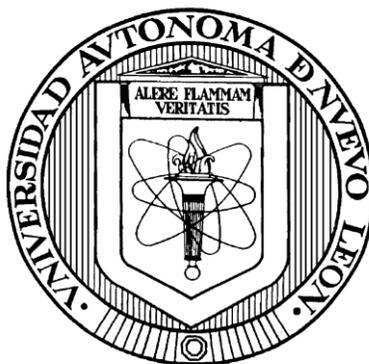


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



“PIRÓLISIS DE BIOMASA PARA PRODUCIR BIOCOMBUSTIBLE”

PRESENTADA POR:

I.Q. NEREYDA HERNÁNDEZ OLVERA

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS SUSTENTABLES**

ABRIL, 2011

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



“PIRÓLISIS DE BIOMASA PARA PRODUCIR BIOCOMBUSTIBLE”

PRESENTADA POR:

I.Q. NEREYDA HERNÁNDEZ OLVERA

Como requisito parcial para obtener el Grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS

Con orientación en:

PROCESOS SUSTENTABLES

ABRIL, 2011

PIRÓLISIS DE BIOMASA PARA PRODUCIR BIOCOMBUSTIBLE

Aprobación de la tesis:

Dra. Rosa del Carmen Miranda Guardiola

Directora de Tesis

Dra. María Teresa Garza González

**Subdirectora de Estudios de
Posgrado**

Comité de Tesis:

DR. ÁNGEL MARTÍNEZ HERNÁNDEZ

DR. JAVIER RIVERA DE LA ROSA

DR. CÉSAR ALBERTO SOSA BLANCO

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada quiero agradecer a Dios por permitirme haber vivido esta experiencia y por haber puesto en mi camino a personas que me han ayudado en el desarrollo de esta investigación como lo son mi familia por estar conmigo en los momentos felices y tristes de mi vida, por ser mi soporte, darme ánimo y haberme enseñado valores que me han sido útiles en la vida diaria, a M.C. Diana Bustos, M.C. María Elena Rodríguez, alumnos del servicio social como: Roberto, Francisco, Félix, Jorge, Santiago, Gilberto, Hugo, Juventino, por haberme brindado su amistad y apoyo en la parte experimental del proyecto, fueron de gran ayuda,

Agradezco también a CONACYT por el apoyo otorgado durante estos dos años de formación así como a la Facultad de Ciencias Químicas por su formación académica y al comité tutorial por su contribución en la realización del proyecto.

Al igual quiero agradecerle a la Dra. Rosa del Carmen Miranda Guardiola por sus enseñanzas, amistad, comprensión, paciencia, ya que sin su apoyo e insistencia no estaría aquí presentando dicho proyecto de tesis de maestría.

PRÓLOGO

En este proyecto se propone el mejoramiento de la fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja mejorado, mediante mezclas, como un biocombustible.

Esta tesis se divide en cuatro capítulos, los cuales son:

- Capítulo 1 Pirólisis de biomasa: balance de materia: se presenta un diseño de experimentos 2³, para realizar las pirólisis, fijando la cantidad inicial de biomasa (250 g) para estudiar el comportamiento en cada corrida con respecto al rendimiento de la pirólisis.
- Capítulo 2 Distribución de productos: Se presenta el análisis de la fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja mediante GC/MS, IR, TGA, propiedades como poder calorífico, flash point, contenido de azufre, densidad, viscosidad.
- Capítulo 3 Mejoramiento del aceite pirolítico: Se lleva a cabo el método de mezclas para mejorar la fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja y se presentan los resultados de los análisis mediante GC/MS, IR, TGA, propiedades como poder calorífico, flash point, contenido de azufre, densidad, viscosidad.
- Capítulo 4 Conclusiones y Recomendaciones: Se plantean las conclusiones y recomendaciones de cada capítulo, de acuerdo a los resultados obtenidos durante la experimentación.

Capítulo	Objetivo
1. Pirólisis de biomasa: Balance de materia	Estudiar el comportamiento que se presenta en el rendimiento de la pirólisis (fase orgánica) al modificar las condiciones de operación de temperatura, tiempo y flujo del gas acarreador en su nivel alto y bajo y así encontrar condiciones donde la fase orgánica se un máximo.

<p>2. Distribución de productos</p>	<p>de Identificar los compuesto que se encuentran presentes en la fase orgánica, así como el determinar sus propiedades para ser comparadas con los combustibles fósiles y como se modifican al realizar el mejoramiento.</p>
<p>3. Mejoramiento del aceite pirolítico</p>	<p>del El mejoramiento de la fase orgánica mediante la destilación simple y de mezclas de ésta con un combustible fósil, analizarlas y comparar los resultados de los análisis realizados con los de la fase orgánica sin mejorar y los combustibles fósiles y ver la posibilidad de ser utilizado como un biocombustible para máquina de combustión interna.</p>
<p>4. Conclusiones Recomendaciones y Trabajo futuro</p>	<p>Hacer conclusiones finales con los resultados obtenidos después de realizar la investigación. Hacer propuestas futuras para la continuación y complemento del proyecto. Plantear la aplicación de investigación realizada.</p>

RESUMEN

Nereyda Hernández Olvera

Fecha de Graduación: Julio 2010

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de Estudio: Pirólisis de Biomasa para producir Biocombustible

Número de páginas:

Candidato para el grado de Maestro

en Ciencias con orientación en

Procesos Sustentables

Área de Estudio: Manejo sustentable de residuos lignocelulósicos

Propósito y Método del Estudio:

Llevar a cabo el mejoramiento de la fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja, mediante la destilación de ésta, obteniendo dos fracciones, de las cuales solo la fracción mas ligera fue utilizada para el método de mezclas con un combustible fósil. Se realizaron las mezclas con gasolina al 10 y 15% en volumen las cuales fueron analizadas mediante GC/MS encontrando las familias de los alcanos, monoaromáticos, terpenos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, alquenos y los ácidos carboxílicos. También se determinaron las propiedades de poder calorífico, flash point, contenido de azufre, viscosidad, densidad, contenido de humedad.

Contribuciones y Conclusiones:

Al analizar y comparar los resultados obtenidos del la fase orgánica refinada del bioaceite de naranja y de la fase orgánica sin mejorar se encontró una mejora en dichas propiedades, dando la posibilidad de ser utilizado como biocombustible.

Dra. Rosa del Carmen Miranda Guardiola

Asesora de tesis

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS.....	x
LISTA DE FIGURAS	xii
NOMENCLATURA	xiv
INTRODUCCIÓN	1
Hipótesis.....	2
Objetivo	3
Metas3	
Plan de tesis.....	3
REFERENCIAS.....	4
CAPÍTULO 1. PIRÓLISIS DE BIOMASA: BALANCE DE MATERIA	5
RESUMEN	5
1.1 INTRODUCCIÓN	6
1.1.2 BIOMASA.....	8
1.1.3 PIRÓLISIS	11
1.1.4 Plan de tesis.....	18
1.2 EXPERIMENTACIÓN	18
1.2.1 Materia Prima	18
1.2.2 Diseño de Experimentos.....	19
1.2.3 Producción de bioaceite.....	20
1.2.4 Balance de materia	24
1.2.5 Diseño de experimentos	25
1.3 RESULTADOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	29
1.3.1 Rendimiento de pirólisis de cáscara de naranja	29
1.3.2 Control de la temperatura del horno	34
1.3.3 Intervalo de tiempos de residencia de los volátiles	35
1.3.4 Resolución del diseño de experimentos	35
1.4 CONCLUSIONES	41
1.5 REFERENCIAS.....	41
CAPÍTULO 2. PIRÓLISIS DE BIOMASA: DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS	46

RESUMEN	46
2.1 INTRODUCCIÓN	47
2.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	48
2.1.2 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS) .	51
2.1.3 La espectroscopia de infrarrojo de transformadas de Fourier (FTIR).....	56
2.1.4 Plan de tesis.....	59
2.2 EXPERIMENTACIÓN	60
2.2.1 Análisis de aceite pirolítico mediante TGA.....	60
2.2.2 Análisis de aceite pirolítico mediante GC/MS	61
2.2.3 Análisis de aceite pirolítico mediante FTIR	62
2.3 RESULTADOS.....	62
2.3.1 Datos obtenidos mediante TGA.....	62
2.3.2 Datos obtenidos mediante GC/MS.....	66
2.3.3 Datos obtenidos mediante el análisis de espectrometría de infrarrojo (FTIR)	75
2.4 CONCLUSIONES	79
2.5 ANEXOS	80
2.5.1 Características de la gasolina magna (www.pemex.com/files/content...pemex%20magna.pdf).....	80
2.5.2 Características del diesel (www.pemex.com/files/content/Pemex %20diesel.pdf)	81
2.6 REFERENCIAS.....	81
CAPÍTULO 3. PIRÓLISIS DE BIOMASA: MEJORAMIENTO DEL ACEITE PIROLÍTICO	85
RESUMEN	85
3.1 INTRODUCCIÓN	86
3.1.1 Método de curva de destilación	92
3.1.2 Mezclas de solventes.....	96
2.1.3 Plan de tesis	98
3.2 EXPERIMENTACIÓN	98
3.2.1 Análisis de la fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja	98
3.2.1.1 Determinación de humedad.....	99

3.2.2 Destilación Simple	100
3.2.3 Mezcla del aceite pirolítico con un combustible fósil.....	103
3.3 RESULTADOS.....	105
3.3.1 Propiedades de la fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja.....	105
3.3.2 Destilación simple del aceite pirolítico de cáscara de naranja	106
Tabla 32. Temperaturas de vapor saturado para el aceite pirolítico de cáscara de naranja (fase orgánica)	107
3.3.3 Análisis del destilado y residuo de destilación	109
3.3.3.1 Determinación de humedad	109
3.3.3.2 Análisis de termogravimetría (TGA).....	109
3.3.3.3 Mediante Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (GC/MS)	112
3.3.3.4 Análisis de Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR).....	123
3.3.4 Mezclas de destilado con combustible fósil	125
3.3.5 Análisis de mezclas	128
3.3.5.1 Análisis de termogravimetría (TGA).....	128
3.3.5.2 Análisis de Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (GC/MS)	129
3.3.5.3 Análisis de Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR).....	136
3.3.5.4 Propiedades del biocombustible	140
3.4 Balance económico	141
3.5 CONCLUSIONES	142
3.5 REFERENCIAS.....	145
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	150
4.1 Trabajo futuro	151
4.2 REFERENCIAS.....	153

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición de la naranja navelina (fuente propia).....	9
Tabla 2. Análisis elemental y próximo	12
Tabla 3. Comparación de datos experimentales de las características de la pirólisis de distintas biomásas.....	14
Tabla 4. Características de la materia prima (Fuente propia).....	19
Tabla 5. Diseño factorial para pirólisis de cáscara de naranja	20
Tabla 6. Valores de los niveles establecidos para cada variables de operación ...	20
Tabla 7. Rendimientos de pirólisis de acuerdo a un diseño factorial 2 ³	29
Tabla 8. Rendimientos de la fase orgánica y acuosa	31
Tabla 9. Rendimientos de pirólisis (T = 500°C, t= 4h y flujo de He = 200 ml/min). 33	33
Tabla 10. Intervalos de tiempos de residencia en el reactor de volátiles	35
Tabla 11. Matriz del diseño	36
Tabla 12. Contribución porcentual.....	36
Tabla 13. Análisis de varianza ($\alpha = 0.05$)	37
Tabla 14. Temperaturas iniciales, finales y de pico para cada etapa de análisis termogravimétrico.....	49
Tabla 15. Familias encontradas mediante GC/MS para distintas biomásas	52
Tabla 16. Grupos funcionales encontrados mediante FTIR para distintas biomásas	57
Tabla 17. Análisis de termogravimetría de fase orgánica de cáscara de naranja y combustibles fósiles	65
Tabla 18. Identificación de componentes en fase orgánica.....	67
Tabla 19. Identificación de componentes en fase polar	72
Tabla 20. Grupo funcional FTIR para fase orgánica de aceite pirolítico de cáscara de naranja	77
Tabla 21. Grupo funcional FTIR para fase polar de aceite pirolítico de cáscara de naranja	79
Tabla 22. Características de la gasolina magna.....	80
Tabla 23. Características de diesel	81
Tabla 24. Propiedades de combustibles y biocombustibles	90
Tabla 25. Propiedades de la gasolina empleada.....	92
Tabla 26. Influencia del etanol en las temperaturas de destilación	93
Tabla 27. Temperatura a la que el vapor asciende para los biodiesel (Starkey y Bruno, 2008).....	94
Tabla 28. Comportamiento inicial de diesel y biodiesels	95
Tabla 29. Datos de la curva de destilación para el diesel y biodiesels.....	95
Tabla 30. Equipos y normas.....	98
Tabla 31. Propiedades de la fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja	105

Tabla 32. Temperaturas de vapor saturado para el aceite pirolítico de cáscara de naranja (fase orgánica)	107
Tabla 33. Porcentajes de humedad para destilado y residuo de destilación.....	109
Tabla 34. Análisis termogravimétrico de destilado y residuo de destilación.....	112
Tabla 35. Compuestos presentes en el destilado ligero.....	114
Tabla 36. Compuestos presentes en el destilado pesado.....	116
Tabla 37. Compuestos presentes en el residuo de destilación	118
Tabla 38. Grupos funcionales presentes en el destilado ligero	124
Tabla 39. Grupos funcionales presentes en el destilado pesado	124
Tabla 40. Grupos funcionales presentes en el residuo de destilación.....	125
Tabla 41. Análisis termogravimétrico de mezclas al 10 y 15% v/v	129
Tabla 42. Identificación de mezclas al 10% vol del destilado ligero en gasolina .	130
Tabla 43. Identificación de mezclas al 15% vol del destilado ligero en gasolina .	133
Tabla 44. Grupo funcional presentes en las mezclas de 10 y 15% en volumen..	137
Tabla 45. Números de ondas presentes en el análisis infrarrojo.....	138
Tabla 46. Propiedades de mezclas de destilado en gasolina al 10 y 15% en volumen.....	140
Tabla 47. Costos de operación del proceso de obtención de fase orgánica a escala banco	142

