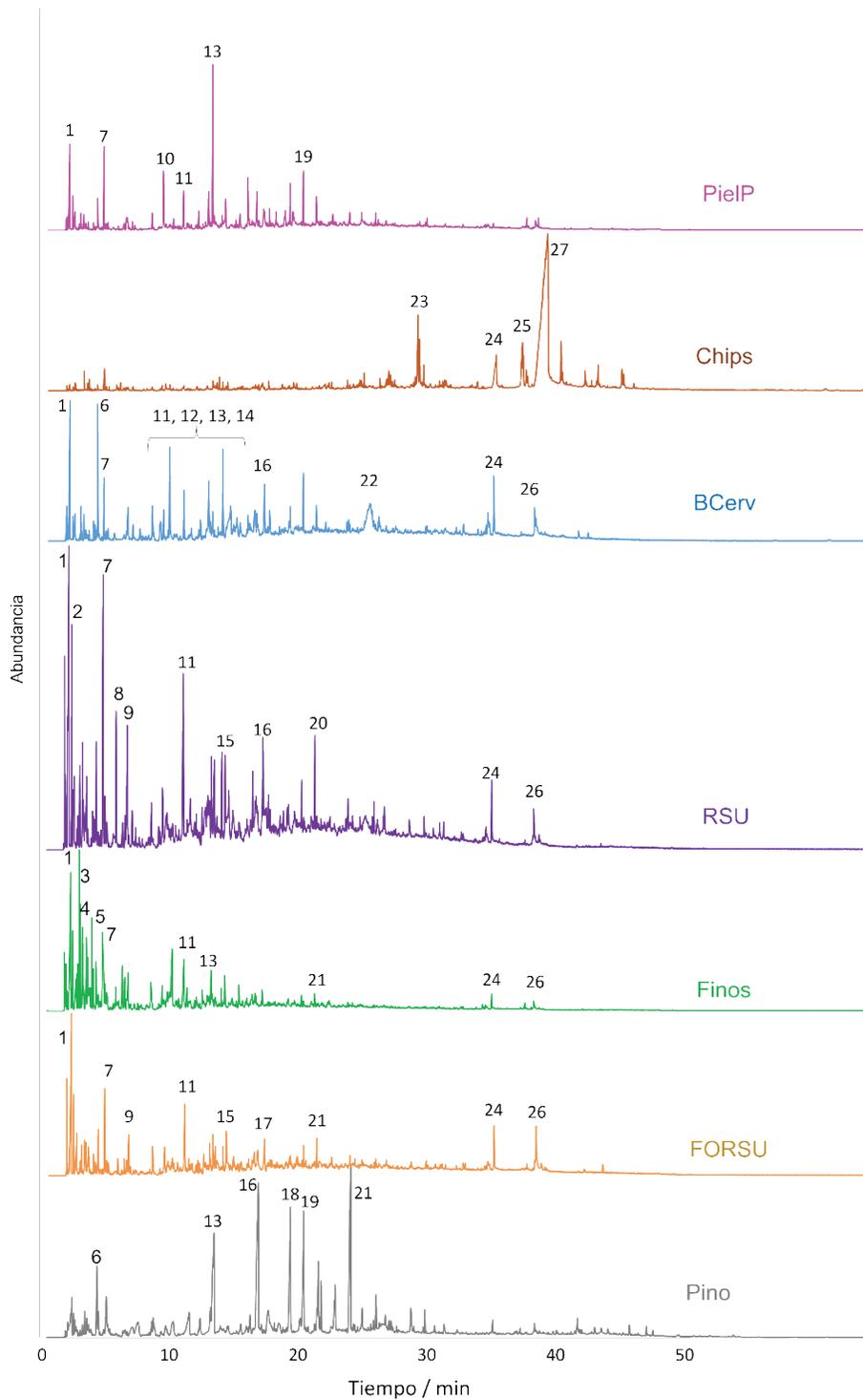
**Figura 2.** Relación entre el rendimiento en bio-aceite y los contenidos en cenizas y volátiles.

De manera global, la composición química mayoritaria del bio-aceite se enumeran en el cuadro 2 y en la figura 3 se muestran los cromatogramas correspondientes a cada uno de los residuos. El ácido acético y el 2-furanmetanol está presente en el bio-aceite de todos los residuos, excepto en el caso de Chips (en el cual predominan los ácidos grasos). En la fracción líquida de PielP predomina los compuestos fenólicos, al igual que en el bio-aceite del material de referencia, donde también abunda el furfural. En el bio-aceite de los RSUs destacan compuestos nitrogenados, hidrocarburos aromáticos.

De entre las posibles aplicaciones para estos compuestos identificados, cabe destacar que los compuestos fenólicos se utilizan en la industria farmacéutica, alimentaria, textil, embalaje, cosmética [12]-[13].

**Cuadro 2.** Compuestos mayoritarios del bio-aceite.

| Compuesto                     | $t_r$ / min | Nº pico | Compuesto                                      | $t_r$ / min | Nº pico |
|-------------------------------|-------------|---------|--|-------------|---------|
| Ácido acético                 | 1,9         | 1       | 3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona           | 13,9        | 15      |
| N-nitrodimetilamina           | 2,0         | 2       | 2-Metoxi-4-metilfenol                          | 16,5        | 16      |
| Piridina                      | 2,6         | 3       | 1,4:3,6-Dianhidro- $\alpha$ -D-glucopiranososa | 16,8        | 17      |
| 2-hidroxi-propanonitrilo      | 3,3         | 4       | 4-Etil-2-metoxifenol                           | 18,9        | 18      |
| 4-Piridinamina                | 3,6         | 5       | 2-Metoxi-4-vinilfenol                          | 19,8        | 19      |
| Furfural                      | 3,8         | 6       | 2,6-dimetoxifenol                              | 20,8        | 20      |
| 2-Furametanol                 | 4,4         | 7       | 2-Metoxi-4-(1-propenil)fenol                   | 23,7        | 21      |
| Estireno                      | 5,5         | 8       | 1,6-anhidro- $\beta$ -D-Glucopiranososa        | 25,0        | 22      |
| 2-(5H)-furanona               | 6,3         | 9       | Heptadeceno                                    | 28,8        | 23      |
| Fenol                         | 9,0         | 10      | Ácido hexanoico                                | 34,6        | 24      |
| 3-Metil-1,2-ciclopentanodiona | 10,7        | 11      | Oleanotriolo                                   | 36,8        | 25      |
| 4-metilfenol                  | 12,5        | 12      | Ácido oleico/linoleico                         | 37,9        | 26      |
| 2-metoxifenol                 | 12,8        | 13      | Ácido vaccénico                                | 38,7        | 28      |
| Maltol                        | 13,6        | 14      |  |             |         |



**Figura 3.** Cromatogramas del bio-aceite obtenido a partir de la pirólisis de los residuos.

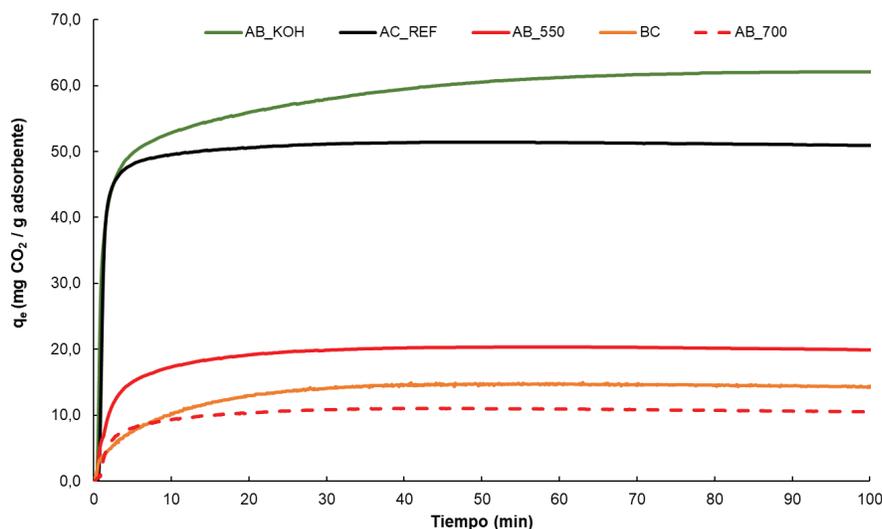
Debido al alto rendimiento de la fracción sólida de la pirólisis de RSU se estudia su posible aplicación como adsorbente de  $\text{CO}_2$ . En el cuadro 3 se muestra las características del biocarbonizado procedente de RSU y de los adsorbentes producidos activación física y química. Se observa un aumento de la superficie específica mediante el método de activación química ( $322 \text{ m}^2/\text{g}$ ), sin embargo, es considerablemente menor al carbón activado comercial con  $948$

m<sup>2</sup>/g. Además, se obtuvieron rendimientos de producción similares para los dos métodos de activación estudiados, siendo 28% para la activación química y 27% para ambos adsorbentes obtenidos a partir de activación física.

**Cuadro 3.** Caracterización de los adsorbentes y capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.

| Adsorbente  | BC      | AC_REF | AB_550  | AB_700 | AB_KOH |
|---|---------|--------|---------|--------|--------|
| Isotermas de adsorción de Nitrógeno                           |         |        |         |        |        |
| BET (m <sup>2</sup> /g)                                       | 3,19    | 948    | 71      | 26     | 322    |
| Porosimetría por intrusión de mercurio (MIP)                  |         |        |         |        |        |
| Volumen total de intrusión(cm <sup>3</sup> /g)                | 1,2     | 1,4    | 1,5     | 1,5    | 2,0    |
| Área de Poro Total (m <sup>2</sup> /g)                        | 4,7     | 48     | 8,4     | 3,3    | 26     |
| Diámetro de poro promedio (volumen, nm)                       | 138 784 | 21 601 | 121 803 | 71 225 | 53 822 |
| Mediana del diámetro de poro (area, nm)                       | 480     | 10     | 22      | 63     | 13     |
| Diámetro medio de poro (4V/A, nm)                             | 4 590   | 119    | 700     | 1 610  | 299    |
| Porosidad (%)   | 65      | 63     | 72      | 73     | 75     |
| Capacidad de adsorción  |         |        |         |        |        |
| q <sub>e</sub> (mg CO <sub>2</sub> /g <sub>adsorbente</sub> ) | 13,75   | 32,61  | 18,82   | 10,51  | 61,56  |
| Rendimiento   |         |        |         |        |        |
| Rendimiento (%)   | 43      | -      | 27      | 27     | 28     |

En la figura 4 se muestra las curvas de adsorción de CO<sub>2</sub> para cada uno de los adsorbentes. Los resultados de capacidad de adsorción demuestran que la activación química, AB\_KOH, presenta mejores resultados frente a la activación física AB\_550, con 61,58 mg CO<sub>2</sub>/g<sub>adsorbente</sub> frente a 18,82 mg CO<sub>2</sub>/g<sub>adsorbente</sub>. Además, comparando AB\_KOH con AC\_REF, se observa una mejoría en la capacidad máxima de adsorción de CO<sub>2</sub>, siendo un 20% mayor y un 450% superior a la capacidad de BC.