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Producción anual de naranja 2007 (http://faostat.fao.org).....	8
Figura 2. Superficie sembrada de estados productores de naranja, situación al 31 de diciembre de 2009 (Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera, SIAP).....	10
Figura 3. Producción nacional de naranja, situación al 31 de diciembre de 2009 (Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera, SIAP)	10
Figura 4. Proceso de pirólisis	12
Figura 5. Naranja (Valencia, cosecha de mayo, <i>citrus sinensis</i>).....	19
Figura 6. Proceso de tratamiento de la biomasa	19
Figura 7. a) Reactor de acero inoxidable y b) Horno Thermolyne modelo 79400 .	22
Figura 8. a) Trampas de vidrio, b) y c) Sistema de enfriamiento: hielera, termos, enfriador criogénico, d) Campana de extracción e) Refrigerador: almacenamiento de muestra	23
Figura 9. Equipo de pirólisis	23
Figura 10. Proceso de separación de fases	24
Figura 11. Gráfica de calentamiento de horno y reactor en pirólisis (500°C, 2h y 200ml/min).....	34
Figura 12. Gráfica de Daniells de los efectos de las fuentes de variación, Temperatura (A), tiempo (B), flujo del gas acarreador (C).	37
Figura 13. Gráfica de Varianza constante	38
Figura 14. Gráficas de superficie de respuesta en 3D: a) Flujo de gas acarreador en nivel bajo (100ml/min) y b) Flujo de gas acarreador en nivel alto (200ml/min). 40	
Figura 15. Equipo de análisis termogravimétrico.....	61
Figura 16. Cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas	62
Figura 17. Termogramas (TGA) a 10°C/min de bioaceite y dos combustibles fósiles	63
Figura 18. Curvas DTG a 10°C/min de bioaceite y dos combustibles fósiles	64
Figura 19. Cromatograma de fase orgánica	67
Figura 20. Cromatograma de fase polar.....	71
Figura 21. Cuantificación de familias presentes en fase orgánica de aceite pirolítico de cáscara de naranja.....	74
Figura 22. Estructura del a) Stigmastan-3,5-diene y b) .beta. c) Sitosterol, gamma.-Sitosterol	75
Figura 23. FTIR de fase orgánica del bioaceite de cáscara de naranja	76
Figura 24. FTIR para fase orgánica y combustibles fósiles	77
Figura 25. FTIR de fase polar del bioaceite de cáscara de naranja	78
Figura 26. Equipo AF8 Volumetric Karl Fischer.....	100
Figura 27. Equipo de destilación	101

Figura 28. Destilado pesado, destilado ligero y residuo de destilación de la fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja.....	106
Figura 29. Curvas de destilación del aceite pirolítico de cáscara de naranja (Fase orgánica)	107
Figura 30. TGA del destilado y residuo de destilación	110
Figura 31. DTG del destilado y el residuo de destilación	111
Figura 32. Cromatogramas de a) destilado ligero, b) destilado pesado y c) residuo de destilación	113
Figura 33. FTIR de destilado y residuo de destilación.....	123
Figura 34. Fracciones presentes en el destilado del aceite pirolítico de cáscara de naranja (fase orgánica).	126
Figura 35. Mezclas de fracciones de destilado con gasolina	126
Figura 36. Mezcla de destilado pesado con gasolina.....	127
Figura 37. TGA de mezclas en gasolina al 10 y 15% v/v y gasolina	128
Figura 38. DTG de mezclas en gasolina al 10 y 15% v/v y gasolina	128
Figura 39. Cromatogramas de mezclas del destilado ligero al a) 10% y b) 15% v/v	130
Figura 40. FTIR de mezcla al 10 y 15% v/v de destilado ligero y gasolina.....	136
Figura 41. Comparación de FTIR	138

NOMENCLATURA

α	Nivel de significancia
A, B, C	Temperatura, tiempo y flujo de gas acarreador
ASTM	Sociedad Americana de Pruebas Estándar para Materiales
C	Carbono
C1	Biodiesel de fuentes comerciales preparados con aceite de soja.
C2	Biodiesel de fuentes comerciales preparados con aceite de soja.
C3	Biodiesel de fuentes comerciales preparados con aceite de soja.
C_c	Corrección al adicionarse algebraicamente a la lectura de temperatura observada
CF	Carbón fijo
CTR Scientific	Control Técnico y Representaciones SA de CV
Czs	Cenizas
DTG	Termogravimetría Diferencial o curva DTG, %peso/min
EB	Temperatura final de ebullición
FAME	Ácidos grasos metil ésteres
Fo	Valor de la distribución F
FCC	Fluido de craqueo catalítico
FTIR	Infrarrojo con Transformadas de Fourier
GCG	Gases de calentamiento global
GC/MS	Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas
G.L.	Grados de libertad

H	Hidrogeno
H/C	Relación atómica hidrógeno-carbono
HHV	Elevado poder calorífico
¹ H NMR	Resonancia Magnética Nuclear
HPLC	Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución
Hum	humedad
IB	Temperatura inicial de ebullición
MS	Cuadrado medio, media cuadrada
MTBE	Éter metil terbutílico
n	Número de réplicas
N	Nitrógeno
N.A.	No aplica
NIST	Instituto Nacional de Estándares y Tecnología
O	Oxígeno
O/C	Relación atómica oxígeno-carbón
pH	Potencial de hidrógeno, nivel de acidez o basicidad
ppm	Partes por millón
PVR	Presión de vapor Reid
S	Azufre
SIAP	Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera
SS	Suma de cuadrados
SS_E	Suma de cuadrados del error
SS_T	Suma de cuadrados totales
T	Temperatura en °C

t	Tiempo en horas
TGA	Análisis de Termogravimetría
t_c	Lectura de temperatura observada, °C
T_i	Temperatura inicial, °C
T_f	Temperatura final, °C
T_p	Temperatura de pico, °C
Pk	Presión barométrica, KPa
P	Presión barométrica, mmHg
VOC's	Compuestos orgánicos volátiles
$(\bar{y}_A +), (\bar{y}_A -)$	Efectos a nivel alto de A, Efectos a nivel bajo de A
y^2_{ijk}	cada resultado experimental (variable de respuesta) elevado al cuadrado
$y^2_{...}$	Elevar al cuadrado la suma total de los resultados experimentales

INTRODUCCIÓN

El interés de los investigadores por las fuentes renovables como la biomasa, azúcares y aceites vegetales ha ido en aumento, debido a que en la atmósfera el efecto del CO₂ es neutral, y son menos tóxicos en el medio ambiente **(García-Perez y col., 2007)**.

México ocupa el tercer lugar a nivel mundial en la producción de naranja con 4.25×10^6 toneladas, el primer lugar es ocupado por Brasil con una producción de 18.67×10^6 toneladas seguido de los Estados Unidos con 7.36×10^6 toneladas **(FAOSTAT, 2007)**.

Los residuos de la agricultura pueden someterse directamente a combustión, tratamientos bioquímicos y termoquímicos, dentro de este último se encuentra la pirólisis, licuefacción, gasificación y extracción con fluidos supercríticos **(Bridgwater, 2003)**.

Los bioaceites se pueden producir mediante el proceso de pirólisis, el cual consiste en que la alimentación se somete bajo la acción del calor en ausencia de un medio oxidante, formando productos gaseosos los cuales son condensados **(Huber y col., 2006)**.

Si se pretende que los bioaceites sean utilizados como un biocombustible que reemplace a los combustibles como el diesel o la gasolina, se requiere llevar a cabo un mejoramiento. El bioaceite posee propiedades negativas que afectan su calidad como son: el poder calorífico, incompatibilidad con combustibles convencionales,

contenido de sólidos, alta viscosidad, incompleta volatilidad e inestabilidad química **(Huber y col., 2006)**.

Los bioaceites pueden ser mejorados para ser utilizados como combustibles de transportación por medio de **(Huber y col., 2006)**:

- Hidrodeoxigenación: El bioaceite es tratado a temperaturas moderadas (300-600°C), con altas presiones de H₂ en la presencia de catalizadores heterogéneos.
- Utilizando el catalizador zeolita: Reducción de contenido de oxígeno y mejoramiento en la estabilidad térmica utilizando como catalizador zeolita.
- Mezclas de solventes: Aumentar la calidad del bioaceite mezclando con un combustible fósil.

Los biocombustibles más comunes hoy en día son: etanol, biodiesel, biogás, biomasa y bioaceites **(Garcia-Perez y col., 2007)**.

Hipótesis

El bio-aceite obtenido de la pirólisis de biomasa puede ser convertido a un líquido combustible con propiedades como densidad, poder calorífico y viscosidad, comparables a la gasolina del petróleo a través de mezclas con solventes.

Objetivo

Objetivo general: Convertir el aceite pirolítico de la biomasa a un líquido combustible con propiedades como densidad, poder calorífico y viscosidad, comparables a la gasolina del petróleo a través de mezclas con solventes.

Metas

1. Obtención de aceite pirolítico a través del proceso de pirólisis.
2. Balance de materia
3. Caracterizar el aceite pirolítico
4. Destilación del bio-aceite y caracterización de fase orgánica
5. Preparación de mezclas con solventes orgánicos
6. Caracterización del bio-aceite mejorado

Plan de tesis

El objetivo de este trabajo es llevar a cabo el mejoramiento del bioaceite obtenido de biomasa a partir del proceso de pirólisis (con métodos ya establecidas) y caracterizar dicho biocombustible para determinar si puede ser utilizado como una fuente de energía renovable.

REFERENCIAS

Bridgwater A.; *Chem. Eng. J.*: 91, 97-102 (2003)

FAOSTAT. Base de datos estadísticos de la FAO. Página consultada el 21 de abril de 2010. Vinculo: <http://faostat.fao.org/DesktopDefault.aspx?PageID=339&lang=es>

Garcia-Perez M., Adams T., Goodrum J., Geller D. and Das K.; Production and Fuel properties of pine chip bio-oil/biodiesel blends: *Energy and Fuels*, 21, 2363-2372 (2007).

Huber G., Iborra S., and Corma A.; Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering; *Chem. Rev.*: 106, 4044 – 4098 (2006).

CAPÍTULO 1. PIRÓLISIS DE BIOMASA: BALANCE DE MATERIA

N. Hernández Olvera, R. Miranda-Guardiola*

Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias Químicas.

RESUMEN

La pirólisis de biomasa fue llevada a cabo mediante un diseño de experimentos 2^3 , donde las variables seleccionadas que influyen en el proceso son: Temperatura, tiempo de residencia y flujo de gas acarreador. Los porcentaje de aceite pirolítico que se obtuvieron en las pirólisis al realizar el balance de materia varían entre 30 a 50% en peso, dichos aceites fueron separados en sus fases (orgánica y polar) donde el porcentaje en peso de fase orgánica representa la variable de respuesta en el diseño de experimentos, al llevar a cabo el análisis se obtuvo que la fuente de variación significativa es la interacción entre las tres variables con un nivel de significancia de 0.05. El comportamiento observado en el estudio es el siguiente: para obtener un mayor porcentaje de fase orgánica (8.09% peso), al fijar la temperatura en nivel bajo (500°C) se requiere un tiempo de residencia menor (2h) y un flujo de gas acarreador mayor (200ml/min) y si se fija la temperatura a nivel alto (700°C) se requiere un menor tiempo de residencia (2h) y menor flujo de gas acarreador (100 ml/min).

PALABRAS CLAVES: Pirólisis de cáscara de naranja, Balance de materia, Diseño de experimentos.

1.1 INTRODUCCIÓN

Debido a los beneficios ambientales, al rápido agotamiento de los combustibles fósiles y que provienen de fuentes renovables, los bio-aceites que se obtienen de la biomasa han llegado a ser atractivos para los investigadores que están en busca de fuentes de energía alterna, éstos poseen el potencial para reemplazar los combustibles fósiles en un futuro cercano.

El uso continuo de los combustibles fósiles genera una gran cantidad de dióxido de carbono que se emite a la atmósfera. Además la exploración, producción así como el transporte genera una contaminación adicional.

La energía que se obtiene de la biomasa tiene ventajas significativas en contraste con los combustibles fósiles. Cuando la planta se encuentra en crecimiento, remueve dióxido de carbono presente en la atmósfera, y así cuando se lleva a cabo la combustión del combustible de biomasa no genera un incremento neto de dióxido de carbono **(Huber y col., 2003; U.S. Department of Energy; Mckendry 2002; Yan y col., 1997)**.

La biomasa consume la misma cantidad de CO₂ de la atmósfera durante su crecimiento así como su liberación durante la combustión. Las cenizas alcalinas de la biomasa también capturan algo de SO₂ y CO₂ producido durante la combustión **(Demirbas, 2005)**.

Actualmente no hay una ruta viable comercialmente que compense el dióxido de carbono que se adiciona a la atmósfera que resulta de la combustión de combustibles fósiles.

El cambio climático debido al dióxido de carbono de combustibles fósiles ha sido reconocido como un serio y potencial problema ambiental, éste representa dos terceras partes de las emisiones globales antropogénicas de CO₂ por lo que es un gran problema ambiental **(Mohan y col., 2006)**.

Para llevar a cabo la producción de biocombustibles se deben de tomar en cuenta los siguientes factores **(Garcia-Perez y col., 2007)**:

- La disponibilidad y costo de la biomasa, así como las condiciones técnicas y sociales que existen cerca de la fuente de biomasa.
- Las tecnologías requeridas para convertir diversas fuentes de biomasa en biocombustibles sin una modificación significativa en el motor.

Los procesos más utilizados para la conversión termoquímica de la biomasa son: la pirólisis, gasificación o combustión. La biomasa varía significativamente en sus propiedades químicas y físicas debido a sus orígenes y tipos, esta compuesta de celulosa, hemicelulosa y lignina **(Antal y col., 1982; Cagler y Demibras, 2002)**.

La conversión termoquímica de la biomasa como es la gasificación, pirólisis y combustión es una promesa de energía no nuclear futura **(Demibras, 2004)**.

El objetivo de este capítulo es determinar bajo que condiciones de operación, la producción de fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja se incrementa.

1.1.2 BIOMASA

La naranja tiene su origen en el sudeste asiático hace 20 millones de años, pertenece a la familia de las *rutaceae*, del género *citrus*, de la especie *citrus sinensis*.

La naranja se considera como una de las frutas más importantes en México, ya que ocupa el tercer lugar mundial en su producción con casi 4 millones de toneladas anuales. El principal productor de naranja en el mundo es Brasil, con una producción promedio de 18 millones de toneladas anuales, seguido de Estados Unidos con una producción promedio de 7.4 millones de toneladas. La gráfica de los cinco productores principales de naranja se muestra en la **figura 1**.

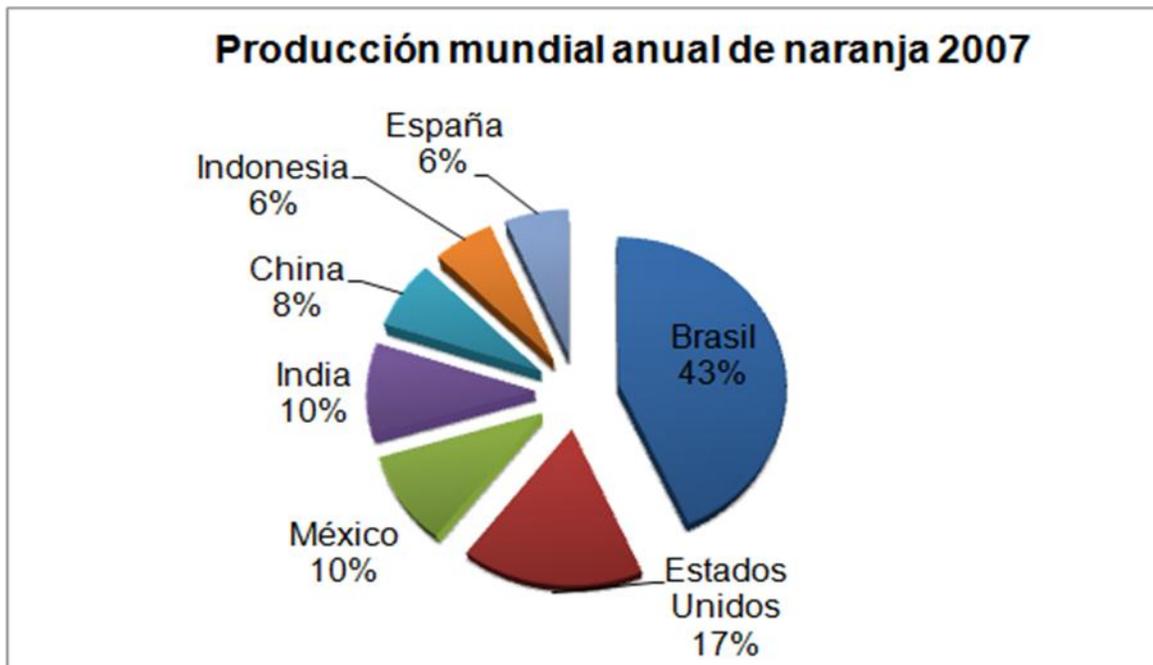


Figura 1. Producción anual de naranja 2007 (<http://faostat.fao.org>)

En su composición están las vitaminas, sales minerales, ácidos orgánicos, pectina entre otros. La naranja esta conformada de jugo, semillas, bagazo y cáscara, en la **tabla 1** aparecen los porcentajes en peso de cada uno.

Tabla 1. Composición de la naranja navelina (fuente propia)

Naranja	% en peso
Jugo	30.4
Semillas	0.9
Bagazo	39.3
Cáscara	27.3

Hay una gran variedad de naranjas producidas en México y la mayoría han surgido debido a mutaciones estables, las cuales son comunes en los cítricos entre las cuales se encuentran (<http://w4.siap.gob.mx>):

- ✓ **Mandarinas:** Producción en noviembre.
- ✓ **Naranjas Navelinas:** Sirven para la mesa como para preparar zumos, su producción es en diciembre.
- ✓ **Naranjas Navel-lane-late:** Jugosas, dulces, con el grado justo de acidez y con mucho zumo su producción es en febrero.
- ✓ **Naranjas Valencias:** Jugosas y dulces orientadas más al zumo, su producción es en mayo.

En la **figura 2** se muestra los estados de la República Mexicana que tiene una mayor superficie sembrada de naranja ocupando el primer lugar Veracruz con el 47% seguido de San Luis Potosí con el 13% y en tercer lugar se encuentra Tamaulipas con el 10%.

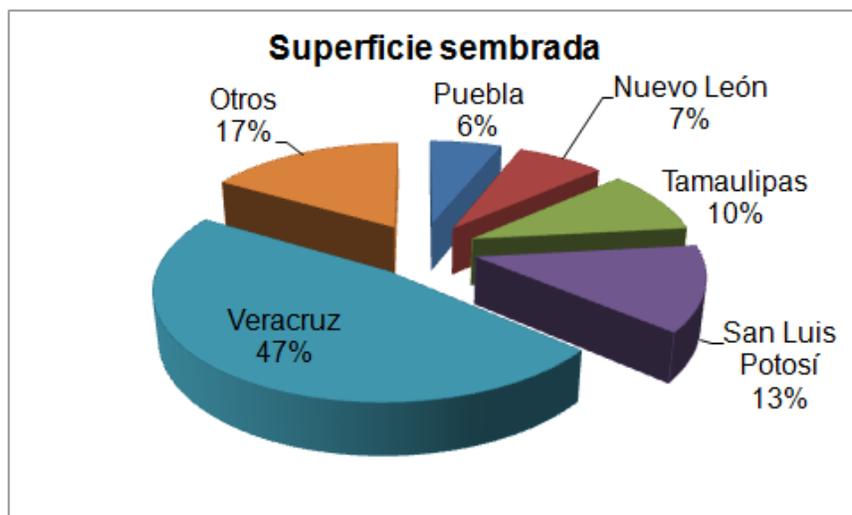


Figura 2. Superficie sembrada de estados productores de naranja, situación al 31 de diciembre de 2009 (Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera, SIAP)

Con respecto al volumen de producción a nivel nacional, el primer es ocupado por Veracruz con un 51% de producción nacional anual que representa un poco mas de 2.08 millones de toneladas seguido de Tamaulipas y San Luis Potosí al 31 de diciembre de 2009, lo cual puede ser apreciado en la **figura 3**.

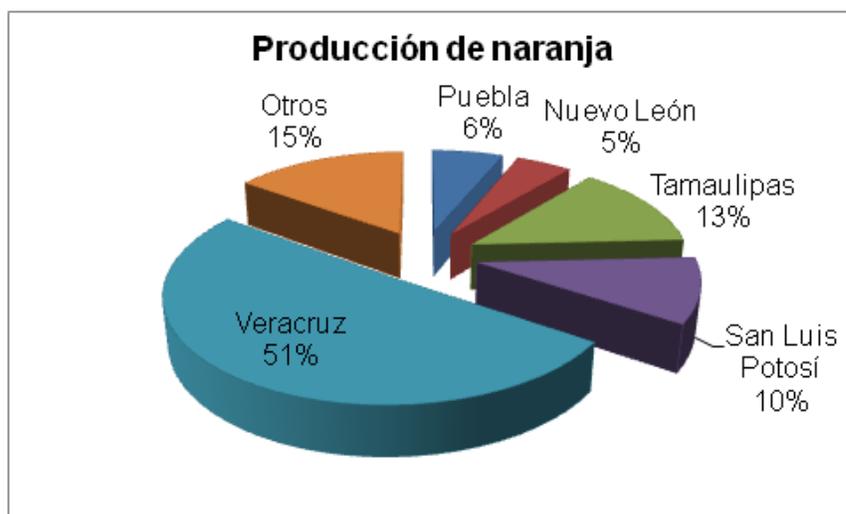


Figura 3. Producción nacional de naranja, situación al 31 de diciembre de 2009 (Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera, SIAP)

1.1.3 PIRÓLISIS

La pirólisis, **figura 4**, es un proceso para transformar la biomasa en líquido (aceite), gas y carbón pirolítico, por lo que ha sido estudiada (**Chen y col., 2003**), es un proceso complejo, en donde su rendimiento hacia productos depende de las condiciones experimentales como son: la presión, especie de biomasa, tipo de reactor, temperatura (**Yun and Lee, 1999; Demirbas, 2002**). El proceso ocurre en un ambiente inerte (en ausencia de oxígeno).

El efecto de la composición y estructura de la biomasa, velocidad de calentamiento, y tiempo de residencia durante la pirólisis y el rendimiento de los volátiles sigue en estudio ya que los rendimientos de los productos del proceso de pirólisis varían dependiendo a las condiciones de operación así como el tipo de biomasa (**Mohan y col., 2006**).

Hay grandes ventajas ambientales que tiene el bio-aceite obtenido de la pirólisis con respecto a los combustibles fósiles (**Churin y Belmon, 1989 y Putun, 2002**).

- El bio-aceite no incrementa el CO₂/Gases de calentamiento global (GCG)
- Emite cantidades pequeñas de SO_x ya que la biomasa contiene cantidades insignificantes de sulfuro,
- Genera 50% menos de las emisiones de NO_x que genera el diesel en una turbina de gas,
- Producido en lugares donde hay grandes cantidades de residuos orgánicos,
- Combustible limpio y causa menos contaminación

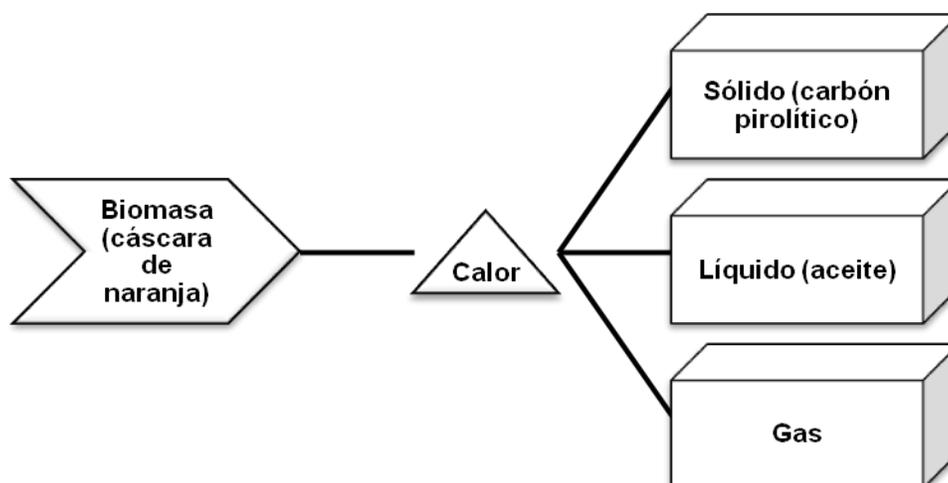


Figura 4. Proceso de pirólisis

En la **tabla 2** se muestra el análisis elemental de la cáscara de naranja donde se observa un alto contenido de carbón en la cáscara de naranja y de limón lo que le da un valor agregado a la biomasa, para ser estudiada como fuente de energía alterna. La relación atómica H/C, nos dice que entre más bajo sea el valor, el polímero estará más ramificado lo que facilitará la ruptura de los enlaces en la pirólisis y con respecto a la relación atómica O/C, mientras más bajo sea el valor, menos compuestos oxigenados se producirán. No existe una amplia literatura respecto al estudio de la cáscara de naranja por lo que solo se presentan estas dos referencias.

Tabla 2. Análisis elemental y próximo

Muestra	Componente (% peso)										HHV (KJ/Kg)	Referencia
	C	H	O ^a	N	S	H/C	O/C	Hum	Czs	CF		
Cáscara de naranja	39.71	6.20	53.03	0.46	0.60	1.88	1.00	9.20	2.94	13.07	16829	Miranda y col., 2009
Cáscara de limón	44.48	6.47	44.27	0.87	0.00	1.74	0.38	9.09	3.85	17.22	17734	Heikkinen y col., 2004

Análisis elemental: C = carbono, H = hidrógeno, O = oxígeno, N = nitrógeno, S = azufre, H/C = Relación atómica hidrógeno-carbono, O/C = Relación atómica oxígeno-carbono.

Análisis próximo: Hum = humedad, Czs = cenizas, CF = carbón fijo, HHV = Elevado poder calorífico.

^a Por diferencia

En la **tabla 3** se muestra los rendimientos sólido-líquido-gas reportados en literatura para diferentes reactores, temperaturas de operación y presión atmosférica de diferentes biomásas.

Los parámetros que determinan si el tratamiento termoquímico de la biomasa favorece a la producción de líquidos, sólidos y gases son: tiempo de residencia, rapidez de calentamiento y temperatura **(Huber y col., 2006)**.

Las condiciones del proceso que favorecen los productos líquidos son tiempos cortos de residencia, rapidez de calentamiento rápido y moderadas temperaturas

Debido a que los tiempos de residencia de las partículas de los volátiles primarios son cortos hay un incremento en el rendimiento del producto líquido **(Uzun y col., 2007)**.

El incremento del carbón pirolítico puede deberse a la coquización secundaria y a las reacciones de repolimerización que pasa frecuentemente en la interfase de sólido-gas a tiempos de residencia largos **(Peng y col., 2000)**.

A altas temperaturas se favorecen algunas reacciones secundarias como el craqueo y algunos procesos de gasificación obteniendo como consecuencia un enriquecimiento en la producción de gas **(Peng y col., 2000)**.

Los mecanismos de reacción de la pirólisis se pueden representar en cuatro etapas tomando como referencia la madera **(Demirbas, 2001)**:

1. Pérdida de humedad y volátiles ligero
2. Rompimiento de la molécula de hemicelulosa; emisión de CO y CO₂

3. Reacción exotérmica provocando que la biomasa alcance temperaturas de 525 a 625 K, emitiendo metano, hidrógeno y etano
4. Necesidad energética para continuar el proceso
5. Descomposición completa

Tabla 3. Comparación de datos experimentales de las características de la pirólisis de distintas biomásas

Biomasa	Equipo	Temperatura máxima, °C	Sólido (%peso)	Líquido (%peso)	Gas (%peso)	Referencia
Mazorca de maíz	Reactor tipo tubo	600	24.0	34.0	42.0	Cao y col., 2000
Cáscara de arroz	Reactor de cama fluidizada ^a	400	33.0	46.5	6.5	Williams y Nugranad, 2000
		450	32.0	43.5	10.0	
		500	29.0	37.0	17.5	
		550	26.8	28.5	25.4	
600	25.5	21.5	34.5			
Centro de oliva	Reactor de muestra cautiva	600	29.0	18.0	53.0	Zabaniotou y col.,2000
Paja de arroz	Reactor de caída libre	800	84.3	1.0	14.7	Zanzi y col., 2002
Cáscara de arroz	Reactor de cama fluidizada ^a	420	35	53	12	Zheng y col., (2005)
		450	29	56	15	
		480	24	56	20	
		510	21	33	26	
540	18	49	33			
Cáscara de almendra	Reactor de cama Fija	300	47.3	41.3	11.4	González y col., 2005
		400	30.6	53.1	16.3	
		500	26.0	49.3	24.7	
		600	23.5	44.3	32.2	
		700	21.7	36.3	42.0	
800	21.5	31.0	47.5			
Paja de arroz	Reactor de lecho fluidizado ^b	400	23	57	20	Lee y col., 2005
Paja de arroz	Reactor de lecho fluidizado ^c	412	32	50	18	Lee y col., 2005
Cáscara de arroz	Reactor semi-continuo ^a	700	43 ^f	46 ^f	11 ^f	Compean, 2006
			42 ^f	47 ^f	12 ^f	
			41 ^g	46 ^g	12 ^g	
Madera (Aserrín)	Reactor batch	500	31.2	50.4	18.4	García-Pérez y col., 2007
				26.2 ^d		
				24.2 ^e		
Madera en virutas	Reactor continuo	500	30.0	57.8	12.2	García-Pérez y col., 2007
				30.9 ^d		
				26.9 ^e		
Cáscara de naranja	Reactor semi-continuo ^a	700	21.9	53.7	24.4	Miranda y col., 2009
		750	20.4	52.5	27.1	

^a Flujo de nitrógeno como gas acarreador, ^b Muestra con agua, ^c Muestra no lavada, Tamb = Temperatura ambiente, ^d Fase acuosa, ^e Fase orgánica, ^f 180 ml/min de gas acarreador (nitrógeno), ^g 180 ml/min de gas acarreador (nitrógeno)

Cao y col., 2000 llevaron a cabo la pirólisis de mazorca de maíz en un reactor tipo tubo a una temperatura máxima de 600°C donde se observó que el rendimiento del gas se vio favorecido con un 42% en peso, el rendimiento del sólido y líquido son de 24 y 34% en peso respectivamente.

Williams y Nugranad, 2000 estudiaron el efecto de la temperatura en el rendimiento de la pirólisis de cáscara de arroz en un reactor de cama fluidizada, utilizando nitrógeno como gas acarreador, el mayor rendimiento del carbón, aceite pirolítico se presentó a la temperatura de 400°C y el mayor rendimiento del gas a una temperatura máxima de 600°C.

Zabaniotou y col., 2000 usaron centro de oliva como biomasa, en un reactor de muestra cautiva a 600°C como temperatura máxima, favoreciendo la producción de gas con un 53% en peso.