**Figura 4.** Curvas de adsorción de CO<sub>2</sub> de los adsorbentes, donde q<sub>e</sub> representa la capacidad de adsorción de cada adsorbente.

Finalmente, los datos de adsorción de los adsorbentes se ajustaron a los modelos cinéticos propuestos por Ho and Mckay empleando la Ecuación 2 y Ecuación 3. Los resultados se muestran en el cuadro 4. El modelo de pseudo-segundo orden se ajusta mejor a los datos experimentales, con valores de capacidad de adsorción máxima similar a la obtenida experimentalmente.

**Cuadro 4.** Ajuste de cinéticas de adsorción para modelo de pseudo-primero orden y modelo de pseudo-segundo orden. Donde  $q_e$  representa la capacidad de adsorción del adsorbente,  $k$  es la constante cinética de adsorción y  $R^2$  es coeficiente de determinación.

| Muestra                                     | BC     | AC_REF | AB_550 | AB_700 | AB_KOH |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| <b>Experimental</b>                         |        |        |        |        |        |
| $q_e$ (mg/g)                                | 14     | 51     | 21     | 11     | 62     |
| <b>Pseudo-primero orden</b>                 |        |        |        |        |        |
| $q_e$ (mg/g)                                | 11     | 15     | 11     | 7,5    | 24     |
| $k$ (min <sup>-1</sup> )                    | 0,12   | 0,25   | 0,11   | 0,15   | 0,06   |
| $R^2$                                       | 0,9877 | 0,9201 | 0,9877 | 0,9571 | 0,975  |
| <b>Pseudo-segundo orden</b>                 |        |        |        |        |        |
| $q_e$ (mg/g)                                | 21     | 51     | 21     | 12     | 64     |
| $k$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | 0,027  | 0,023  | 0,022  | 0,033  | 0,006  |
| $R^2$                                       | 0,9989 | 0,9764 | 0,9999 | 0,9951 | 0,9996 |

## Conclusiones y recomendaciones

La pirólisis se puede enfocar hacia la producción de líquidos con el fin de obtener productos de valor añadido. La pirólisis de biomasa procedente de la industria alimentaria da lugar a mayor cantidad de bio-aceite con alto contenido en ácidos grasos y compuestos fenólicos. En cuanto al bagazo de cerveza, su bio-aceite destaca por su contenido en un tipo de azúcar.

Por sus características físico-químicas, los residuos de las plantas de tratamiento de sólidos urbanos producen biocarbonizado como producto pirolítico mayoritario. Por otro lado, producen un porcentaje no desdeñable de bio-aceite con productos químicos de interés en su composición. En este sentido, su alta disponibilidad y bajo coste sitúan a los RSUs como un buen material de partida para ser utilizado en el proceso de pirólisis.

El biocarbonizado a partir de RSU presenta una superficie específica baja, por lo que para su aplicación como adsorbente requiere de una activación. La activación química presenta los mejores valores de capacidad de adsorción máxima superiores a la activación física, obteniéndose incluso 20% más de capacidad de adsorción frente a un carbón activo industrial usado como referencia.

El modelo cinético de adsorción que mejor se ajusta es el modelo de pseudo-segundo orden con valores de capacidad máxima de adsorción similares a los obtenidos experimentalmente.

Como trabajo futuro, se llevarán a cabo la separación, *refinado* de los productos líquidos y posibles aplicaciones de los carbonizados obtenidos, así como el análisis de Ciclo de Vida con vistas a proceder al escalado de los procesos.

## Agradecimientos

Programa RETOPROSOST-CM, “Producción y simbiosis industrial en la Comunidad de Madrid”, S2013/MAE-2907.

Programa RETOPROSOST2-CM, “Producción y simbiosis industrial en la Comunidad de Madrid”, P2018/EMT4459.

A la Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural (ReBiBiR-T) del Programa CYTED, organizadora del evento EIBB-2022.

## Referencias

- [1] D. Czajczyńska, L. Anguilano, H. Ghazal, R. Krzyżyńska, A.J. Reynolds, N. Spencer and H. Jouhara, “Potential of pyrolysis processes in the waste management sector”, *Thermal Science and Engineering Progress*, vol. 3, Sept. 2017, pp. 171-197, doi: 10.1016/j.tsep.2017.06.003.
- [2] P. Shrivastava, A. Kumar, P. Tekasakul, S. S. Lam, and A. Palamanit, “Comparative investigation of yield and quality of bio-oil and biochar from pyrolysis of woody and non-woody biomasses,” *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 4, Feb. 2021, doi: 10.3390/en14041092
- [3] B. Grycová, I. Koutník, A. Prysycz, “Pyrolysis process for the treatment of food waste”, *Bioresource Technology*, vol. 218, Oct. 2016, pp. 1203-1207, doi: 10.1016/j.biortech.2016.07.064
- [4] Y. S. Ho and G. McKay, “Pseudo-second order model for sorption processes,” 1999.
- [5] O. Awogbemi, D.V. Kallon and A.O. Owoputi, “Biofuel Generation from Potato Peel Waste: Current State and Prospects”, *Recycling*, vol. 7, Apr. 2022, 23. doi: 10.3390/recycling7020023
- [6] Naibaho J and Korzeniowska M, “The variability of physico-chemical properties of brewery spent grain from 8 different breweries”, *Heliyon*, vol. 26;7(3), March 2021, e06583. doi: 10.1016/j.heliyon.2021.e06583.
- [7] M. N. Islam, S. B. Ratul, A. Sharmin, K. S. Rahman, M. Ashaduzzaman, and G. M. N. Uddin, “Comparison of calorific values and ash content for different woody biomass components of six mangrove species of Bangladesh Sundarbans,” *Journal of the Indian Academy of Wood Science*, vol. 16, no. 2, pp. 110–117, Dec. 2019, doi: 10.1007/s13196-019-00246-9.
- [8] A. Adamovics, R. Platece, I. Gulbe, and S. Ivanovs, “The content of carbon and hydrogen in grass biomass and its influence on heating value,” in *Engineering for Rural Development*, 2018, vol. 17, pp. 1277–1281. doi: 10.22616/ERDev2018.17.N014.
- [9] O. Ławińska, A. Korombel, and M. Zajemska, “Pyrolysis-Based Municipal Solid Waste Management in Poland—SWOT Analysis,” *Energies (Basel)*, vol. 15, no. 2, Jan. 2022, doi: 10.3390/en15020510.
- [10] L. M. Terry et al., “Bio-oil production from pyrolysis of oil palm biomass and the upgrading technologies: A review,” *Carbon Resources Conversion*, vol. 4. KeAi Publishing Communications Ltd., pp. 239–250, Jan. 01, 2021. doi: 10.1016/j.crcon.2021.10.002.
- [11] B. R. Albuquerque, S. A. 8. Heleno, M. B. P. P. Oliveira, L. Barros, and I. C. F. R. Ferreira, “Phenolic compounds: Current industrial applications, limitations and future challenges,” *Food and Function*, vol. 12, no. 1. Royal Society of Chemistry, pp. 14–29, Jan. 07, 2021. doi: 10.1039/d0fo02324h.
- [12] L. D. M. S. Borel, A. M. Reis Filho, T. P. Xavier, T. S. Lira, and M. A. S. Barrozo, “An investigation on the pyrolysis of the main residue of the brewing industry,” *Biomass Bioenergy*, vol. 140, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.biombioe.2020.105698.
- [13] J. L. Zheng, Y. H. Zhu, M. Q. Zhu, G. T. Sun, and R. C. Sun, “Life-cycle assessment and techno-economic analysis of the utilization of bio-oil components for the production of three chemicals,” *Green Chemistry*, vol. 20, no. 14, pp. 3287–3301, 2018, doi: 10.1039/c8gc01181h.

# Integración energética de una biorefinería de *Jatropha curcas* para la producción de bioturbosina

## Energy integration of a *Jatropha curcas* biorefinery for the production of biojet fuel

Araceli Guadalupe Romero-Izquierdo<sup>1</sup>, Laura Daniela Hernández-Jaime<sup>2</sup>, Claudia Gutiérrez-Antonio<sup>3</sup>, Fernando Israel Gómez-Castro<sup>4</sup>, Salvador Hernández<sup>5</sup>

Romero-Izquierdo, A.G; Hernández-Jaime, L.D; Gutiérrez-Antonio, C; Gómez-Castro, F.I; Hernández, S. Integración energética de una biorefinería de *Jatropha curcas* para la producción de bioturbosina. *Tecnología en Marcha*. Vol. 36, número especial. Diciembre, 2023. Encuentro Iberoamericano en Biomasa y Bioenergía. Pág. 55-65.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v36i10.7011>

- 1 Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Campus Amazcala. México. Correo electrónico: [araceli.romero@uaq.mx](mailto:araceli.romero@uaq.mx)  
<https://orcid.org/0000-0003-1546-6033>
- 2 Departamento de Ciencias Ambientales, División de Ciencias de la Vida, Campus Irapuato-Salamanca, Universidad de Guanajuato. México. Correo electrónico: [ld.hernandezjaime@ugto.mx](mailto:ld.hernandezjaime@ugto.mx)  
<https://orcid.org/0009-0002-8381-9005>
- 3 Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma de Querétaro, Campus Amazcala. México. Correo electrónico: [claugtez@gmail.com](mailto:claugtez@gmail.com)  
<https://orcid.org/0000-0002-7557-2471>
- 4 Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. México. Correo electrónico: [fgomez@ugto.mx](mailto:fgomez@ugto.mx)  
<https://orcid.org/0000-0003-4906-063X>
- 5 Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. México. Correo electrónico: [hernasa@ugto.mx](mailto:hernasa@ugto.mx)  
<https://orcid.org/0000-0002-4598-3392>

## Palabras clave

Biorefinería; *Jatropha curcas*; integración energética; bioturbosina.