Zanzi y col., 2002 estudiaron la pirólisis de cáscara de arroz en un reactor de caída libre a una temperatura máxima de 800°C, favoreciendo la producción de sólido con un porcentaje de 84.4 en peso.

Zheng y col., 2005 llevaron a cabo la pirólisis de cáscara de arroz en un reactor de cama fluidizada, utilizando como gas acarreador el nitrógeno, se llegó a la conclusión de conforme aumentaba la temperatura, el rendimiento del sólido disminuyó, el rendimiento del gas aumentó, pero el rendimiento del líquido no tuvo un comportamiento definido ya que cuando se aumento la temperatura de 420 a 450°C hubo un aumento en el rendimiento, de 450 a 480°C el rendimiento permaneció constante, de 450 a 510°C disminuyó el rendimiento y de 510 a 540°C aumentó el rendimiento.

González y col., 2005 estudiaron la influencia de la temperatura (300°C-800°C) y la velocidad de calentamiento en la composición en el rendimiento de los productos en una atmósfera de nitrógeno, utilizando la cáscara de almendra como biomasa, en un reactor de cama fija. En su estudio observaron que al ir incrementando la temperatura, disminuía la producción de carbón e incrementaba el rendimiento del gas. Con respecto al aceite pirolítico, éste pasa por un rendimiento máximo entre 400 y 500°C y se observó una disminución en su rendimiento a temperaturas más altas, lo cual se debe al fuerte craqueo, el cual incrementa la producción de gas. Al aumentar la velocidad de calentamiento disminuye ligeramente los rendimientos del aceite y carbón pirolítico y aumenta el rendimiento del gas. Los intervalos de producción presentados son variados: 21.5-47.3 % en peso para carbón pirolítico, 31-51.5% en peso para el aceite pirolítico y 11.4-47.5% en peso para gas.

Lee y col., 2005 Investigaron como afecta la temperatura de reacción en el rendimiento del bioaceite y la eficiencia del sistema de remoción de carbón. El bioaceite se obtuvo de la paja de arroz, en una planta escala banco, con cama fluidizada y un sistema de remoción de carbón. Las temperaturas estudiadas fueron entre 400-600°C a una velocidad de alimentación de 1Kg/h. También se investigó el efecto de pretratamiento de la paja de arroz (lavado de la paja) comparando la producción del bioaceite y el contenido de metales alcalinos en el bioaceite con la paja de arroz no lavada. Se examinó la distribución de la partícula de carbón y el contenido de sólidos en el bioaceite para demostrar la eficiencia del sistema de remoción de carbón. Observando que el sistema de remoción y el pretratamiento efectivamente reducen el contenido de metales alcalinos en el

bioaceite y el intervalo de temperatura de reacción óptimo para la producción del bioaceite es 410-510°C.

Compean, 2006 llevó a cabo la pirólisis de cáscara de arroz en grano en un reactor semi-continuo, las pruebas se realizaron a dos flujos de gas acarreador (nitrógeno), 100ml/min y 180ml/min, con una variación mínima en los rendimientos de los productos de pirólisis. El mayor porcentaje en peso del aceite pirolítico obtenido en este estudio fue de 47% peso a 180 ml/min, donde 32% en peso pertenece a la fase acuosa y el 15% en peso a la fase orgánica.

La biomasa a estudiar en este proyecto (cáscara de naranja) de acuerdo a su análisis elemental y el proyecto de pirólisis de cáscara de naranja realizado en el equipo de laboratorio, se considera una buena opción para someterla al proceso de pirólisis debido a que no se a llevado a cabo el mejoramiento del bioaceite de cáscara de naranja, el cual implica realizar una separación de fases para utilizar aquella fase con propiedades similares a un combustible, el cual será visto en el capítulo 2 y un mejoramiento mediante técnicas empleadas en literatura que se verá más a fondo en el capítulo 3. A parte no se ha encontrado gran cantidad de literatura del estudio del proceso pirólisis utilizando la cáscara de naranja como biomasa.

Garcia-Perez y col., 2007 pirolizaron madera de pino en aserrín en un reactor batch, obteniendo un rendimiento de bioaceite de 50.4% en peso donde el 26.2% en peso pertenece para la fase acuosa y 24.2% en peso para la fase orgánica y madera en virutas en un reactor continuo (auger) obteniendo 57.8% en peso de aceite pirolítico de donde 30.9% en peso pertenece a la fase acuosa y 26.9% en peso a la fase orgánica. Observándose un ligero incremento en el rendimiento del

bioaceite y fase orgánica cuando la madera está en virutas y en un reactor continuo.

Miranda y col., 2009 pirolizaron cáscara de naranja en y un reactor semicontinuo con nitrógeno como flujo de gas acarreador, a 700 y 750°C, para ambas temperaturas el rendimiento del aceite pirolítico se vio favorecido con porcentajes de 53.7 y 52.5% en peso.

1.1.4 Plan de tesis

La tesis fue dividida en cuatro capítulos, en el primero de ellos se estableció un diseño de experimentos para el proceso de pirólisis, esto con la finalidad de encontrar las condiciones de estudio donde el rendimiento de la fase orgánica presente en el bioaceite sea un máximo, dichas condiciones fueron utilizadas para recaudar fase orgánica para continuar con la metodología establecida, los resultados serán mostrados en los capítulos posteriores

1.2 EXPERIMENTACIÓN

1.2.1 Materia Prima

La cáscara de naranja, **figura 5**, fue recibida de un negocio de extracción de jugos, cuyas características son mencionadas en la **tabla 4**, fue primeramente separada del bagazo, para posteriormente ser cortada en trozos para su cabida en el reactor y finalmente fueron secadas con aire a temperatura ambiente, utilizando un ventilador de piso de 120 V, dicho procedimiento se muestra en la **figura 6**. La cáscara de naranja se obtuvo de lugares donde se dedican a la elaboración de jugos.

Tabla 4. Características de la materia prima (Fuente propia)

Partes de la naranja sin jugo	
Bagazo	58.2% peso
Semillas	1.3% peso
Cáscara	40.4 % peso



Figura 5. Naranja (Valencia, cosecha de mayo, *citrus sinensis*)

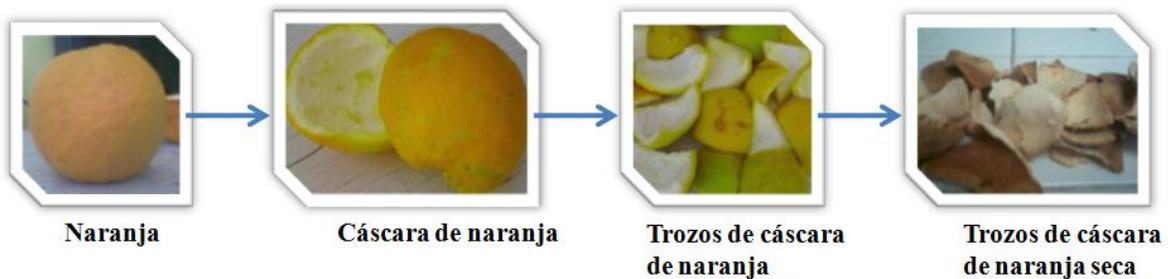


Figura 6. Proceso de tratamiento de la biomasa

1.2.2 Diseño de Experimentos

La pirólisis de cáscara de naranja fue estudiada mediante un diseño de experimentos de 2^3 , en donde se seleccionaron dos niveles, uno alto y uno bajo y los tres factores los cuales son: temperatura (A), tiempo (B) y flujo de gas acarreador (C), cada factor se denominó con una letra mayúscula.

La selección de dichos factores de estudio fue de acuerdo a lo reportado por **Huber y col., 2006.**

La cantidad de biomasa fue fijada en 250g, cantidad escogida para que el reactor no se encuentre demasiado recatado. El diseño experimental 2^3 , el cual consta de ocho corridas de una sola réplica. El arreglo de signos es mostrado en la **tabla 5** y el valor de los dos niveles de cada factor a estudiar aparece en la **tabla 6**.

Tabla 5. Diseño factorial para pirólisis de cáscara de naranja

Corrida	T (°C)	t (h)	Flujo (ml/min)
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

T, Temperatura; t, tiempo

Tabla 6. Valores de los niveles establecidos para cada variables de operación

Nivel	T (°C)	t (h)	Flujo (ml/min)
-	500	2	100
+	700	4	200

1.2.3 Producción de bioaceite

El bioaceite se obtuvo por medio del proceso de pirólisis a presión atmosférica.

El sistema de pirólisis consiste en:

1. Reactor de acero inoxidable de 3.5 pulgadas de diámetro y 32 pulgadas de largo, **figura 7 a).**

2. Horno de calentamiento marca thermolyne, modelo 79400, **figura 7 b).**

3. Tren de trampas de vidrio, **figura 8 a**).

4. Un sistema de enfriamiento que consiste en termos, hieleras, enfriador criogénico y un refrigerante llamado D-limoneno de CTR Scientific, **figura 8 b) y c**).

El procedimiento consiste en:

1. Pesar inicialmente la biomasa (alrededor de 250 g, el tamaño del trozo de la biomasa fue entre 2 a 3 cm de largo y 1mm de espesor), el reactor solo, las trampas de vidrio, manguera, vidrio de manguera (el cual sirve para conectar la manguera a la trampa), unión vidrio-metal, el cual une al reactor con la primera trampa.

2. Montar el equipo de pirólisis como aparece en la **figura 9**.

3. Regular el flujo del gas acarreador (helio praxair, no se utilizó el nitrógeno, ya que la calidad del producto carbón difiere) a la velocidad deseada, el cual se encuentra del lado opuesto de la salida de los gases. El flujo de gas acarreador regulado se utiliza como un purgador en el reactor antes de iniciar la pirólisis con una duración de aproximadamente 40 minuto.

4. Se enfría el D-limoneno con la ayuda de un enfriador criogénico y hielo seco (CO₂) comprado de Praxair.

5. Ya que el limoneno llegue a la temperatura de -60°C se procede a fijar la temperatura en el horno, a la que se desea llegar (de acuerdo a los don niveles seleccionados en el diseño de experimentos) y se procede a iniciar el calentamiento con una rampa de 20°C/min.

6. Se trata de mantener las temperaturas del sistema de enfriamiento bajas (-50°C a -70°C) durante el proceso de pirólisis con la ayuda del hielo seco (CO_2) comprado en Praxair.

7. Durante el proceso de la pirólisis, los volátiles condensados se almacenan en el tren de trampas de vidrio, gracias al sistema de enfriamiento. Se utilizaron en total cinco trampas.

8. Después de transcurrir el tiempo de la pirólisis, se finaliza el calentamiento y se procede a separar las trampas, colocando en las salidas de éstas papel parafina (para evitar el escape de volátiles) y son pesadas cuando el bioaceite está en estado líquido, ya que cuando termina la pirólisis éste está congelado.

9. Se pesa el reactor, manguera, unión de vidrio metal y unión de vidrio de manguera.

10. El aceite recolectado, es extraído en una campana de extracción, **figura 8 d)**, con aditamentos como guantes de látex y mascarilla.

11. Finalmente el aceite pirolítico es pesado, etiquetado y almacenado en un refrigerador para la conservación de los volátiles condensados, alrededor de una temperatura de 5°C , **figura 8 e)**.

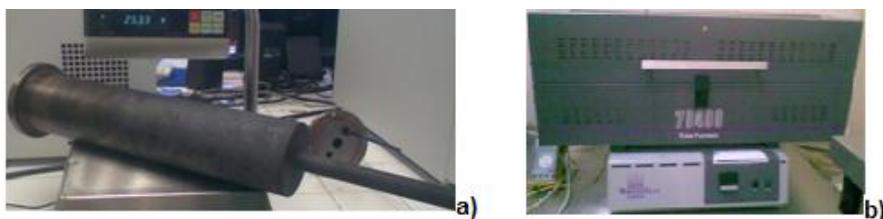


Figura 7. a) Reactor de acero inoxidable y b) Horno Thermolyne modelo 79400

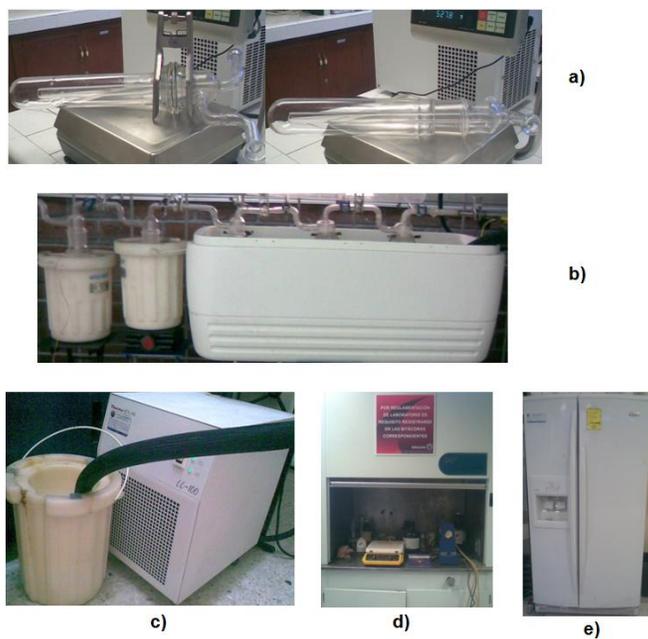


Figura 8. a) Trampas de vidrio, b) y c) Sistema de enfriamiento: hielera, termos, enfriador criogénico, d) Campana de extracción e) Refrigerador: almacenamiento de muestra

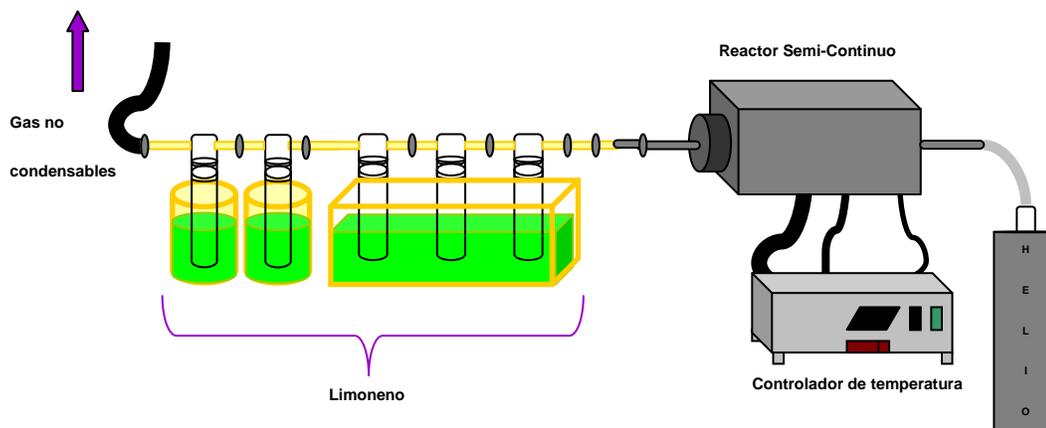


Figura 9. Equipo de pirólisis

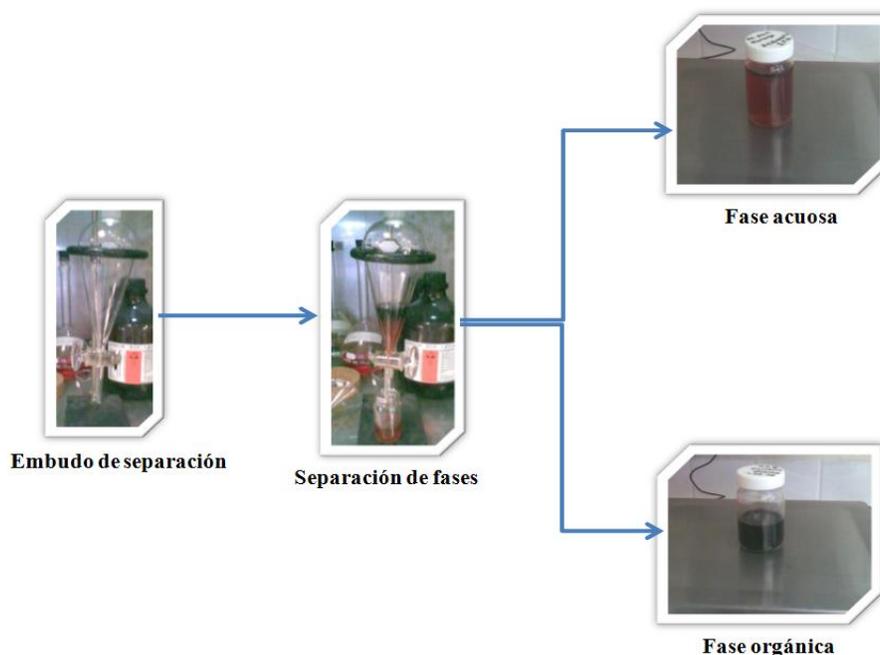


Figura 10. Proceso de separación de fases

Como en el diseño de experimentos planteado, la respuesta corresponde a la fase orgánica, se llevó a cabo la separación de fases del bioaceite como es mostrado en la **figura 10**, esto se realizó en una campana de extracción, con la ayuda de un embudo de extracción y el bioaceite a una temperatura alrededor de 12°C, posteriormente cada fase fue pesada para determinar los rendimientos de cada una.

1.2.4 Balance de materia

Para realizar el balance de materia es necesario:

Pesar las trampas de vidrio, el reactor, unión vidrio-metal, unión de vidrio de manguera, manguera antes y después de la pirólisis, así como el papel parafina

que se adiciona al final al peso de la trampa, para obtener el peso neto del aceite pirolítico mediante la resta de pesos iniciales y pesos finales.

Después es pesado el bioaceite que se recupera y almacena para realizar el balance de materia con respecto a la fase orgánica, la respuesta del diseño de experimentos.

1.2.5 Diseño de experimentos

Se investigó el efecto de la temperatura, tiempo y flujo de gas acarreador (helio) sobre el rendimiento de la fase orgánica presente en el bioaceite. Sea la temperatura del proceso de pirólisis el **factor A**, siendo 500 y 700°C los dos niveles de interés, el tiempo de residencia es el **factor B**, siendo 2 y 4h los dos niveles de interés y el flujo del gas acarreador (helio), es el **factor C**, con 100 y 200 ml/min el nivel bajo y alto respectivamente. Se hizo una sola réplica del experimento. El diseño experimental planteado es un 2^3 .

La combinación de tratamientos se representa con letras minúsculas. Se observa que el nivel alto de cualquiera de los factores una combinación de tratamientos se denota con su correspondiente letra minúscula y el nivel bajo de un factor en una combinación de tratamientos se denota por la ausencia de la letra respectiva. Por ejemplo a, es la combinación de tratamientos con A en nivel alto y BC en nivel bajo y cuando A, B y C están en nivel bajo la combinación de tratamientos se representa con el número 1.

La combinación de los tratamientos en orden estándar son: (1), a, b, ab, c, ac, bc y abc.

El análisis comienza con el cálculo de los efectos promedio de un factor, por ejemplo de A, el efecto de A es el promedio de las corridas donde A está en nivel alto (\bar{y}_A+) menos el promedio de las corridas donde A está en nivel bajo (\bar{y}_A-), esto se expresa en la ecuación 1:

$$A = (\bar{y}_A+) - (\bar{y}_A-)$$

$$= \frac{a + ab + ac + abc}{4n} - \frac{(1) + b + c + bc}{4n}$$

ó

$$A = \frac{1}{4n} [a + ab + ac + abc - (1) - b - c - bc]$$

Ecuación 1. Efecto promedio del factor A (Montgomery, 2007)

Donde n es el número de réplicas, por lo tanto n = 1, de la misma manera, se obtienen los efectos para B y C.

Los efectos de las intersecciones de dos factores por ejemplo AB, es la diferencia entre los efectos promedios de A con los dos niveles de B.

B	Efecto promedio de A
Nivel Alto (+)	$\frac{[(abc - bc) + (ab - b)]}{2n}$
Nivel Bajo (-)	$\frac{[(ac - c) + (a - (1))]}{2n}$

Diferencia
$$\frac{[abc - bc + ab - b - ac + c - a + (1)]}{2n}$$

Efecto promedio
$$AB = \frac{[abc - bc + ab - b - ac + c - a + (1)]}{4n}$$

Ecuación 2 Efecto de interacción AB (Montgomery, 2007)

El cálculo para las demás interacciones AC, BC es de la misma manera.

La interacción ABC se define como la diferencia promedio entre la interacción AB para los dos diferentes niveles de C. Por lo tanto:

$$\begin{aligned}
 ABC &= \frac{1}{4n} [(abc - bc) - (ac - c) - (ab - b) + (a - (1))] \\
 &= \frac{1}{4n} [abc - bc - ac + c - ab + b + a - (1)]
 \end{aligned}$$

Ecuación 3 Efecto de la interacción ABC (Montgomery, 2007)

Las cantidades entre los corchetes, en las ecuaciones de los efectos, son contrastes de las combinaciones de los tratamientos.

A continuación se calculan las sumas de cuadrados de los efectos, éstos se calculan con los contrastes de cada efecto y cada fuente de variación posee un grado de libertad y los grados de libertad totales son el número de observaciones del experimento menos 1.

La suma de cuadrados (SS), se calcula de la siguiente manera, donde n es el número de réplicas:

$$SS = \frac{(\text{contraste})^2}{8n}$$

Ecuación 4 Suma de cuadrados de los factores de diseño experimental 2³ (Montgomery, 2007)

$$SS_T = \sum_k \sum_j \sum_i y^2_{ijk} - \frac{y_{...}^2}{4n}$$

Ecuación 5 Suma de cuadrados totales (Montgomery, 2007)

$$SS_E = SS_T - SS_{factores}$$

Ecuación 6 Suma de cuadrados del error (Montgomery, 2007)

Con la suma de cuadrados (SS) se obtiene la contribución porcentual de cada uno de los factores, ésta es una guía aproximada y efectiva de la importancia relativa de cada factor.

Después de esto se procede a efectuar el análisis de varianza para confirmar la importancia de cada factor encontrada en la contribución porcentual.

Debido a que en el experimento sólo se realizó una réplica, es necesario antes realizar antes del análisis de varianza una selección de los factores que posean una contribución porcentual altamente significativa, para que los demás factores sean enviados a la suma de cuadrados del error (SS_E), ya que debido a que el estudio es de una sola réplica no se cuenta con ninguna estimación interna del error (“o error puro”).

Con la suma de cuadrados (SS) y los grados de libertad se calcula la media cuadrada (MS).

Enseguida el cuadrado medio de la fuente de variación y se divide entre el cuadrado medio del error obteniendo el valor de F_0 de la distribución F, cuyos valores son comparados con el valor de F crítico, que se calcula con un nivel de significancia de 0.05 y los grados de libertad de la fuente de variación y del error, para así obtener las fuentes de variación significativas.

1.3 RESULTADOS DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS

1.3.1 Rendimiento de pirólisis de cáscara de naranja

Los rendimientos del proceso de pirólisis de cáscara de naranja de acuerdo al diseño de experimentos se muestran en la **tabla 7**.

Tabla 7. Rendimientos de pirólisis de acuerdo a un diseño factorial 2^3

Condiciones de operación			Rendimiento (%peso)		
T (°C)	t (h)	Flujo (ml/min)	Sólido	Líquido	Gas
500	2	100	50.7	30.4	18.8
700	2	100	32.6	41.7	25.7
500	4	100	39.7	41.0	19.3
700	4	100	20.7	50.5	28.8
500	2	200	26.1	45.9	28.0
700	2	200	26.2	44.0	29.8
500	4	200	34.6	33.4	32.0
700	4	200	23.6	38.6	37.8

Los resultados de los rendimientos del proceso de pirólisis nos muestran que las condiciones de temperatura a 500°C (nivel bajo), tiempo de 2 h (nivel bajo) y flujo de gas acarreador de 100 ml/min (nivel bajo), favorecen a la producción de sólido con un rendimiento de 50.7% peso debido a que la cantidad de volátiles disminuye ya que está a temperatura moderada, habiendo concordancia con el estudio realizado por **González y col. (2005)**, donde el porcentaje de sólido

(47.3% en peso) se vio favorecido a una temperatura de 300°C. Por el contrario no hubo concordancia con lo reportado con **Zanzi y col. (2002)**, donde el porcentaje de sólido (84.3% en peso) se vio favorecido a una temperatura de 800°C.

Las condiciones de 700°C (nivel alto), tiempo de 4 h (nivel alto) y un flujo de gas acarreador de 100 ml/min (nivel bajo), favorece la producción de líquido con un rendimiento de 50.5% peso, debido a que los tiempos de residencia de los productos volátiles dentro de las partículas de reacción son cortos. Se dice que los tiempos de residencia son cortos ya que es una pirólisis convencional. Habiendo concordancia con **Compean (2006) y Miranda y col., 2009**, donde a temperaturas elevadas se ve favorecido el rendimiento del bioaceite, reportando porcentajes de 47% y 53.7% en peso a 700°C y no habiendo concordancia con **Williams y Nugranad (2000), Zheng y col. (2005) González y col. (2005), Lee y col., (2005) y Garcia-Perez (2007)**, ya que en sus estudios, el mayor rendimiento se obtuvo entre las temperaturas de 400 a 500°C.

Las condiciones de 700°C (nivel alto), tiempo de 4 h (nivel alto) y un flujo de gas acarreador de 200 ml/min (nivel alto), favorece a la producción de gas, esto es debido a que la cantidad de volátiles se incrementa al incrementar la temperatura, hay un mayor arrastre y al incrementar los tiempos de reacción se lleva a cabo un evaporado o quemado de parte del alquitrán condensado. Este resultado tiene concordancia con los autores **Cao y col. (2000), Williams y Nugranad (2000), Zabaniotou y col. (2000) y González y col. (2005)**, reportando que a temperaturas entre 600 a 800°C, la producción de gas se favorece.

Tabla 8. Rendimientos de la fase orgánica y acuosa

Corrida	T (°C)	t (h)	Flujo (ml/min)	Fase Orgánica (%peso)	Fase Polar (%peso)
1	500	2	100	6.2	23.2
2	700	2	100	7.4	32.5
3	500	4	100	8.1	31.9
4	700	4	100	7.1	41.1
5	500	2	200	8.1	36.7
6	700	2	200	6.6	36.1
7	500	4	200	3.6	29.2
8	700	4	200	7.0	30.9

En la **tabla 8** se muestra que el mayor porcentaje de fase orgánica (respuesta del diseño de experimentos) fue de 8.1% en peso, porcentaje que se hizo presente bajo dos condiciones, cuando la temperatura es de 500°C, a un tiempo de 2 y 4 horas y un flujo de gas acarreador de 100 y 200 ml/min. Como se pudo observar no porque se obtiene un mayor porcentaje en peso de líquido se va a obtener un alto porcentaje en peso de fase orgánica. Dicho porcentaje en peso es bajo comparado con lo reportado por **Garcia-Perez y col. (2007)**, ya que en este estudio se obtuvo un rendimiento del 30.9% en peso de fase orgánica. **Compean (2006)** reporta un rendimiento del 15% en peso de fase orgánica que representa casi el doble de rendimiento comparado con el nuestro.

En el caso de la fase acuosa, el mayor rendimiento fue de 41.1% en peso bajo las condiciones de 700°C, 4 horas y 100 ml/min, dicho rendimiento es mayor al reportado por **Garcia-Perez y col. (2007)**, cuya producción de fase acuosa fue de

30.9% en peso y **Compean (2006)**, obtuvo un rendimiento del 32% en peso, valores un poco por debajo de lo encontrado en nuestro estudio.

La variación presente en el porcentaje el peso de fase orgánica es debido a las reacciones secundarias homogéneas y heterogéneas ya que cuando se ven presentes el contenido de agua y gas incrementa, también hay que tomar en cuenta que son lotes distintos.

Como es mostrado en la **tabla 8** fueron dos las condiciones para la obtención de un mayor porcentaje en peso de fase orgánica, pero la que nos conviene de acuerdo a literatura (**Huber y col., 2003**) es a tiempos de residencia cortos para favorecer la producción del bioaceite, por lo tanto las condiciones del estudio para obtener un máximo en el rendimiento de la fase orgánica es a 500°C, 2 horas y un flujo de fase acarreador de (200 ml/min). Estos parámetros favorecen a la producción de la fase orgánica del bioaceite ya que como se encuentra el proceso a temperaturas moderadas no se ven favorecidas algunas reacciones secundarias como el craqueo y algunos procesos de gasificación que favorecen a la producción del producto gaseoso, como tampoco se favorecen las reacciones de coquización secundaria y la repolimerización que sucede con frecuencia en la interfase de sólido-gas ya que el tiempo de residencia es corto y el flujo de gas acarreador es alto.

A parte de las pirólisis realizadas para completar el diseño de experimentos de ocho corridas, se llevaron a cabo 10 pirólisis más, para la recaudación de fase orgánica para los estudios posteriores de acuerdo a las condiciones a las cuales el rendimiento de la fase orgánica fue mayor, sólo el tiempo de residencia fue

aumentado dos horas más debido a que la cantidad de biomasa es mayor comparada con la utilizada para las corridas del diseño experimental. Los rendimientos son mostrados en la **tabla 9**.

Tabla 9. Rendimientos de pirólisis (T = 500°C, t= 4h y flujo de He = 200 ml/min)

No.	Biomasa (g)	Rendimiento (%peso)		
		Sólido	Líquido	Gas
1	391.9	45.9	42.9	11.2
2	451.0	37.4	36.3	26.2
3	327.4	35.9	32.8	31.3
4	451.0	37.4	36.1	26.5
5	455.4	31.3	39.9	28.7
6	436.8	34.4	39.4	26.2
7	377.5	28.4	43.6	28.0
8	418.2	31.3	36.3	32.4
9	560.6	33.7	39.0	27.3
10	563.7	32.5	37.7	29.8
11	552.1	37.1	34.5	28.4

El rendimiento del bioaceite de las pirólisis mostradas anteriormente se encuentra entre 34 a 44% en peso.

El mayor rendimiento del sólido, líquido y gas fue de 45.9%, 43.6% y 29.8% en peso respectivamente.