## Resumen

El desarrollo de procesos para la producción de combustible renovable de aviación coadyuva a la recuperación sostenible del sector de aviación; en tales procesos, la aplicación de estrategias de eficiencia energética puede mejorar su competitividad económica y ambiental. En este trabajo se presenta la integración energética en una biorefinería de *Jatropha curcas* (JC) para la producción de bioturbosina, como producto principal, mediante la metodología del punto de pliegue. La aplicación de la integración energética se basa en la construcción de dos rutas, definidas por los intercambios de material entre los procesos que las integran. En la ruta 1 (R1) se consideran 7 y 6 corrientes calientes y frías, respectivamente; mientras que para la ruta 2 (R2), 6 y 8 corrientes calientes y frías, respectivamente. Los resultados muestran que es posible ahorrar hasta 82,41 % y 74,89 % de servicios de calentamiento y enfriamiento para R1, mientras que hasta 71 % y 87,28 % de ahorro de servicios de calentamiento y enfriamiento para R2. Estos resultados suponen menor impacto ambiental, respecto al esquema sin integración, debido al menor consumo de servicios externos, lo cual podría mejorar significativamente la economía del proceso.

## Keywords

Biorefinery; *Jatropha curcas*; energy integration; biojet fuel.

## Abstract

The development of processes for renewable aviation fuel production boosts a sustainable recovery of the aviation sector; in such processes, the application of strategies of energy efficiency can improve its economic and environmental competitiveness. In this work is presented the energy integration of a *Jatropha curcas* (JC) biorefinery for the production of biojet fuel, as the main product, through the pinch point methodology. The energy integration application is based on the construction of two routes, defined by the material exchanges between the integrated processes. Route 1 (R1) considers 7 and 6 hot and cold streams, respectively; whilst in route 2 (R2), 6 and 8 hot and cold streams, respectively. The results show that it is possible to save 82,41 % and 74,89 % on heating and cooling utilities for R1, whilst up 71 % and 87,28 % of savings on heating and cooling utilities for R2. These savings represent less environmental impact, regarding the biorefinery scheme without integration, due to less consumption of external utilities; thereby, the economy of the process could improve significantly.

## Introducción

Debido a la pandemia causada por el virus SARS-CoV-2 en 2020, diversos sectores de la sociedad han sido severamente afectados, tales como el sector salud, transporte, energético, entre otros. Específicamente en términos de energía, tres implicaciones han surgido frente a esta emergencia sanitaria: 1) la seguridad energética es la piedra angular de la economía global; 2) la seguridad eléctrica y los sistemas de energía resilientes son imprescindibles; 3) las transiciones a energías limpias deben estar al centro de los planes de recuperación económica, ya que éstas han sido una fuente resiliente y en expansión durante este periodo crítico [1]. En este sentido, el sector transporte, cuya demanda de energía mundial es alrededor de 29 %, ha impulsado el uso de energías renovables como una estrategia resiliente para alzar su

recuperación sostenida [2]. Particularmente, el sector de aviación ha considerado el uso de bioturbosina, o combustible renovable de aviación, como la estrategia prioritaria para alcanzar a mediano y largo plazo sus planes de recuperación económica sostenible, así como de reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> para el 2050 [3].

Desde el punto de vista técnico, la producción de bioturbosina es factible a partir de una gran variedad de materias primas renovables (aceites vegetales, grasas animales, azúcares, almidones, biomasa lignocelulósica) mediante cinco rutas de producción certificadas por ASTM, y al menos dos en proceso de certificación [4]; estos procesos permiten la obtención de bioturbosina con las características fisicoquímicas apropiadas para ser usada en mezclas con turbosina de origen fósil (máximo 50 % v/v), debido a la ausencia de componentes aromáticos [5]. Desde 2011, en México, con la estrategia “Plan de vuelo” organizada por Aeropuertos y Servicios Auxiliares (ASA) diversos vuelos comerciales han utilizado turbosina renovable [4]. Sin embargo, desde el punto de vista económico, la producción de bioturbosina no es competitiva frente a su contraparte fósil. En este sentido, algunas estrategias han sido propuestas para alcanzar su viabilidad económica, en donde destacan la aplicación de herramientas de intensificación de procesos principalmente orientadas a la zona de purificación [5-11]; también se ha reportado el uso de esquemas de aprovechamiento integral de una o varias materias primas, los cuales se conocen como biorefinerías. Una biorefinería es un concepto de planta de procesamiento, similar a las refinerías de petróleo convencionales, que transforma biomasa. Dentro de estos esquemas se busca el aprovechamiento completo de la materia prima para diversificar los procesos y productos, a modo de obtener mayor rentabilidad económica. Pocas biorefinerías orientadas a la producción de bioturbosina como principal producto han sido propuestas [12-14]; no obstante, tales biorefinerías no son aún competitivas económicamente, siendo el alto costo de la materia prima y los altos requerimientos energéticos los principales factores que afectan su economía. Es por ello que en este trabajo se presenta la integración energética, a partir de la metodología de punto de pliegue [15], de un esquema de biorefinería para la obtención de bioturbosina como producto principal, mediante el aprovechamiento integral de *Jatropha curcas* (JC); JC es un cultivo energético de segunda generación con alto potencial productivo en México. El esquema de biorefinería ha sido previamente diseñado, modelado y simulado en Aspen Plus por Romero-Izquierdo y col. [16].

## Metodología

En esta sección se presenta la metodología utilizada para realizar la integración energética de la biorefinería de JC para la producción de bioturbosina y otros bioenergéticos, propuesta por Romero-Izquierdo y col. [16]. En la subsección 1. se describe la metodología de punto de pliegue para realizar la integración de energía, mediante el algoritmo de la tabla problema. En la subsección 2. se presenta el esquema de biorefinería, el cual está integrado por cuatro zonas de procesamiento; finalmente, en la subsección 3. se presenta la integración de energía entre las zonas de procesamiento de la biorefinería, aplicando el algoritmo de la tabla problema.

### Metodología del punto de pliegue

La metodología del punto de pliegue, a través del algoritmo de la tabla problema, permite analizar sistemáticamente las corrientes de un proceso, así como sus servicios auxiliares, mediante la aplicación de la primera y segunda ley de la termodinámica. Esta herramienta predice los requerimientos mínimos de energía externa, así como el número de unidades de intercambio de calor [17,18]; su aplicación se desarrolla a través del algoritmo de la tabla problema, el cual se describe a continuación [19]:

- a. Entrada de datos y definición del  $\Delta T_{min}$ .

- b. Ajuste de temperaturas.
- c. Determinación de los intervalos de temperatura.
- d. Estimación del balance de calor por intervalo.
- e. Construcción de la cascada de calor.
- f. Construcción del diagrama de red.

Para este estudio se considera  $\Delta T_{min}$  como 10 °C, tomando en consideración las siguientes reglas: 1) sin calentamiento externo abajo del pliegue, 2) sin enfriamiento externo arriba del pliegue, 3) sin transferencia de calor a través del pliegue. Es importante señalar que las corrientes de proceso a integrar deben ser definidas como corrientes frías (deben pasar a un nivel mayor de temperatura) o calientes (deben pasar a un nivel menor de temperatura) en la entrada de datos.

### Descripción del esquema de biorefinación

De acuerdo con Romero-Izquierdo y col. [16] fueron procesados 1 016,42 ton/h del fruto de JC dentro del esquema de biorefinación; este esquema está integrado por cuatro zonas de procesamiento: Z1- procesamiento de la cáscara externa e interna, Z2- extracción del aceite vegetal, Z3- digestión anaerobia de la torta residual, y Z4- procesamiento del aceite de JC, las cuales se esquematizan en la Figura 1. En la Z1 se incluyen la pirólisis rápida de la cáscara externa, gasificación y DA-AHCF (ácido diluido, hidrólisis ácida y co-fermentación) para la cáscara interna, así como alcohol a combustible de aviación (ATJ, alcohol to jet) para la producción de bioturbosina, cuya materia prima es el 70 % peso del etanol producido en DA-AHCF. Por su parte, la Z2 abarca el prensado mecánico de las semillas de JC para la obtención del aceite vegetal y torta residual. En seguida, la Z3 incluye el procesamiento de la torta residual mediante digestión anaerobia; de este proceso se obtiene biogás, el cual se transforma en energía eléctrica mediante el uso de una turbina. Finalmente, la Z4 involucra los procesos de hidrotratamiento y transesterificación del aceite vegetal, alimentando el 70 % peso del aceite obtenido de la Z2 al hidrotratamiento, y el 30 % restante a la producción de biodiésel. Es importante mencionar que, en el caso de la gasificación, el hidrógeno obtenido se alimenta al proceso de hidrotratamiento como reactivo. Asimismo, en lo que se refiere a la pirólisis, tres productos con alto valor energético son obtenidos: bio-aceite, bio-carbón y biogases; siendo este último utilizado como corriente de calor residual. Es importante mencionar que este esquema de biorefinería, así como su integración energética han sido modelados y simulados en Aspen Plus V.10.0, usando NRTL, Peng-Robinson, BK10 y UNIQUAC como modelos termodinámicos; el detalle de la simulación puede encontrarse en [16].

De acuerdo con los resultados de simulación reportados para este esquema de biorefinación, la producción de bioturbosina es 33,17 % de la demanda requerida en los 60 aeropuertos con mayor consumo en México, considerando una mezcla 50 % v/v con turbosina fósil, de acuerdo con datos de 2021 [20]. El consumo de vapor para satisfacer los requerimientos de energía del esquema representa el 94,5 % del costo total de servicios externos de calentamiento, enfriamiento y electricidad. Asimismo, el 90 % de la electricidad requerida en esta biorefinería es generada in situ, mediante el acondicionamiento de las corrientes de proceso (ajuste de presión) y la conversión de biogás en electricidad. En este sentido, la aplicación de estrategias que permitan disminuir los requerimientos de vapor de calentamiento dentro de este esquema de aprovechamiento integral, tal como la metodología de punto de pliegue, podría mejorar su competitividad económica.

## Integración energética de la biorefinería de JC

La integración de energía de la biorefinería de JC se lleva a cabo considerando los intercambios de materia entre los procesos incluidos, por lo que dos rutas de integración son analizadas: R1) Procesos de gasificación, prensado mecánico, transesterificación, DA-AHCF y pirólisis; R2) Procesos de ATJ, hidrotratamiento y digestión anaerobia. En los Cuadros 1 y 2 se presentan las corrientes de proceso de las dos rutas de integración, indicando su nivel de temperatura, tipo de corriente y contenido de energía. Es importante notar que, en el caso de la R1, el EX-12 considerado en la gasificación también incluye a los productos de pirólisis, por lo que de este proceso no hay corrientes de intercambio.

Por su parte, para la R2, la digestión anaerobia no posee corrientes de intercambio a considerar dentro de la integración, debido al bajo contenido energético de sus corrientes antes de la transformación del biogás en electricidad.

Los datos presentados en los cuadros 1 y 2 son extraídos de los resultados de simulación de este esquema, y son el primer paso del algoritmo de la tabla problema; para la R1 se tienen 7 corrientes calientes y 6 corrientes frías, mientras que para la R2 se tienen 6 y 8 corrientes calientes y frías, respectivamente.

En lo que se refiere al ajuste de temperaturas, éste se realiza restando el  $\Delta T_{min}$  a las corrientes calientes tanto de entrada como de salida, conservando los valores de las corrientes frías, tal como aparecen en los cuadros 1 y 2.

**Cuadro 1.** Corrientes de proceso, R1.

| Prensado Mecánico   |    |      |                |              |                 |                |
|---------------------|----|------|----------------|--------------|-----------------|----------------|
| Equipo              | ID | Tipo | T inicial (°C) | T final (°C) | $\Delta T$ (°C) | $mC_p$ (kW/°C) |
| EX-10               | C1 | F    | 25,00          | 100,00       | 75,00           | 145,22         |
| Transesterificación |    |      |                |              |                 |                |
| Cond-REC-ET-1       | H1 | C    | 78,56          | 77,88        | 0,69            | 39 471,71      |
| Reb-REC-ET-1        | C2 | F    | 113,42         | 114,88       | 1,46            | 26 784,82      |
| Cond-REC-ET-2       | H2 | C    | 87,72          | 77,96        | 9,77            | 58,34          |
| Reb-REC-ET-2        | C3 | F    | 100,83         | 168,99       | 68,16           | 108,92         |
| Reb-REC-GLYC        | C4 | F    | 139,94         | 281,61       | 141,67          | 1 397,82       |
| DA-AHCF             |    |      |                |              |                 |                |
| EX-3                | C5 | F    | 68,08          | 210,00       | 141,92          | 12 420,39      |
| EX-4                | H3 | C    | 210,00         | 40,00        | 170,00          | 10 758,57      |
| Cond-Rectific       | H4 | C    | 77,01          | 44,61        | 32,41           | 3 902,90       |
| Cond-Recupera       | H5 | C    | 85,46          | 29,88        | 55,58           | 478,58         |
| Reb-Recupera        | C6 | F    | 34,00          | 115,10       | 82,30           | 419,68         |
| Gasificación        |    |      |                |              |                 |                |
| EX-1                | H6 | C    | 558,40         | 30,00        | 528,40          | 142,52         |
| EX-2                | H7 | C    | 676,86         | 40,00        | 636,86          | 126,04         |

Notas: Para ID: C=corriente fría, H=corriente caliente; Para Tipo: F= corriente fría, C= corriente caliente.  
 $\Delta T$ = diferencia de temperatura, Temperatura final (T final) – Temperatura inicial (T inicial);  $mC_p$ = producto entre la masa de la corriente y su capacidad calorífica

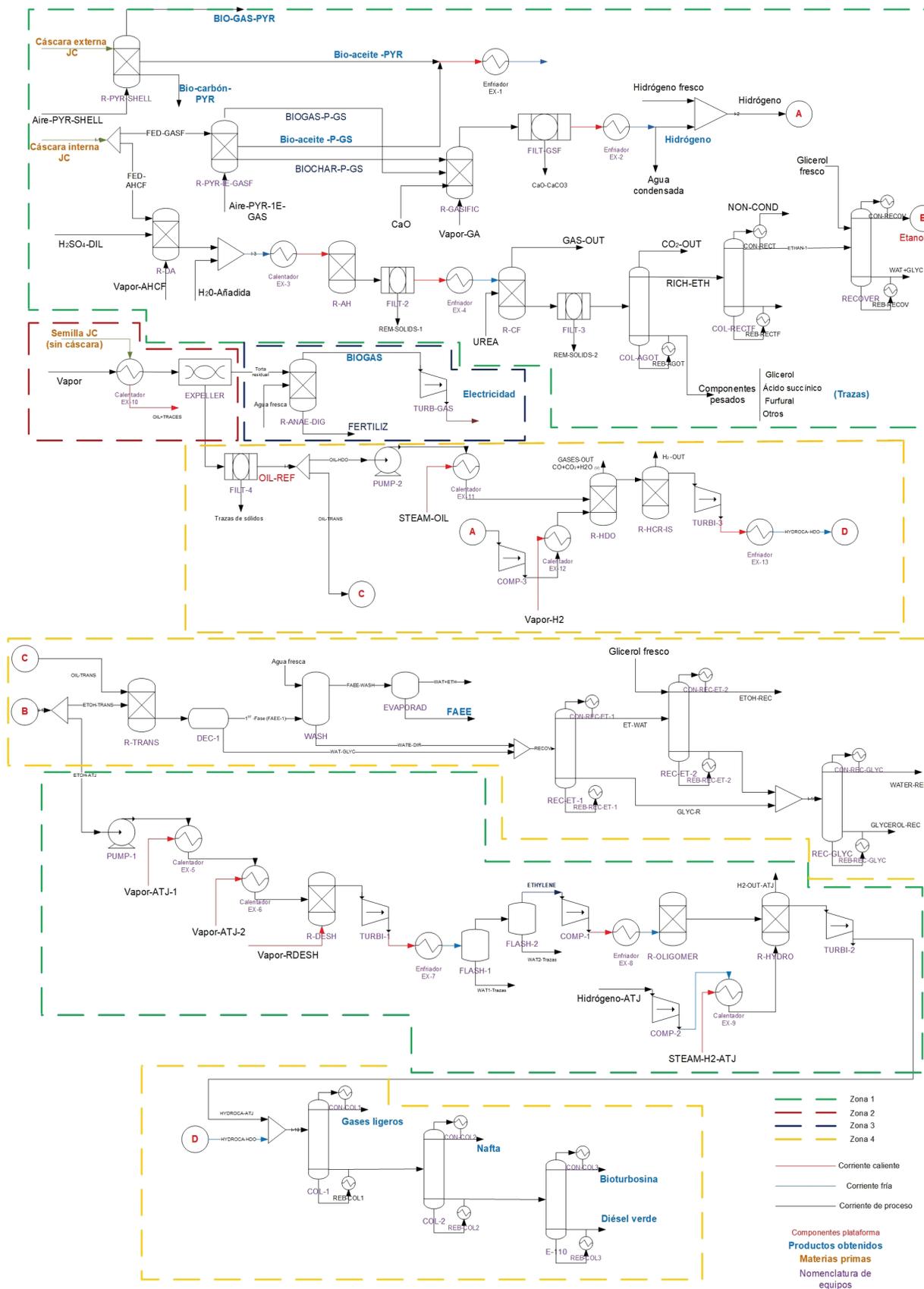


Figura 1. Diagrama de flujo de la biorefinería de JC. Extraído y modificado de [16,19].

Con estas temperaturas ajustadas se realiza la definición de intervalos, en donde se ordenan las temperaturas de las corrientes desde la más caliente hasta la más fría. Cada intervalo formado posee una temperatura de entrada y de salida, así como un valor energético. El valor de energía de cada intervalo se define como un exceso o déficit de calor, realizando un balance de energía entre las corrientes que integran el intervalo.

Una vez obtenido el balance de calor se construye la cascada de calor, a través de la cual se determina la mínima cantidad de servicios auxiliares de enfriamiento y calentamiento requeridos por el sistema. La cascada de calor funciona como una máquina térmica ideal (sin pérdidas al ambiente), en donde sus etapas son definidas por los intervalos estimados previamente. En el punto donde la transferencia de calor es cero se definen las temperaturas de pliegue (una caliente y una fría), las cuales corresponden a las temperaturas de mínimo acercamiento entre las corrientes frías y calientes.