Existe una variación en el rendimiento del bioaceite así como en el rendimiento de la fase orgánica debido a las reacciones secundarias que favorecen a producción de agua y gas como lo mencionó **Garcia-Perez y col., 2007**.

1.3.2 Control de la temperatura del horno

Para obtener la rampa de calentamiento en el reactor y ver la temperatura a la cual llegaba, fijando la temperatura del horno a 500 y 700°C se obtuvieron las siguientes gráficas en las cuales se muestra la temperatura del horno y reactor contra el tiempo.

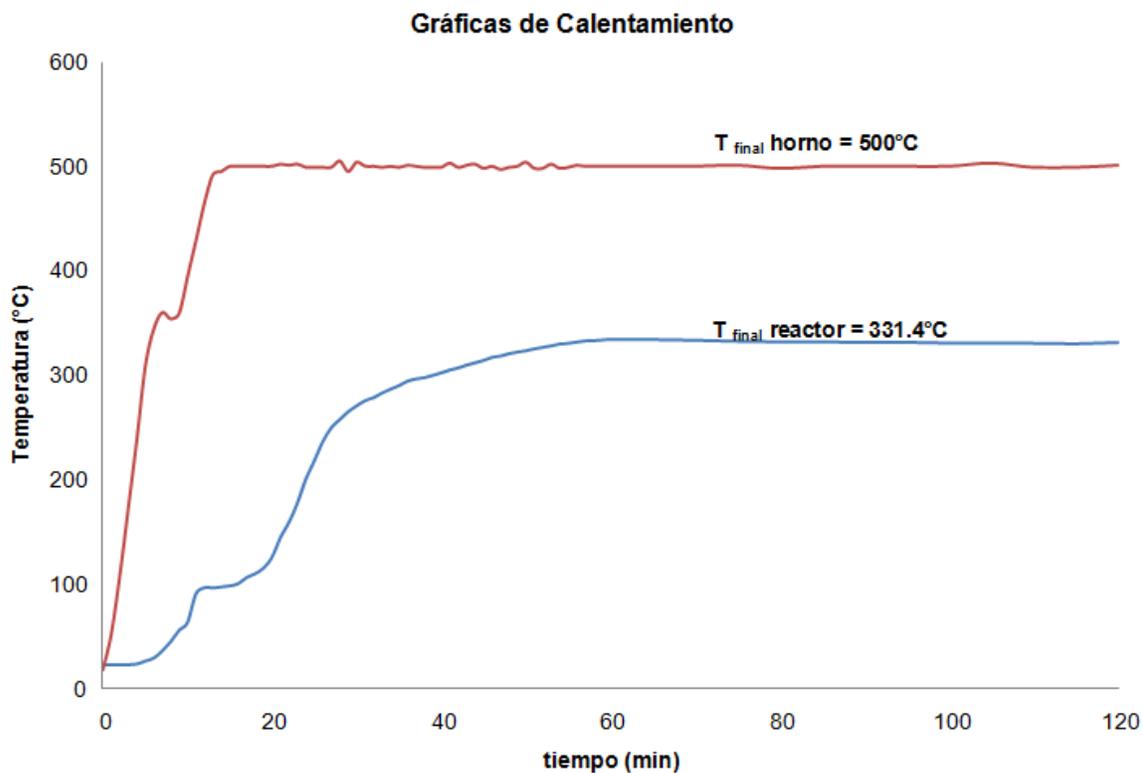
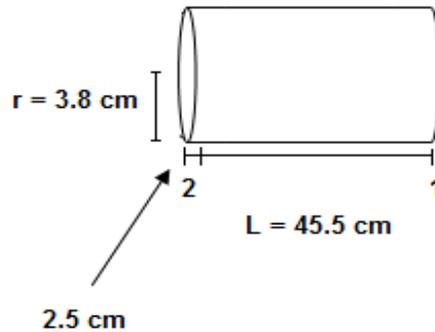


Figura 11. Gráfica de calentamiento de horno y reactor en pirólisis (500°C, 2h y 200ml/min)

Como se puede observar la temperatura a la cual llega el reactor comparada con la del horno fue de menos de aproximadamente 200°C. La rampa de calentamiento encontrada fue de 18°C/min. Cuando el horno llega a la temperatura final se mantiene en 500°C ± 5°C, que es un buen control.

1.3.3 Intervalo de tiempos de residencia de los volátiles

Se llevó a cabo el cálculo del intervalo de tiempo de residencia de los volátiles el cual se muestra a continuación:



Los tiempos encontrados se enlistan en la siguiente tabla:

Tabla 10. Intervalos de tiempos de residencia en el reactor de volátiles

Flujo (cm^3/min)	$r(\text{cm})$	$L(\text{cm})$	$A(\text{cm}^2)$	velocidad (cm/min)	$t(\text{min})$
100	3.8	2.5	29.83	3.35	0.75
		45.5	542.906	0.18	247.02
200	3.8	2.5	29.83	6.70	0.37
		45.5	542.906	0.37	123.51

Donde el intervalo de tiempos de residencia de los volátiles encontrados a 100 ml/min fue de 45 segundos a 4 horas y para el caso de 200 ml/min el intervalo de tiempos de residencia fue de 22 segundos a 2 horas.

Se puede observar que a medida que se aumenta el flujo de gas acarreador, el tiempo de residencia de los volátiles disminuye ya que el arrastre es mayor.

1.3.4 Resolución del diseño de experimentos

Se estudió el efecto de la temperatura (A), tiempo de residencia (B) y flujo de gas acarreador (C) sobre el rendimiento de la fase orgánica (% en peso).

Tabla 11. Matriz del diseño

Corrida	A (°C)	B (h)	C (ml/min)	Tratamientos	% en peso de fase orgánica
1	500	2	100	1	6.16
2	700	2	100	a	7.38
3	500	4	100	b	8.07
4	700	4	100	ab	7.07
5	500	2	200	c	8.09
6	700	2	200	ac	6.64
7	500	4	200	bc	3.59
8	700	4	200	abc	7.01

A, Temperatura; B, tiempo; C, Flujo de gas acarreador

Se realizaron los cálculos de contraste, efectos, suma de cuadrados (SS) y contribución porcentual para cada factor lo cual se muestra en la siguiente figura.

Tabla 12. Contribución porcentual

Contrastes	Efectos	Contribución Porcentual		
54.01	6.751	PROMEDIO		
2.19	0.548	0.600	4.149	A
-2.53	-0.633	0.800	5.537	B
2.65	0.663	0.878	6.075	AB
-3.35	-0.838	1.403	9.708	C
1.75	0.438	0.383	2.649	AC
-5.73	-1.433	4.104	28.401	BC
7.09	1.773	6.284	43.482	ABC
	SUMA	14.451	100	

A, Temperatura; B, tiempo; C, Flujo de gas acarreador

Como el diseño de experimentos es de una sola réplica, es necesario que antes del análisis de varianza se seleccionen los factores de contribución

porcentual significativa como es el caso las interacciones BC y ABC. Esto también puede verse en la gráfica de probabilidad normal.

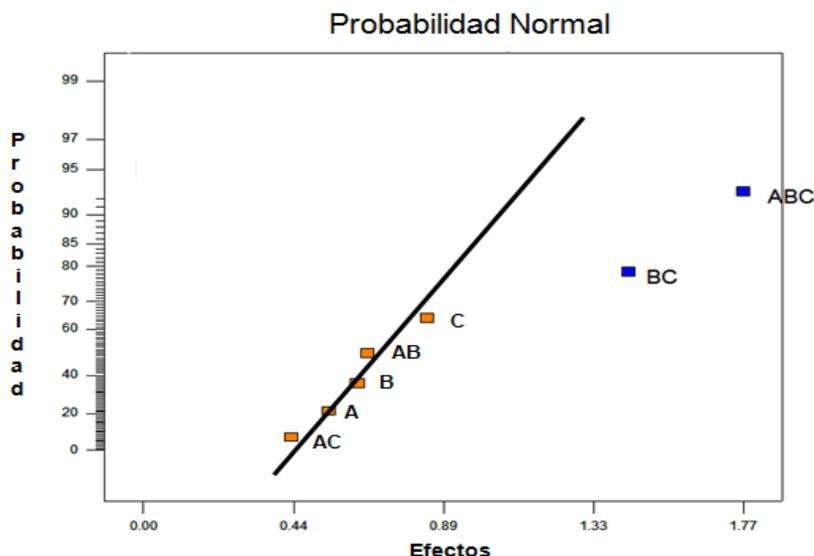


Figura 12. Gráfica de Daniells de los efectos de las fuentes de variación, Temperatura (A), tiempo (B), flujo del gas acarreador (C).

Como se puede ver en la gráfica de probabilidad normal, los factores BC y ABC, no siguen una distribución normal, por lo tanto estos serán estudiados para determinar cual de éstos, es la fuente de variación significativa.

El análisis de varianza es mostrado a continuación, para los factores de contribución porcentual significativa.

Tabla 13. Análisis de varianza ($\alpha = 0.05$)

Fuente de variación	SS	G.L.	Media Cuadrada	Fo	Efecto
BC	4.10	1	4.10	5.05	
ABC	6.28	1	6.28	7.73	SIGNIFICATIVO

Error	4.06	5	0.81		
Total	14.45	7			

(A) Temperatura, (B) tiempo, (C) Flujo de gas acarreador
 SS = Suma de cuadrados, G.L. = Grados de libertad
 F (0.05, 1,4) crítica = 7.709

Para cada fuente de variación se calculó el valor de F_o , de la distribución F, cuyo valor fue comparado con el de F crítica, el cual se calcula con un nivel de significancia (α) de 0.05, y los grados de libertad de la fuente de variación y el error. Si el valor de F_o es mayor que F crítica, la fuente de variación es significativa, este caso se presentó para la interacción ABC por lo que podemos concluir que tal interacción es una fuente de variación significativa.

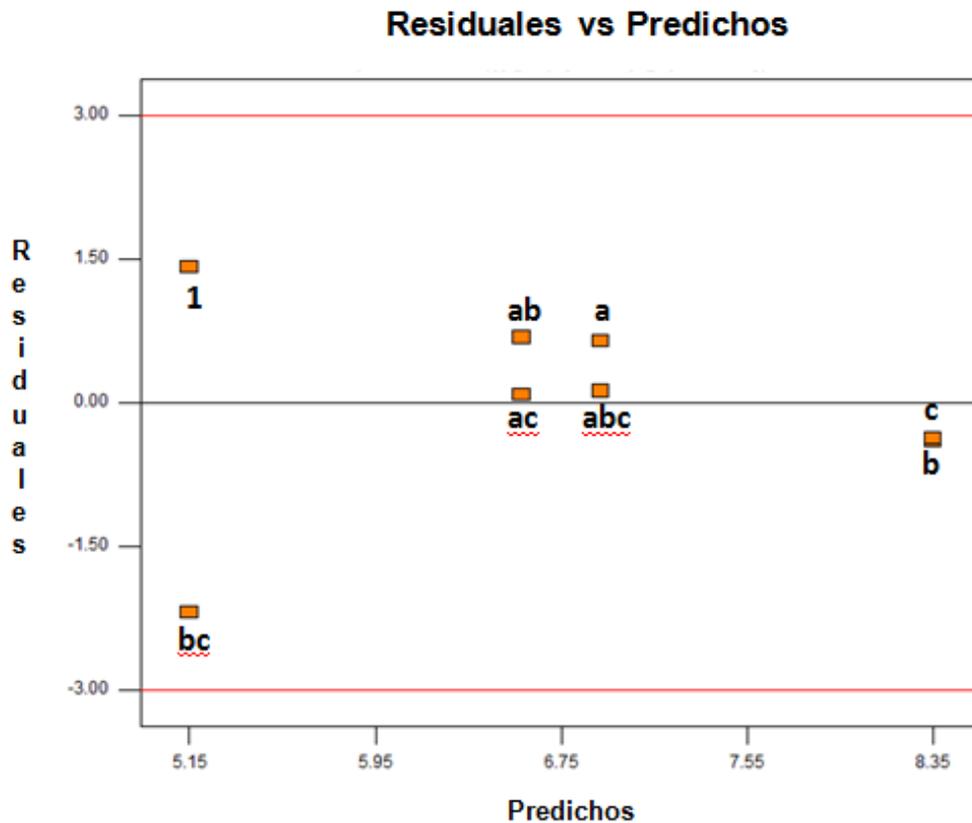
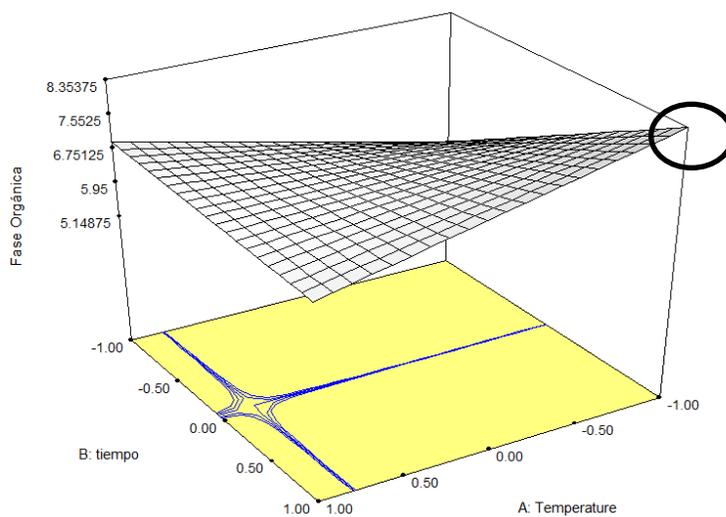


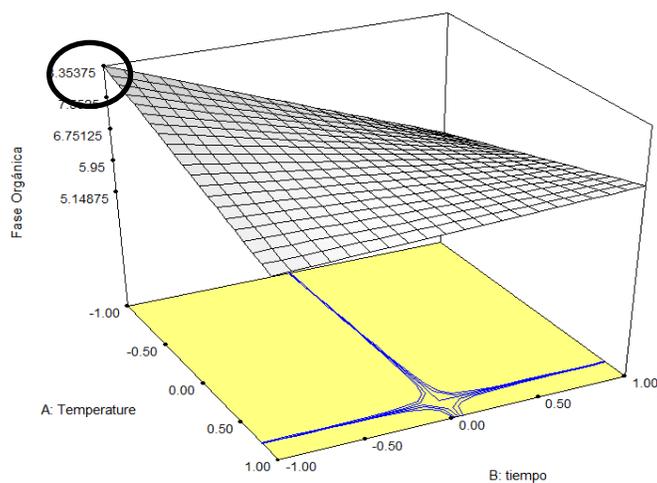
Figura 13. Gráfica de Varianza constante

La gráfica de varianza constante parece ser satisfactoria, por lo que no hay motivo de dudar de la validez de las conclusiones.

Por último se obtuvieron las gráficas de contorno en 3D, dichas gráficas nos ayudarán observar el comportamiento de las variables de estudio para así determinar las condiciones de estudio, que nos produzca un máximo en el rendimiento de la fase orgánica, estas son mostradas a continuación en la **figura 14 a) y b).**



a)



b)

Figura 14. Gráficas de superficie de respuesta en 3D: a) Flujo de gas acarreador en nivel bajo (100ml/min) y b) Flujo de gas acarreador en nivel alto (200ml/min).