**Cuadro 2.** Corrientes de proceso, R2.

| ATJ              |    |      |                |              |                 |                |
|------------------|----|------|----------------|--------------|-----------------|----------------|
| Equipo           | ID | Tipo | T inicial (°C) | T final (°C) | $\Delta T$ (°C) | $mC_p$ (kW/°C) |
| EX-5             | C1 | F    | 33,76          | 350,00       | 316,24          | 61,42          |
| EX-6             | C2 | F    | 273,61         | 450,00       | 176,39          | 58,19          |
| EX-7             | H1 | C    | 257,55         | 84,00        | 173,55          | 202,29         |
| EX-8             | H2 | C    | 351,74         | 120,00       | 231,74          | 17,95          |
| EX-9             | C7 | F    | -228,27        | 100,00       | 328,27          | 11,09          |
| Hidrotratamiento |    |      |                |              |                 |                |
| EX-11            | C6 | F    | 80,28          | 320,00       | 239,72          | 63,45          |
| EX-12            | C8 | F    | 38,51          | 320,00       | 281,49          | 62,08          |
| EX-13            | H6 | C    | 409,58         | 80,00        | 329,58          | 80,38          |
| Cond - COL--1    | H3 | C    | -2,12          | -5,49        | 3,38            | 544,18         |
| Reb - COL-1      | C3 | F    | 95,08          | 126,01       | 30,94           | 157,03         |
| Cond - COL-2     | H4 | C    | 73,25          | 55,60        | 17,64           | 184,57         |
| Reb - COL-2      | C4 | F    | 175,61         | 205,72       | 30,11           | 254,76         |
| Cond - COL-3     | H5 | C    | 219,23         | 163,76       | 55,47           | 132,56         |
| Reb - COL-3      | C5 | F    | 364,82         | 372,34       | 7,52            | 1 456,77       |

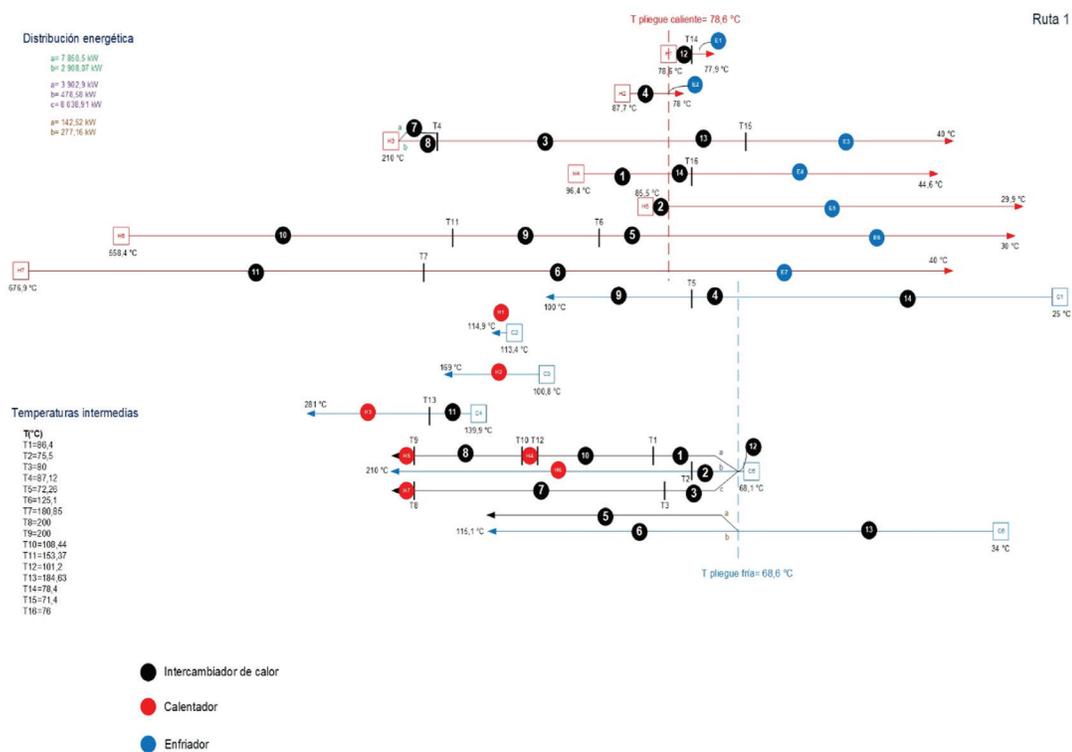
*Notas: Para ID: C=corriente fría, H=corriente caliente; Para Tipo: F= corriente fría, C= corriente caliente  
 $\Delta T$ = diferencia de temperatura, Temperatura final (T final) – Temperatura inicial (T inicial);  $mC_p$ = producto entre la masa de la corriente y su capacidad calorífica*

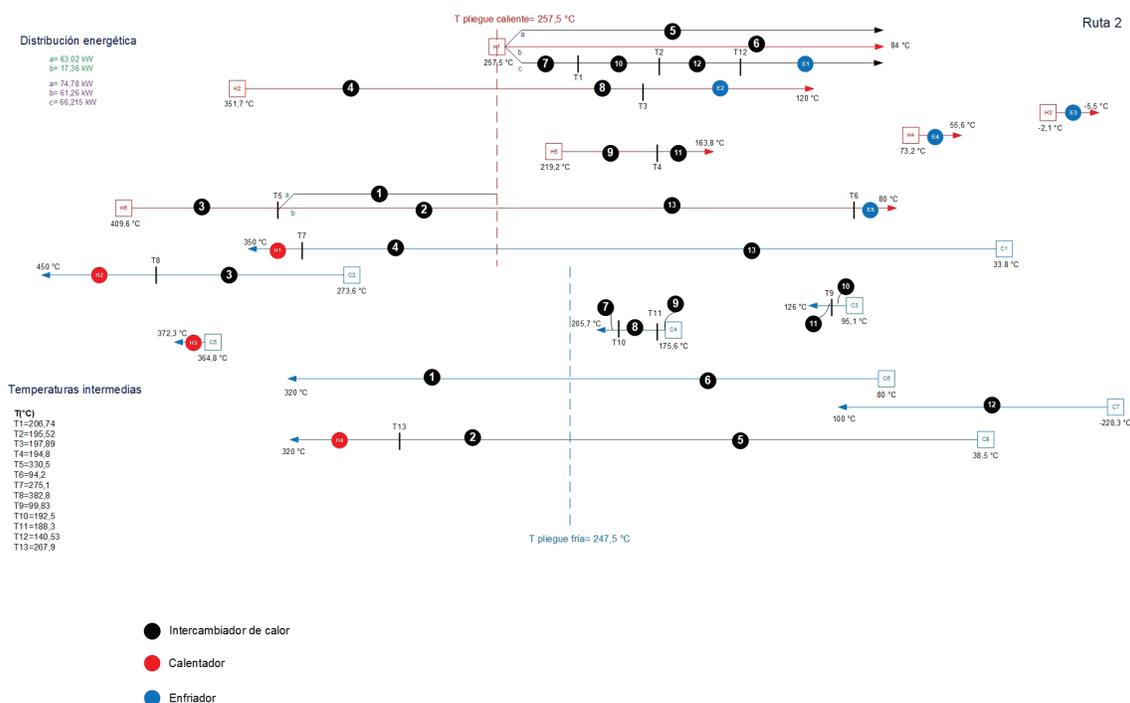
Para la R1, las temperaturas de pliegue son 78,6 °C y 68,6 °C, para las corrientes calientes y frías, respectivamente; mientras que para la R2 son 257,5 °C y 247,5 °C para las corrientes calientes y frías, respectivamente. Asimismo, a partir de la cascada de calor es posible estimar los mínimos requerimientos de energía de calentamiento y enfriamiento para cada red. Han sido estimados 394,36 MW y 515,24 MW de servicios de calentamiento y enfriamiento, respectivamente para la R1; mientras que para la R2 se requieren 22,67 MW y 11,38 MW de servicios de calentamiento y enfriamiento externo, respectivamente.

A partir del valor de las temperaturas de pliegue se diseña la red de intercambio de calor, tanto para abajo como para arriba de este punto, siguiendo las reglas descritas en la subsección 1. Las redes de intercambio construidas se presentan en la siguiente sección, así como los ahorros energéticos conseguidos, respecto al proceso sin integración.

## Resultados

En esta sección se presentan los principales resultados obtenidos de la aplicación de la metodología del punto de pliegue en el esquema de biorefinería de JC. Las redes de integración de energía diseñadas se presentan en las Figuras 2 y 3, para R1 y R2, respectivamente; ambas cumplen los requerimientos externos de calentamiento y enfriamiento, previamente estimados en su respectiva cascada de calor. Como se puede observar de la Figura 2, para la R1 se tienen 27 equipos de transferencia de calor, de los cuales 7 corresponden a enfriadores, 7 calentadores y 13 son intercambiadores de calor entre corrientes de proceso. Por su parte, para la R2 de la Figura 4 se observan 20 equipos de transferencia de calor siendo 4 enfriadores, 5 calentadores y 11 intercambiadores entre corrientes de proceso. Es importante notar que ningún intercambio se lleva a cabo a través de las temperaturas de pliegue; asimismo, sólo se tienen calentadores por encima del pliegue y enfriadores por debajo del pliegue.





**Figura 3.** Red de intercambio de calor, R2.

Por otro lado, respecto a los ahorros energéticos estimados al aplicar la metodología de punto de pliegue, en el cuadro 3 se presentan los requerimientos externos de calentamiento y enfriamiento tanto para la biorefinería de JC sin integración, como los estimados en para cada ruta integrada. Es importante mencionar que la energía de las corrientes de proceso se refiere a la energía de calentamiento y enfriamiento del esquema sin integración, considerando los procesos involucrados en cada ruta analizada.

**Cuadro 3.** Estimación del ahorro energético alcanzado para las R1 y R2.

| R1                           |               |              |
|------------------------------|---------------|--------------|
|                              | Calentamiento | Enfriamiento |
| Q corrientes de proceso (kW) | 2 241,51      | 2 052,22     |
| Q servicios externos (kW)    | 394,36        | 515,24       |
| Ahorro                       | 82,41 %       | 74,89 %      |
| R2                           |               |              |
| Q corrientes de proceso (kW) | 78,19         | 89,48        |
| Q servicios externos (kW)    | 22,67         | 11,38        |
| Ahorro                       | 71 %          | 87,28 %      |

Como se puede observar del cuadro 3, en el caso de la R1 se puede alcanzar hasta 82,41 % de ahorro en servicios de calentamiento y 74,89 % en los servicios de enfriamiento; mientras que para la R2 se puede tener hasta 71 % y 87,28 % de ahorro en los servicios externos de calentamiento y enfriamiento, respectivamente. Estos ahorros de energía reducen el impacto ambiental de este esquema de aprovechamiento integral, al generar menor cantidad de emisiones de CO<sub>2</sub> por el menor consumo de vapor de calentamiento y reducen además su huella hídrica, al usar menor cantidad de agua de enfriamiento; además podrían suponer una mejora importante en la economía del proceso. Sin embargo, es importante notar que la

cantidad de equipos de intercambio de calor supera casi al doble los equipos originalmente colocados en el esquema de biorefinación, lo cual podría suponer incrementos en los costos de capital asociados con los equipos de proceso y su mantenimiento. Se requiere un estudio adicional en términos económicos en donde se verifique la reducción de costos de operación debido a los consumos significativos en servicios externos, analizando el aumento en los costos de equipos. El estudio ambiental y económico se presentarán en un posterior trabajo. Finalmente, es importante señalar que los ahorros energéticos alcanzados en la biorefinería al realizar la integración energética deben ser comparados con respecto al esquema de biorefinería sin integración, a modo de visualizar el alcance de esta metodología en términos de la eficiencia energética. Estos resultados no podrían ser contrastados con otros esquemas de biorefinería para el procesamiento de JC, ya que deberían de considerar el mismo nivel de diversificación tanto de procesos como de productos obtenidos para realizar una comparación energética justa.

## Conclusiones

En este trabajo se ha presentado la integración energética en una biorefinería de JC para la producción de combustible de aviación renovable como producto principal. La integración de energía se ha llevado a cabo mediante la metodología del punto de pliegue a través del algoritmo de la tabla problema. La aplicación de la integración energética dentro del esquema de biorefinación se ha basado en la construcción de dos rutas, definidas por los intercambios de material entre los procesos que las integran; considerando para la R1, 7 y 6 corrientes calientes y frías, respectivamente, mientras que, para la R2, 6 y 8, corrientes calientes y frías, respectivamente. De acuerdo con los resultados, es posible ahorrar hasta 82,41 % y 74,89 % de servicios de calentamiento para R1 y R2, respectivamente; mientras que se puede alcanzar hasta 71 % y 87,28 % de ahorro de servicios de enfriamiento para la R1 y R2, respectivamente. Estos ahorros suponen un menor impacto ambiental, respecto al esquema sin integración, debido al menor consumo de servicios externos, lo cual podría además mejorar significativamente la economía del proceso. No obstante, resulta necesario realizar un análisis económico detallado para comprobar la influencia del aumento en el número de equipos de intercambio, respecto al esquema original.

## Agradecimientos

Se agradece a CONACyT por el apoyo brindado al proyecto postdoctoral de A.G. Romero-Izquierdo (No. proyecto 869445). Asimismo, se agradece a la Universidad Autónoma de Querétaro y a la Universidad de Guanajuato por el apoyo brindado para la realización de este proyecto.

Y a la Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural (ReBiBiR-T) del Programa CYTED, organizadora del evento EIBB-2022.

## Referencias

- [1] IEA, "IEA – COVID-19 Topics," International Energy Agency, 2021. [Online]. Available: <https://www.iea.org/topics/covid-19>. [Accessed: 01-Sep-2022].
- [2] I. E. A. IEA, "World Energy Outlook 2020 – Analysis - IEA," 2020. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2020#executive-summary>. [Accessed: 24-Jun-2021].
- [3] International Air Transport Association (IATA), "IATA - Post-COVID-19 Green Recovery Must Embrace Sustainable Aviation Fuels," 2021. [Online]. Available: <https://www.iata.org/en/pressroom/pr/2020-07-09-01/>. [Accessed: 08-Jun-2021].

- [4] C. Gutiérrez-Antonio, A. G. Romero-Izquierdo, F. I. Gómez-Castro, and S. Hernández, *Production Processes of Renewable Aviation Fuel*. Elsevier, 2021.
- [5] C. Gutiérrez-Antonio, A. G. Romero-Izquierdo, F. Israel Gómez-Castro, and S. Hernández, "Energy Integration of a Hydrotreatment Process for Sustainable Biojet Fuel Production," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 29, pp. 8165–8175, 2016.
- [6] C. Gutiérrez-Antonio, A. G. Romero-Izquierdo, F. Israel Gómez-Castro, and S. Hernández, "Energy Integration of a Hydrotreatment Process for Sustainable Biojet Fuel Production," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 29, pp. 8165–8175, Jul. 2016.
- [7] A. G. Romero-Izquierdo, C. Gutiérrez-Antonio, F. I. Gómez-Castro, and S. Hernández, "Energy Integration and Optimization of the Separation Section in a Hydrotreating Process for the Production of Biojet Fuel," in *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. 40, Elsevier B.V., 2017, pp. 661–666.
- [8] C. Gutiérrez-Antonio, M. L. Soria Ornelas, F. I. Gómez-Castro, and S. Hernández, "Intensification of the hydrotreating process to produce renewable aviation fuel through reactive distillation," *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 124, pp. 122–130, 2018.
- [9] C. Gutiérrez-Antonio, A. Gómez-De la Cruz, A. G. Romero-Izquierdo, F. I. Gómez-Castro, and S. Hernández, "Modeling, simulation and intensification of hydroprocessing of micro-algae oil to produce renewable aviation fuel," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 20, no. 7, pp. 1589–1598, 2018.
- [10] A. L. Moreno-Gómez, C. Gutiérrez-Antonio, F. I. Gómez-Castro, and S. Hernández, "Modelling, simulation and intensification of the hydroprocessing of chicken fat to produce renewable aviation fuel," *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 159, p. 108250, 2021.
- [11] A. G. Romero-Izquierdo, F. I. Gómez-Castro, C. Gutiérrez-Antonio, S. Hernández, and M. Errico, "Intensification of the alcohol-to-jet process to produce renewable aviation fuel," *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 160, p. 108270, 2021.
- [12] W. C. Wang, "Techno-economic analysis of a bio-refinery process for producing Hydro-processed Renewable Jet fuel from *Jatropha*," *Renew. Energy*, vol. 95, pp. 63–73, Sep. 2016.
- [13] P. Tongpun, W.-C. Wang, and P. Srinophakun, "Techno-economic analysis of renewable aviation fuel production: From farming to refinery processes," *J. Clean. Prod.*, vol. 226, pp. 6–17, 2019.
- [14] A. G. Romero-Izquierdo, F. I. Gómez-Castro, C. Gutiérrez-Antonio, S. Hernández, and M. Errico, "Modelling and simulation of a multiple feedstock integrated biorefinery for the production of aviation biofuel and other biofuels," in *31st European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, vol. 50, M. Türkay and R. Gani, Eds. Elsevier, 2021, pp. 1885–1890.
- [15] N. H. Florin and A. T. Harris, "Hydrogen production from biomass coupled with carbon dioxide capture: The implications of thermodynamic equilibrium," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 17, pp. 4119–4134, 2007.
- [16] A. G. Romero-Izquierdo, C. Gutiérrez-Antonio, F. I. Gómez-Castro, and S. Hernández, "Synthesis and intensification of a biorefinery to produce renewable aviation fuel, biofuels, bioenergy and chemical products from *Jatropha Curcas* fruit," *IET Renew. Power Gener.*, vol. n/a, no. n/a, 2022.
- [17] A. K. Kralj, "Heat integration between two biodiesel processes using a simple method," *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 3, pp. 1972–1979, May 2008.
- [18] C. Gutiérrez-Antonio, A. G. Romero-Izquierdo, F. I. Gómez-Castro, and S. Hernández, *Production Processes of Renewable Aviation Fuel*, vol. 1. Elsevier, 2021.
- [19] A. G. Romero-Izquierdo, "Diseño, modelado y simulación de un esquema de biorefinería para el aprovechamiento integral de mezclas de materias primas renovables," *Univ. Guanajuato*, vol. PhD Thesis, 2020.
- [20] SIE, "Demanda interna de turbosina por estado 2014-2032," SENER, 2022. [Online]. Available: [https://sie.energia.gob.mx/movil.do?action=cuadro&cveca=DIPS\\_PP\\_C54\\_E](https://sie.energia.gob.mx/movil.do?action=cuadro&cveca=DIPS_PP_C54_E). [Accessed: 05-May-2022].

# Estudio de la exotermicidad y el balance de agua de la carbonización hidrotérmica de poda de césped fresco

## Studying the exothermicity and water balance of fresh garden pruning hydrothermal carbonization

Silvia Román-Suero<sup>1</sup>, Beatriz Ledesma-Cano<sup>2</sup>

---

Román-Suero, S; Ledesma-Cano, B. Estudio de la exotermicidad y el balance de agua de la carbonización hidrotérmica de poda de césped fresco. *Tecnología en Marcha*. Vol. 36, número especial. Diciembre, 2023. Encuentro Iberoamericano en Biomasa y Bioenergía. Pág. 66-72.

 <https://doi.org/10.18845/tm.v36i10.7012>

1 Departamento de Física Aplicada, Universidad de Extremadura, Badajoz, España. Correo electrónico: [sroman@unex.es](mailto:sroman@unex.es)  
<https://orcid.org/0000-0001-8851-2710>

2 Departamento de Física Aplicada, Universidad de Extremadura, Badajoz, España. Correo electrónico: [beatrizlc@unex.es](mailto:beatrizlc@unex.es)  
<https://orcid.org/0000-0001-8070-1154>

## Palabras clave

Carbonización hidrotérmica; recuperación de energía; ahorro de agua; residuos verdes.