En la **figura 14 a)**, a un flujo de gas acarreador de 100 ml/min, para obtener un máximo en el porcentaje en peso de fase orgánica es manteniendo la temperatura en un nivel bajo (500°C) y el tiempo en un nivel alto (4h).

En la **figura 14 b)**, a un flujo de gas acarreador de 200ml/min, para obtener un máximo en el porcentaje en peso de fase orgánica es manteniendo la temperatura y tiempo en nivel bajo (500°C y 2h).

En los comportamientos encontrados para ambos niveles del gas acarreador, se tiene que en nivel bajo del gas acarreador (100ml/min) se requiere que el tiempo de residencia esté en un nivel alto (4h) y a 200ml/min de gas acarreador el tiempo de residencia debe ser de 2h, esto puede deberse a que como la pirólisis es una pirólisis convencional se requiere tiempos de residencia mayores a comparación de los tiempos de residencia de la pirólisis rápida.

Cuando la biomasa tiene un mayor tiempo de residencia, como es una pirólisis convencional, se requiere un menor arrastre y cuando la biomasa tiene tiempos de residencia cortos para poder obtener el máximo rendimiento de fase orgánica se requiere un mayor arrastre.

Los parámetros de operación encontrados representan las condiciones a las cuales se obtiene un máximo en el rendimiento de la fase orgánica, pero si se quisiera encontrar un óptimo se requiere realizar más pruebas para encontrarlo.

Lamentablemente no se ha encontrado literatura acerca de un diseño de experimentos donde la variable de respuesta sea la fase orgánica para así poder realizar una comparación.

1.4 CONCLUSIONES

Las condiciones de estudio para un mayor rendimiento de bioaceite (50.5% en peso) fue a 700°C, 4h y 100 ml/min de gas acarreador (He).

Las condiciones de estudio para un favorecer la producción de fase orgánica (8.1% en peso) fue a 500°C, 2h y 200 ml/min de gas acarreador (He).

Al obtener un mayor rendimiento de bioaceite, eso no garantiza que el rendimiento de la fase orgánica también sea mayor.

En la gráfica de varianza constante no muestra una variación significativa de los datos obtenidos con la correlación matemática comparados con los datos experimentales.

De acuerdo a las gráficas de superficie de respuesta las condiciones de operación para obtener un máximo en el rendimiento de la fase orgánica son: fijando el flujo de gas acarreador en nivel bajo (100 ml/min), se requiere que la temperatura esté en un nivel bajo (500°C) y el tiempo en un nivel alto (4h). Fijando el flujo de gas acarreador en nivel alto (200 ml/min), se requiere que la temperatura y el tiempo estén en un nivel bajo (500°C y 2h).

1.5 REFERENCIAS

Antal Jr. M. J. in: Boer, K. and Duffie, J., eds.; Biomass pyrolysis: a review of the literature part 1-carbohydrate pyrolysis. Part 2-lignocellulose pyrolysis; *Advances in Solar Energy, American Solar Energy Society*, New York (1982).

Atutxa A., Aguado R., Gayubo A. G., Olazar M. and Bilbao J.; Kinetic Description of the Catalytic Pyrolysis of Biomass in a Conical Spouted Bed Reactor; *Energy & Fuels*: 19, 765-774 (2005).

Cagler A. and Demibras, A.; Conversion of cotton cocoon shell to hydrogen rich gaseous products by pyrolysis; *Energy Convers. Manage*: 43,489 (2002).

Cao Q., Xie K.-C., Bao W.-R., Shen S.-G.; Pyrolytic behaviour of waste corn cob. *Bioresour. Technol.*: 94, 83-89 (2000).

Chen G, Andries, J. and Spliethoff, H.;Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production; *Energy Convers. Manage*: 44, 2289-2296 (2003).

Churin E. and Belmon B.; What can we do with pyrolysis oils? In Pyrolysis and Gasification; Ferrero G. L., Maniatis K., Buekens A., Bridgwater A. V., Eds.; *Elsevier Applied Science*, London: 326-333 (1989).

Compean J., Obtención de bio-aceite mediante la pirólisis de cáscara de arroz, *Universidad Autónoma de Nuevo León*, Facultad de Ciencias Químicas; Tesis de maestría (2006).

Demirbas A.; Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals; *Energy Conversion and Management*: 42 (11), 1357-1378 (2001).

Demirbas A.; Hydrogen production from biomass by gasification process; *Energy Source*: 24, 59 (2002).

Demirbas A.; Combustion Characteristics of Different Biomass Fuels; *Pogress Energy Combust Sci*: 30, 219-30 (2004).

Demirbas A.; Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues: 31, 171-192 (2005).

FAOSTAT. Base de datos estadísticos de la FAO. Página consultada el 21 de abril de 2010. Vinculo: <http://faostat.fao.org/DesktopDefault.aspx?PageID=339&lang=es>

Garcia-Perez M., Adams T., Goodrum J., Geller D. and Das K.; Production and Fuel properties of pine chip bio-oil/biodiesel blends: *Energy and Fuels*, 21, 2363-2372 (2007).

González J. F., Ramiro A., González C. M., Gañán J., Encinar J. M., Sabio E. and Rubiales J.; Pyrolysis of Almond Shells. Energy Applications of Fractions; *Ind. Eng. Chem. Res.*: 44, 3003-3012 (2005).

Heikkinen J.M., Hordijk W. and H. Spliethoff; Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*: 71, 883-900 (2004).

Huber G., Iborra S., and Corma A.; Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering; *Chem. Rev.*: 106, 4044 – 4098 (2006).

Islam M. N., Ani F. N.; Techno-economics of rice husk pyrolysis, conversion with catalytic treatment to produce liquid fuel; *Bioresourse Techbology*: 73, 67-75 (2000).

Lee K-H., Kang B-S., Park Y-K., and Kim J-S.; Influence of reaction temperature, pre-treatment, and a char removal system on the production of bio-oil from rice straw by fast pyrolysis, using a fluidized bed: 19, 2179-2184 (2005).

- Mekendry P.;** *Bioresour. Technol.*: 83, 37-46 (2002).
- Miranda R., Bustos D., Sosa C., Gutiérrez M., Rodríguez M.;** Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*: 86, 245-251 (2009).
- Mohan D., Pittman Ch. U., and Steele P.H.;** Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical Review; *Energy and Fuels*: 20, 848-889 (2006).
- Montgomery D.;** Diseño y análisis de experimentos, *Limusa Wiley*: 2da edición, 218-241, ISBN-13: 978-968-18-6156-6 (2007).
- Özçimen D., Karaosmanoğlu F.,** Production and characterization of bio-oil and biochar from rapeseed cake, *Renewable Energy*:29, 779–787 (2004).
- Panigrahi S., Chaudhari S.T., Bakhshi N.N., Dalai A.K.,** Production of Synthesis Gas/High-Btu Gaseous Fuel from Pyrolysis of Biomass-Derived Oil, *Energy & Fuels*: 16, 1392-1397 (2002).
- Peng W., Wu Q., and Tu P.;** Effects of temperature and holding time on production of renewable fuels from pyrolysis of *Chlorella protothecoides*; *Journal of Applied Phycology*: 12, 147-152 (2000).
- Praxair México.** Página visitada durante mayo 2010. Vínculo: <http://www.praxair.com.mx/portal/site/praxair/Nitrogeno/>
- Putun E.;** *Energy Sources*: 24(3), 275-285 (2002).
- Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera.** Página visitada durante enero 2010. Vínculo: <http://www.siap.gob.mx>.
- SIAP.** Servicio de Información y Estadística Agroalimentaria y Pesquera. Página consultada el 10 de enero de 2010. Vínculo: http://w4.siap.gob.mx/sispro/IndModelos/SP_AG/Naranja/Descripcion.pdf.

U.S. Department of Energy (DOE). Vínculo: http://www.l.eere.energy.gov/biomass/pdfs/biomass_program_mypp.pdf.

Uzun B., Pütün A., and Pütün E.; Rapid pyrolysis of olive residue. 1. Effect of heat and mass transfer limitations on product yields and bio-oil compositions; *Energy and Fuels*; 21, 1768-1776 (2007).

Williams P. T. and Nugranad N.; Comparison of products form the pyrolysis and a catalytic pyrolysis of rice husks; *Energy*. 25, 493-513 (2000).

Yan J., Alvors P. and Eidensten L.; *Mech. Eng.*: 117, 94-98 (1997).

Yun, Y. and Lee, G.J.; Efect of pressure in coal pressure in coal pyrolysis observed by high pressure TGA; *Korean J. Chem. Eng.*: 16, 789 (1999).

Zabaniotou A., Kalogiannis G., Kappas E., Karabelas A. J.; Olive residues (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics; *Biomass Bioenergy* : 18, 411-420 (2000).

Zanzi R., Sjöström K., Björnbom E.; Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature; *Biomass Bioenergy* : 23, 357-366 (2002).

Zheng, J. L., X. F. Zhu, Q. X. Guo, Q.-S. Zhu; Thermal conversion of rice husks and sawdust to liquid fuel, *Waste Management* (2005).

CAPÍTULO 2. PIRÓLISIS DE BIOMASA: DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS

N. Hernández Olvera, R. Miranda-Guardiola*

Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias Químicas.

RESUMEN

La fase orgánica y fase polar del aceite pirolítico de cáscara de naranja, fue analizada mediante cromatografía de gases acoplado a masas (GC/MS) y espectroscopía de infrarrojo (IR). También se realizó el análisis de termogravimetría (TGA), pero éste se realizó para la fase orgánica y dos combustibles fósiles. Las principales familias encontradas en la fase orgánica fueron, en orden de importancia: terpenos, característicos de los cítricos, monoaromáticos, alcanos, ácidos carboxílicos, ésteres, hidrocarburos policíclicos aromáticos, alquenos, furanos y polienos. Para la fase acuosa se utilizó el mismo método, encontrando las siguientes familias presentes: las dicetonas policíclicas, monoaromáticos (fenoles) y azúcares.

PALABRAS CLAVES: Fase orgánica, fase polar, TGA, GC/MS y IR

2.1 INTRODUCCIÓN

Muchas biomásas han sido identificadas de las cuales solo soja, palma, girasol, semilla de algodón, semilla de colza y cacahuete son consideradas como combustibles alternativos potenciales para motor de diesel (**Goering y col., 1982; Pryor y col., 1982**).

Una variedad de biocombustibles se pueden producir de la biomasa incluyendo líquidos combustibles tales como etanol, metanol, biodiesel y biocombustibles gaseosos tales como hidrógeno y metano, estos biocombustibles son principalmente usados en vehículos, pero también pueden ser usados en motores para la generación de electricidad.

La diferencia significativa que existe entre los bioaceites y los combustibles derivados del petróleo es el alto contenido de oxígeno. Los bioaceites poseen un intervalo de oxígeno de 10 a 45% y el petróleo prácticamente no tiene, los biocombustibles tienen bajo contenido de sulfuro y bajo nivel de nitrógeno (Demibras, 2008).

Debido a la amplia variedad de ácidos, fenoles y aldehídos que contiene el bioaceite crudo, exhibe propiedades indeseables como es la acidez e inestabilidad térmica **(Demibras, 2007 y Luo y col., 2004)**.

Existen una variedad de instrumentos para analizar el bioaceite derivado de biomasa, entre los cuales están:

2.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA), es una técnica termo-analítica que mide la cantidad y razón de cambio de peso de un material como una función de temperatura o tiempo en una atmósfera controlada.

Se mide el cambio en la masa de una sustancia en función del aumento de la temperatura y el cambio se correlaciona con la estabilidad térmica de un material, que se relaciona directamente con la volatilidad del material o la descomposición térmica de productos gaseosos, este análisis es rápido, bajo costo **(Chad y col., 2009)**.

La técnica puede caracterizar materiales que experimentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación o deshidratación.

El análisis puede incluir las variables de intervalo de temperatura, velocidad de calentamiento, tipo de rampa de calentamiento. Se mide la variación del peso en función del tiempo, a una cierta temperatura.

Las variables que pueden ser modificadas en el equipo son: gas acarreador, la velocidad de calentamiento, tamaño de partícula y cantidad de muestra, dependiendo a los resultados que se desean obtener.

Por lo general se recomienda trabajar a velocidades de calentamiento mínimas para registrar hasta la más mínima pérdida de peso, con respecto a la temperatura; y con una cantidad de muestra pequeña para disminuir la interacción de materia y energía entre las partículas de la muestra.

La pérdida de peso de un material puede corresponder a cambios termoquímicos como su descomposición.

Para el estudio de las reacciones de descomposición también se puede utilizar la técnica de termogravimetría, ya que los resultados obtenidos se pueden interpretar como el cambio de fase de un sólido a un gas, el peso inicial disminuye ya que la fase gaseosa es purgada con ayuda del gas acarreador, por el contrario cuando la reacción es inversa habrá un incremento en el peso, como ocurre en las reacciones de humidificación.

Tabla 14. Temperaturas iniciales, finales y de pico para cada etapa de análisis termogravimétrico

Biomasa	Ti (°C)	Tf (°C)	etapas	Tp (°C)	Referencia
Aserrín	25	90	1	60	García-Pérez y col., 2007
	90	200	2	150	
	200	300	3	220	
	300	350	4	310	
	350	500	5	370	
Virutas de	25	120	1	100	

madera				
	120	220	2	180
	220	310	3	260
	310	380	4	350
	380	500	5	380

Ti, temperatura inicial; Tf, temperatura final; Tp, temperatura de pico
 Nitrógeno como atmósfera inerte
 Fase orgánica analizada

García-Perez y col., 2007 para el análisis de termogravimetría utilizaron un Mettler Toledo (TGA)/STDA851e. Para todas las pruebas se usó una masa inicial de 5 mg. Fue utilizado el nitrógeno para atmósfera inerte a 50 cm³/min para la remoción de lo evaporado y el producto craqueado del horno. Las muestras se calentaron de 25 a 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Analizaron la fase orgánica del aceite pirolítico de madera de pino en esfera y astilla, por medio de un análisis termogravimétrico (TGA), donde las curvas DTG mostraron cinco familias de componentes: denominados grupo A, formado principalmente de agua y componentes orgánicos de bajo peso molecular (menor a 110 g/mol), con puntos de ebullición debajo de 200°C.

Grupo B, Monoaromáticos (compuestos químicos que ocurren naturalmente en las plantas de materiales de base para la biosíntesis de lignanos y lignina) y furanos, con puntos de ebullición entre 100°C y 300°C, puntos de ebullición similares al de la gasolina.

Grupo C, formado de azúcares, componentes extractivos derivados y dimeros con puntos de ebullición entre 200°C y 300°C.

Grupos D y E tienen una alta masa molar, tienen pesos moleculares entre 500 y 1000 g/mol.

2.1.2 Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas (GC/MS)

Se ha convertido en una herramienta poderosa para el análisis de mezclas orgánicas. Algunos fabricantes ofrecen equipos de cromatografía de gases que pueden acoplarse directamente con distintos tipos de espectrómetros de masas de barrido rápido. El caudal de las columnas capilares es generalmente lo suficientemente bajo como para que la salida de la columna pueda introducirse directamente en la cámara de ionización de un espectrómetro de masas.