## Resumen

Este estudio ha explorado la viabilidad de realizar la hidrocarbonización de un residuo biomásico ampliamente presente en áreas urbanas, como es el caso del césped obtenido directamente de las labores de poda. Se ha considerado la utilización del material en su estado natural, con la totalidad de su contenido de humedad. De manera específica, se ha buscado aprovechar el agua inherente al material como medio para llevar a cabo la carbonización hidrotérmica. La investigación, realizada en un autoclave para hidrocarbonización (200-220 °C), permitió estudiar cómo la carga inicial (18-54 g) afecta al poder calorífico del hidrocarbonizado, que por su parte posee propiedades cercanas a las de los materiales carbonosos obtenidos mediante biomásas lignocelulósicas clásicas (el poder calorífico, en torno a 20-22 MJ/kg, supuso un aumento de 200% respecto al césped inicial) y el proceso fue más reactivo a mayor temperatura. El seguimiento de la presión y la temperatura durante el proceso permitieron además identificar etapas de exotermicidad durante la hidrocarbonización, encontrando aumentos de temperatura en torno a 20 °C (más acentuado a mayor temperatura). Asimismo, se verificó que aumentar el tiempo de enfriamiento promueve las reacciones de recombinación secundarias entre las moléculas de degradación del líquido, aumentando la fase sólida obtenida. Por tanto, aplicar el proceso de carbonización hidrotérmica a residuos como la poda de césped da lugar a la obtención de materiales carbonosos que rondan valores de poderes caloríficos entre 24-26 MJ/Kg que compiten con biocombustibles tipo briqueta obtenidos a partir de otras biomásas por estos mismos procesos. Además, los hidrocarbonizados obtenidos pueden emplearse como enmienda en suelos o como precursores en carbón activado.

## Keywords

Hydrothermal carbonization; energy recovery; water balance; green waste.

## Abstract

This study has investigated the possibility of hydrocarbonizing a biomass residue abundant in urban areas, such as grass directly obtained from pruning, with all its moisture content. The aim is to capitalize precisely on the inherent water in the material as a medium for hydrothermal carbonization. We investigated the possibility of carbonizing the biomass on an autoclave system usually used to perform HTC (Parr, 1,8 L) and follow the degradation of the material on its own water, that was at the end collected and analyzed, with the solid residue (hydrochar). At the same time, we tried to follow the temperature and by comparing target and real temperature (subtracting the effect of thermal inertia) and explored the participation of degradation through exothermal reactions. After each run (performed under two temperatures: 200 and 220 °C, and different mass loads ranging 18-100 g) we measured the heating value of the hydrochar and density, pH, and conductivity of produced water. It was found that degradation reactions are effectivity enhanced at higher temperature, giving yield on a greater solid yield and heating value. Water phase production was improved with mass load, and, if cooling time was enlarged, it decreased at expenses of increasing final solid mass, clearly pointing to recombination reactions where water is consumed. Temperature profiles during heating and isothermal regime reached peaks that in all cases surpassed by up to 20 °C the target thermal conditions, and this behavior was also noticed in the system pressure. Therefore, applying the hydrothermal carbonization process to residues such as grass pruning leads to the obtaining of carbonaceous

materials that are around calorific value values between 24-26 MJ/Kg that compete with briquette-type biofuels obtained from other biomass by these same processes. In addition, the hydrochars obtained can be used as a soil amendment or as precursors in activated carbon.

## Introducción

Hace algo más de una década, varios investigadores pusieron su atención en una forma de procesamiento de biomasa que, si bien había sido ya descrita en el año 1913 (y costó el premio Nobel al Dr. Bergius), había caído en el olvido posteriormente. La técnica, la hidrocarbonización o carbonización hidrotérmica (HTC, del inglés, Hydrothermal Carbonization) proponía usar agua y condiciones suaves de presión y temperatura para transformar materiales de base orgánica en carbón. Tras resurgir la técnica en el siglo XXI, investigadores de todos los países han mirado hacia esta opción de procesado como una alternativa más sostenible para dar salida a residuos biomásicos [1-4].

A lo largo del aumento incesante de publicaciones en torno a la HTC, proliferan también en el mundo entero las plantas de HTC que a diferentes escalas hacen frente a residuos biomásicos; en México, la reciente implantación de una planta de HTC de lodos de depuradora en la capital del país es un ejemplo significativo.

Existen diversas investigaciones centradas en la producción de materiales carbonosos (hidrocarbonizados, HC) aptos como combustibles, dopados con metales para ser empleados como adsorbente, o enriquecidos para emplearse como enmienda en suelos [5-7]. Asimismo, se han investigado los procesos que implican formación adicional (más allá de la propia degradación del sólido biomásico inicial) de carbón a partir de la recombinación de las moléculas de degradación que migran a la fase líquida (formación de hidrocarbonizado secundario), y las reacciones en cascada que tienen lugar en el sistema, incluida su cinética.

Más recientemente, las autoras han encontrado en el seguimiento de la fase líquida un interés especial por su composición, que puede aportar moléculas de elevado interés comercial, y también en particular, porque su reutilización en ciclos de HTC ha mostrado no mermar la calidad final del hidrocarbonizado [8]. Asimismo, el empleo de biomásas “tal cual son producidas”, sin secado previo, ha despertado el interés del grupo, por su mayor aplicabilidad industrial.

En este trabajo, se ha estudiado la posibilidad de hidrocarbonizar una biomasa rica en agua, sin aporte extra, usando la que ésta misma biomasa pierde durante las etapas finales de calentamiento. El hecho de no utilizar agua para realizar el proceso de hidrocarbonización lo hace más sostenible, y lo que va más allá, se logró obtener agua al final de éste.

Asumiendo que las primeras etapas de deshidratación son endotérmicas, se siguieron las variables presión y temperatura a lo largo del proceso, para tratar de identificar los tramos en los que el sistema despidió calor a los alrededores, asociando posteriormente los equilibrios de descomposición de etapas posteriores. Asimismo, la cuantificación y caracterización de las fases sólida y líquida permitieron encontrar mecanismos de degradación. Por todo, el trabajo se centra en el ahorro del agua que puede alcanzarse ya que, de la propia biomasa, con un 80% de humedad, se extrae casi por completo bajo un fuerte calentamiento en forma de solución líquida ácida. Así, se estudian los cambios en la distribución de productos y las propiedades del hidrocarbonizado obtenido.

## Materiales y métodos

### Material de partida

El césped fue recogido de jardines públicos de la ciudad de Badajoz durante el mes de octubre de 2022, al inicio de la mañana, en trozos heterogéneos que simulan la poda que haría una segadora, entre 3-10 cm de largo. Tal y como fueron recogidos, se alimentaron directamente sin ningún tipo de acondicionamiento al reactor de hidrocarbonización.

## 2.2. Procesos de hidrocarbonización

Los procesos de HTC fueron realizados en un autoclave (1,8 L de capacidad, modelo Parr 4848) provisto de un controlador que permite la programación de experiencias y calentamiento autónomo, y sensores de presión y temperatura. El programa de computación del equipo permite monitorizar en todo momento estas propiedades.

Se diseñaron las experiencias empleando en primer lugar una muestra control (0,1 L de agua, cantidad máxima que podría obtenerse de la biomasa, de acuerdo con experiencias preliminares), encaminadas al seguimiento de la posible inercia térmica del propio sistema. Seguidamente, se programaron experiencias con diferentes cargas de biomasa: 18, 36 y 54 g, para las temperaturas 200 y 220 °C; en ellas se mantuvo constante el tiempo de calentamiento (45min) y durante el proceso isotérmico (45 min).

**Cuadro 1.** Condiciones de experimentación.

| Temperatura, °C | m <sub>0</sub> biomasa, g | agua, L | tiempo, min                              |
|-----------------|---------------------------|---------|--|
| 200             | 0                         | 0,1     | 45 calentamiento + 45 proceso isotérmico |
| 220             | 0                         | 0,1     | 45 calentamiento + 45 proceso isotérmico |
| 200             | 18                        | 0       | 45 calentamiento + 45 proceso isotérmico |
|                 | 36                        | 0       |  |
|                 | 54                        | 0       |  |
| 220             | 18                        | 0       | 45 calentamiento + 45 proceso isotérmico |
|                 | 36                        | 0       |  |
|                 | 54                        | 0       |  |

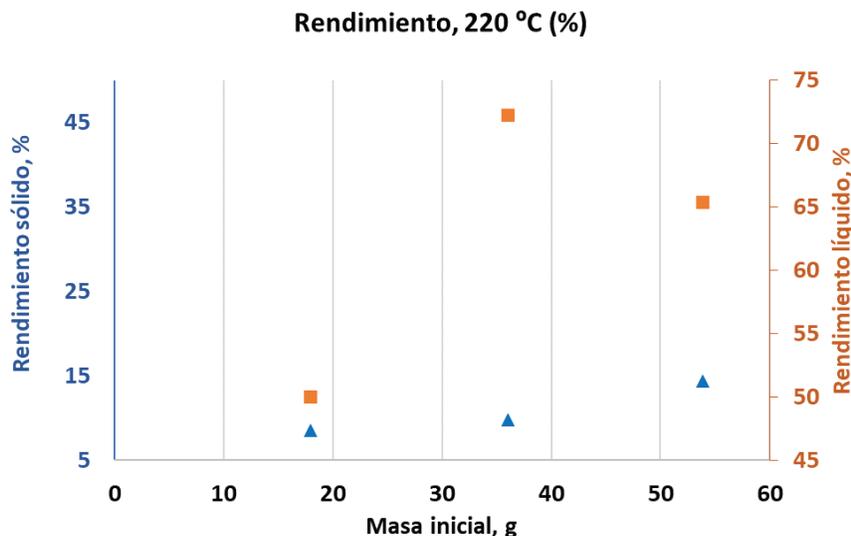
### Caracterización de las fases

Una vez finalizado el proceso, se abrió la camisa calefactora y se enfrió el sistema a temperatura ambiente. Con papel de filtro se separaron las fases. La fase líquida fue pesada y analizada en cuanto a su densidad, pH y conductividad, mientras que la fase sólida también se pesó y se introdujo en una estufa para eliminar su humedad. Tras 12 horas en la estufa a 105 °C, se realizó una nueva pesada de la fase sólida para cuantificar el peso del hidrocarbonizado seco. Este HC fue caracterizado respecto a su análisis elemental y su poder calorífico. Para ponderar la fase líquida total se tuvo en cuenta la masa de líquido obtenida tras la filtración más la diferencia de pesada entre la fase sólida y el HC.

## Resultados

La HTC de césped en las condiciones estudiadas da lugar a un material carbonoso de aspecto marrón, y un rendimiento sólido dependiente de las condiciones experimentales empleadas; en general es una constante en la bibliografía que emplear mayores temperaturas intensifica las reacciones de deshidratación y descarboxilación, dando lugar a menores rendimientos sólidos, especialmente a costa de la pérdida del oxígeno, a cuyo efecto en este precursor se une la pérdida de humedad superficial [5]. Por otra parte, el hecho de que a la vez existan reacciones de recombinación que hacen que parte del C, H y O que migraron a la fase líquida, puedan volver a la fase sólida, hace difícil encontrar la tendencia real de estas reacciones, cuando la masa final no muestra una determinada disminución con la temperatura. Ese fue el caso de los resultados obtenidos en nuestro estudio, pues en principio, el rendimiento sólido de los HCs no pareció mostrar diferencias significativas al aumentar la temperatura.

Sí fue más determinante el efecto de la masa inicial de césped. Cuando la carga de biomasa se estudia en la bibliografía, generalmente es a través del parámetro carga de biomasa/agua, y aunque existe una cierta controversia, suele encontrarse que mayor cantidad de agua acelera, al menos en las primeras etapas, el proceso, y genera un menor rendimiento final. En el estudio aquí presentado emplear más masa en el rango estudiado conlleva un mayor rendimiento sólido (ver Figura 2), si bien los efectos no son muy intensos.

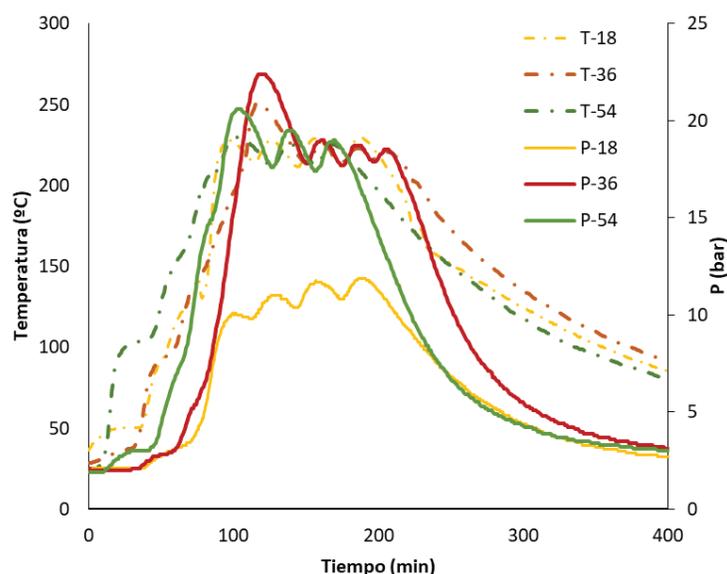


**Figura 1.** Rendimientos sólido y líquido (% en peso) para experiencias de HTC realizadas con césped a 220 °C para 18, 36 y 54 g de césped inicial

Así, y tal y como muestra la serie representada en la Figura 1 (220 °C), para masas en el rango 18-54 g de césped, el rendimiento sólido oscila entre un 15 y un 9%. Los poderes caloríficos en general estuvieron entre 24-26 MJ/kg para los HCs (las diferencias se asocian a errores experimentales más que a una tendencia clara), siendo, el del césped original, de 2 MJ/kg. Esta significativa densificación energética es relevante e indicativa de la pérdida de O e H durante la HTC. Otros autores encuentran valores similares de poder calorífico (23-26 MJ/Kg) al realizar carbonización hidrotérmica de césped fresco [9]. El estudio realizado por Yan y col. sobre el tratamiento hidrotérmico de hojas de ginkgo, un residuo verde con alta humedad mejoró el poder calorífico de 18,6 a 22,1 MJ/kg [10]. Por su parte, Loreto y col. obtuvieron valores en el rango de 21,8-27,4 cuando trabajaron entre temperaturas de 200 y 230 °C [11].

En cuanto al rendimiento líquido (en todos los casos superiores al 50%), resulta muy interesante que para este parámetro sí se aprecie en general un aumento a masas iniciales más altas. De algún modo, el poder deshidratante del líquido ácido y reactivo que se genera, cargado de iones hidronio catalizadores del proceso, es mayor al disponerse en el mismo volumen de reacción de más líquido, y el efecto debe dar lugar a un favorecimiento de los fenómenos de transferencia de masa y energía en el sistema. Que se alcance un 74% de rendimiento líquido significa que del césped hemos obtenido casi toda el agua porque su humedad inicial ronda el 79%, por tanto, puede decirse que el proceso en estas condiciones es eficiente.

Para evaluar este efecto se monitorizó el par temperatura-presión durante el proceso de HTC, a lo largo del tiempo, para diferentes condiciones experimentales; en la figura 2 se muestran los resultados para las masas estudiadas a la temperatura de 220 °C. Se encontró que, en general, se aprecia un desfase de ambas propiedades, esto puede deberse al mecanismo de automatización del propio equipo. Asimismo, se observa una clara diferencia con la experiencia realizada con menor masa de césped; la menor disponibilidad de vapor de agua da lugar a un aumento de presión más leve.



**Figura 2.** Medida de la presión y la temperatura frente al tiempo para experiencias de HTC realizadas con diferente masa inicial (Terminología leyenda: líneas discontinuas indican temperatura (T), líneas continuas indican presión (P); 18, 36 y 54 hacen referencia a la carga inicial de césped (g) en el reactor)

Por último, se realizaron experiencias a distinta temperatura (200 °C), para una misma condición de masa, y se dedujo que hidrocarbonizar césped a mayor temperatura logra una mayor densificación energética.

## Conclusiones y recomendaciones

La HTC de biomasa fresca, como la poda de césped puede servir para generar materiales carbonosos que presentan poderes caloríficos en el rango 24-26 MJ/Kg y son, en principio competitivos con los biocombustibles tipo briqueta obtenidos a partir de otras biomasa por estos mismos procesos. Podrían, sin embargo, ser empleados como enmienda en suelos o como precursores en carbón activado.

Para este material, la ventaja reside más en la posibilidad de, dado su elevado contenido en humedad, poder carbonizarse con su propia agua, y poder considerarse como un método para obtener agua con compuestos químicos de interés potencial. El hecho de que masas crecientes no mermen la reactividad del proceso (incluso la mejoren) abre puertas de cara a aplicaciones industriales, donde estas masas podrían ser alimentadas directamente tal y como son producidas.

Se plantea así el uso de un proceso termoquímico de carácter más sostenible que la pirólisis tradicional para capturar el carbono de especies vegetales residuales, con la ventaja añadida de que no es requerida agua para llevar el proceso.

## Agradecimientos

Las autoras agradecen a la Agencia Española de Investigación por la financiación recibida a través del proyecto PID2020-116144RB-I00/AEI/ 10.13039/ 501100011033) y a la red RIMSGES en el marco del programa CYTED. Y a la Red Iberoamericana de Tecnologías de Biomasa y Bioenergía Rural (ReBiBiR-T) del Programa CYTED, organizadora del evento EIBB-2022.

## Referencias

- [1] H. Son Le, W. Chen, S. Forruque Ahmed, Z. Said, N. Rafa, A. Tuan Le, Ü. Ağbulut, I. Veza, X. Phuong Nguyen, X. Quang Duong, Z. Huang, A. Tuan Hoang, "Hydrothermal carbonization of food waste as sustainable energy conversion path", *Bioresource Technology*, vol 363, 127958, pp. 1-14, 2022.
- [2] Y. Cao, M. He, S. Dutta, G. Luo, S. Zhang, D.C.W. Tsang, "Hydrothermal carbonization and liquefaction for sustainable production of hydrochar and aromatics", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol 152, 111722, pp. 1-18, 2021.
- [3] L. Suárez, I. Benavente-Ferraces, C. Plaza, S. de Pascual-Teresa, I. Suárez-Ruiz, T.A. Centeno, "Hydrothermal carbonization as a sustainable strategy for integral valorisation of apple waste", *Bioresource Technology*, vol 16, 123398, pp. 1-8, 2020.
- [4] N. Saha, K. McGaughy, M. Toufiq Reza, "Assessing hydrothermal carbonization as sustainable home sewage management for rural counties: A case study from Appalachian Ohio", *Science of The Total Environment*, vol 26, 146648, pp.1-9, 2021.
- [5] S. Román, J. Libra, N. Berge, E. Sabio, K. Ro, L. Li, B. Ledesma, A. Álvarez, S. Bae, "Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A Review", *Energies*, vol 11, no 216, pp. 1-28, 2018.
- [6] S. Román, B. Ledesma, A. Álvarez, C. Coronella, S.V. Qaramaleki, "Suitability of hydrothermal carbonization to convert water hyacinth to added-value products", *Renewable Energy*, vol 146, pp. 1649-1658, 2020.
- [7] M. Olivares, S. Román, B. Ledesma, A. Álvarez, "Magnetic Behavior of Carbon Materials Made from Biomass by Fe-Assisted Hydrothermal Carbonization", *Molecules*, vol 24, 3996, pp. 1-13, 2019.
- [8] M. Boutaieb, S. Román, B. Ledesma, E. Sabio, M. Guiza, A. Ouederni, "Towards a more efficient Hydrothermal Carbonization: Processing water recirculation under different conditions", *Waste Management*, vol 132, pp. 115-123, 2021.
- [9] Y. Wang, Y. Li, Y. Zhang, Y. Song, B. Yan, W. Wu, L. Zhong, N. Li, G. Chen, L. Hou, "Hydrothermal carbonization of garden waste by pretreatment with anaerobic digestion to improve hydrochar performance and energy recovery", *Science of the Total Environment*, vol 807, 151014, pp. 1-10, 2022.
- [10] Y. Yu, Y. Guo, G. Wang, Y. A. El-Kassaby, S. Sokhansanj, "Hydrothermal carbonization of waste ginkgo leaf residues for solid biofuel production: Hydrochar characterization and its pelletization", *Fuel*, vol 324, 124341, pp. 1-10, 2022.
- [11] L. Suárez, T.E. Díaz, I. Benavente-Ferraces, C. Plaza, M. Almeida, T.A. Centeno, "Hydrothermal treatment as a complementary tool to control the invasive Pampas grass (*Cortaderia selloana*)", *Science of The Total Environment*, vol. 807, 150796, pp. 1-9, 2022.