La mayoría de los espectrómetros de masas cuadrupolar se suministran con los accesorios necesarios para ser acoplados a un equipo de cromatografía de gases.

Han aparecido diversos espectrómetros de masas desde finales de los años setenta, diseñados específicamente como detectores para cromatografía de gases.

La muestra de entrada de la fuente de iones es muy pequeña (microlitros), donde los componentes de la muestra se convierten en iones gaseosos mediante el bombardeo con electrones, fotones, iones o moléculas o con energía eléctrica o térmica. La señal de salida de la fuente de iones es un flujo de iones positivos o negativos gaseosos que son acelerados en el analizador de masas.

El espectrómetro de masas contiene un detector que convierte el haz de iones en una señal eléctrica que puede ser procesada, almacenada y mostrada en pantalla.

Los espectrómetros de masas requieren un complejo sistema de vacío para mantener una baja presión en todos los componentes, salvo en el sistema de procesamiento de la señal y lectura.

La presentación de los datos se agrupan en dos categorías, tiempo real y reconstruido por ordenador, de los cuales se puede elegir entre los cromatogramas que registran la intensidad de todos los iones en función del tiempo, los cromatogramas que registran la intensidad de un ion seleccionado en función del tiempo y los espectros de masas de diversos picos.

Algunos instrumentos están equipados además con colecciones de espectros para la identificación de los compuestos.

Estos instrumentos de GC/MS se han utilizado para la identificación de cientos de componentes que están presentes en sistemas naturales y biológicos (**Skoog y col., 2001**).

Tabla 15. Familias encontradas mediante GC/MS para distintas biomosas

Biomasa	Condiciones de operación	Familias	Referencia
Lodos de aguas residuales ^{a,c}	Ti = 40°C , 5 min 5°C/min a 300°C, 30min	alcanos aldehídos alquenos cetonas compuestos nitrogenados ésteres hidrocarburos policíclicos aromáticos monoaromáticos terpenos y esteroides	Domínguez y col., 2003

Aserrín ^c	Ti = 40°C , 1 min 6°C/min a 260°C, 12min	ácidos carboxílicos aldehídos cetonas ésteres esteroles furanos hidrocarburos policíclicos aromáticos monoaromáticos terpenos	García-Perez y col., 2007
Madera en virutas ^c	Ti = 40°C , 1 min 6°C/min a 260°C, 12min	ácidos carboxílicos cetonas hidrocarburos policíclicos aromáticos monoaromáticos	
Madera de pino ^{a,b} Corteza de pino ^{a,b} Madera de roble ^{a,b}	Ti = 40°C , 4 min 5°C/min a 280°C, 15min	ácidos carboxílicos alcoholes aldehídos azúcares cetonas furanos monoaromáticos	Ingram y col., 2008
Cáscara de naranja ^b	Ti = 30°C , 5 min 5°C/min a 110°C, 5min 10 °C/min a 300°C, 10 min	ácidos carboxílicos alcoholes cetonas monoaromáticos terpenos	Miranda y col., 2009

^a Helio como gas acarreador; ^b Bioaceite (Fase orgánica + Fase polar); ^c Fase orgánica
Ti, temperatura inicial

Domínguez y col., 2003 Separaron la fase acuosa de la fase orgánica por medio de decantación. Después la fase orgánica fue disuelta en diclorometano enseguida fue secada con sulfato de sodio anhidro y finalmente filtrada. Se analizó por GC/MS usando un cromatógrafo de gas Hewlett-Packard HP 6890 acoplado con un detector cudrupolar HP 5973. El helio se empleó como gas acarreador con un flujo constante de 0.9 ml/min.

La temperatura inicial de horno fue de 40°C manteniéndose a esa temperatura durante 5 minutos, después se programó a una rampa de 5°C/min hasta 300°C manteniéndose a esta temperatura durante 30 minutos.

La clase de compuestos identificados fueron: n- alcanos, 1- alquenos, con un intervalo de números de carbonos entre C10-C22, compuestos monoaromáticos los cuales incluyen al benceno y sus derivados alquilo y los fenoles, los hidrocarburos policíclicos aromáticos, compuestos aromáticos nitrogenados, hidrocarburos oxigenados pesados como los aldehídos, ácidos carboxílicos, cetonas y ésteres, monoterpenos y esteroides. La familia más representativa fueron los monoaromáticos seguido de los terpenos.

Garcia-Perez y col., 2007 diluyeron la muestra (1:10) en metanol para análisis en GC/MS, usando un cromatógrafo de gases HP 6890 y como detector un espectrómetro de masas HP 1973.

El método empleado fue el siguiente: El horno se mantuvo durante 1 minuto a 40°C, después se calentó con una rampa de 6°C/min hasta 260°C.

Los compuestos comúnmente identificados en sus fracciones por GC/MS son principalmente alquilados y fenoles metoxilados de monoaromáticos y furanos, los cuales son especies con puntos de ebullición entre 100 y 300°C, los cuales tienen puntos de ebullición similares a la gasolina.

Están presentes los compuestos extractivos derivados y difenoles, tal como lo son los ácidos grasos, resinas parafinas y fenantrenos. Los puntos de ebullición de

estos componentes se encuentran entre 200 y 300°C. Las familias mas más predominantes fueron los monoaromáticos.

Ingram y col., 2008 analizaron sus muestras con cromatógrafo de gases acopladoa espectrómetro de masas de marca Perkin-Elmer Clarus, modelo 500, de inyección manual de 2 microlitros de solución. El horno del cromatógrafo de gases se programó a una temperatura inicial de 40°C durante 4 minutos enseguida se estableció una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta la temperatura de 280°C, manteniéndose esta temperatura a 15 minutos.

No hubo una diferencia significativa en los derivados de furanos que se encontraron en los aceites de corteza de roble y pino comparados con los de la madera. El levoglucosan fue el mayor componente en el estudio de los bioaceites, en un intervalo de concentración de 8 a 22% para las cuatro diferentes biomásas.

Aproximadamente una cuarta parte de los componentes encontrados en la muestra de bioaceite fue el furfural o derivados de furfural, debido a la deshidratación de los monosacáridos que ocurre en la celulosa o hemicelulosa.

El ácido oléico probablemente originado de un componente extractivo triglicérido, el cual comúnmente ocurre para la madera suave y dura. Los bioaceites obtenidos de madera de pino y corteza de pino exhibieron una distribución de compuestos orgánicos similares. El compuesto más abundante fue el levoglucosan perteneciente a la familia de los azúcares.

Miranda y col., 2009 en el cromatograma del aceite pirolítico de cáscara de naranja seca el compuesto principal identificado fue el limoneno perteneciente a la

familia de los terpenos, casi todos los componentes fueron compuestos aromáticos. Las cadenas moleculares de los compuestos complejos en la cáscara de naranja seca fueron rotos generando compuestos con un intervalo de número de carbonos de 6-16. Se identificó que el limoneno fue el componente principal, perteneciente a la familia de los terpenos.

2.1.3 La espectroscopia de infrarrojo de transformadas de Fourier (FTIR)

Es un instrumento que sirve para medir la absorción en el infrarrojo tanto cualitativa como cuantitativamente de especies orgánicas. Se utiliza para la detección de grupos funcionales **(Chad y col., 2009)**.

Tiene como características principales su rapidez, alta resolución, sensibilidad y precisión y exactitud de la longitud de onda.

La mayoría de los instrumentos de infrarrojo de transformadas de Fourier disponibles comercialmente, se basan en el interferómetro de michelson. Son instrumentos generalmente de un solo haz.

El procedimiento típico para determinar la transmitancia o la absorbancia con este tipo de instrumento, consiste en la obtención de un interferograma de referencia mediante barridos de una referencia (generalmente aire) de 20 a 30 veces, acumulando los datos, y almacenando los resultados en la memoria del ordenador del instrumento.

Las muestras se colocan en la trayectoria de la radiación y se repite el proceso. Se calcula la relación entre los datos espectrales de la muestra y la referencia, y se obtiene la transmitancia a distintos número de ondas. Por lo general las modernas fuentes y detectores para el infrarrojo son lo suficientemente estables como para que los espectros de referencia se tengan que obtener sólo ocasionalmente.

Tabla 16. Grupos funcionales encontrados mediante FTIR para distintas biomásas

Biomasa	Grupo funcional	Referencia
Cáscara de almendra	hidroxilo (agua, fenoles, alcoholes o ácidos carboxílicos) alcanos aromáticos alquenos aldehídos cetonas	González y col., 2005
Madera de pino	hidroxilo (agua, fenoles, alcoholes) alcanos cetonas, grupos aldehídos y ácidos carboxílicos alquenos Grupos aromáticos de alcoholes primarios, secundarios y terciarios	Hassan y col., 2009
Cáscara de naranja	hidroxilo (agua, fenoles, alcoholes) alcanos alquinos ácidos carboxílicos Aldehídos	Miranda y col., 2009

Se analizó el bioaceite (Fase orgánica + Fase acuosa)

González y col., 2005 en sus resultados de FTIR se muestra la vibración de estiramiento O-H, a $3200-3700\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a los grupos hidroxilo (agua, alcoholes, fenoles o ácidos carboxílicos), dicha banda es la más representativa, estos grupos son los más abundantes.

La vibración de estiramiento de los alifáticos C-H a $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ y vibración de deformación de C-H a $1350-1500\text{ cm}^{-1}$ lo que indica la presencia de alcanos, el estiramiento C-H a $3250-3050\text{ cm}^{-1}$, la vibración de estiramiento C-C a 1600 y 1500 cm^{-1} , C-H en el plano de flexión entre 1150 y 1000 cm^{-1} , y C-H fuera del plano de flexión en $900-650\text{ cm}^{-1}$ región que indica la presencia de compuestos aromáticos. Los grupos aromáticos mono, policíclicos y sustituidos son indicados por los picos de 700 y 900 y $1400-1600\text{ cm}^{-1}$.

Los picos entre 1550 y 1750 cm^{-1} y $900-1000\text{ cm}^{-1}$ representan la vibración de estiramiento de C=C que indican la presencia de los alquenos, mientras que el primer pico puede deberse a los grupos carbonílicos (aldehídos, cetonas).

Hassan y col., 2009 encontraron bandas entre 3050 y 3600 cm^{-1} que muestran la vibración de O-H de los grupos hidroxilo los cuales indican la presencia de los alcoholes, fenoles y agua en el bioaceite.

La presencia de los picos de absorbancia de O-H junto con la vibración de estiramiento de C=O entre 1650 y 1750 cm^{-1} indican la presencia de los ácidos carboxílicos y sus derivados.

En adición, la presencia de los picos entre 1650 y 1750 cm^{-1} pueden también indicar la presencia de cetonas, grupos aldehídos.

La presencia de los alcanos se refleja en los picos de absorbancia entre 2800-3000 cm^{-1} de la vibración de estiramiento C-H, de la vibración de deformación entre 1350 y 1470 cm^{-1} .

Los picos de absorbancia de la vibración de estiramiento de C=C entre 1680 y 1580 cm^{-1} indican la presencia de los alquenos pero también es indicativo para los aromáticos.

Los picos de absorbancia entre 700-900 cm^{-1} puede relacionarse a C-H fuera del plano de flexión a los grupos aromáticos mono, policíclico y sustituidos. La presencia de alcoholes primarios, secundarios y terciarios se muestra por los picos entre 950 y 1300 cm^{-1} .

Miranda y col., 2009 Muestra la vibración de estiramiento de O-H entre 3295 y 3362 cm^{-1} que indican la presencia de fenoles y alcoholes. La vibración de estiramiento de C-H entre 2920 y 2963 cm^{-1} indica la presencia de los alcanos y entre 2088 y 2104 cm^{-1} indica la presencia de los alquinos. Los ácidos carboxílicos se presentan en el pico de absorbancia entre 1699 y 1704 cm^{-1} y la presencia de los aldehídos se presenta con la vibración de estiramiento de C=O a 1734 cm^{-1} .

2.1.4 Plan de tesis

En el capítulo 2 se estudiara la distribución de los productos en la fase orgánica del bioaceite de cáscara de naranja, mediante análisis como: análisis elemental, análisis termogravimétrico (TGA), cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas (GC/MS) y espectroscopia de infrarrojo con

transformadas de Fourier (FTIR), para así determinar si puede ser usado como una fuente de energía renovable.

2.2 EXPERIMENTACIÓN

2.2.1 Análisis de aceite pirolítico mediante TGA

Para el análisis termogravimétrico (TGA), se utilizó un equipo marca TA Instrument modelo Q500.

Consiste en introducir la muestra en una termobalanza, en modo dinámico, con una rampa de calentamiento de 10°C/min con un amplio intervalo de temperaturas, de la temperatura ambiente hasta 600°C, el análisis se realizó por triplicado en donde el peso de la muestra estuvo en un intervalo de 10 ± 0.2 mg. El gas acarreador utilizado fue el helio para que la muestra este bajo una atmósfera inerte a un flujo de 60 ml/min.

Una vez terminada la prueba, los resultados mostrados son una curva de pérdida de peso (TGA) respecto a la temperatura y al tiempo y una curva derivada del TG (DTG) que muestra el pico máximo de descomposición.



Figura 15. Equipo de análisis termogravimétrico

2.2.2 Análisis de aceite pirolítico mediante GC/MS

Para realizar el análisis en GC/MS del aceite pirolítico de cáscara de naranja se procedió a diluir la fase orgánica en diclorometano de 1 al 3% en peso, pero como los picos del cromatograma no se apreciaban bien, se decidió inyectar la muestra sin solvente al igual que la fase polar. Las muestras fueron analizadas usando un cromatógrafo de gases HP 6890, acoplado a un espectrómetro de masas cuadrupolar HP 5973 como detector. El cromatógrafo de gases está equipado con una columna capilar de 30 m \times 0.25 mm, HP-5, (5%-fenil)-metilpolisiloxano, no polar (www.chem.agilent.com).

El gas acarreador empleado fue helio, con un flujo constante de 0.5 ml/min. La temperatura inicial del horno fue de 50°C, manteniendo esa temperatura por 5 min, después siguió una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 300°C, manteniéndose a esa temperatura por 10 min. El tiempo de retardo para solvente fue de 0 min ya que ninguna de las fases del aceite pirolítico está diluida. Los

picos del cromatograma fueron identificados mediante la biblioteca de datos de masa espectral NIST.



Figura 16. Cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas

2.2.3 Análisis de aceite pirolítico mediante FTIR

El análisis de los grupos funcionales del aceite pirolítico de cáscara de naranja fue realizado mediante un FT-IR marca Perkin Elmer, modelo spectrum one con accesorio ATR de diamante con selenuro de zinc, el número de onda usado en el análisis fue de 4000 a 500 cm^{-1} .

2.3 RESULTADOS

2.3.1 Datos obtenidos mediante TGA

Se realizó el análisis termogravimétrico del aceite pirolítico de cáscara de naranja fase orgánica y de dos combustibles fósiles: diesel y gasolina. Las tres muestras se analizaron con una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, de temperatura ambiente a 600°C , donde se encontró que el aceite pirolítico de

cáscara de naranja tiene un comportamiento térmico similar al de la gasolina, esto puede apreciarse en la **figura 17**, y una temperatura de pico similar, **figura 18**.

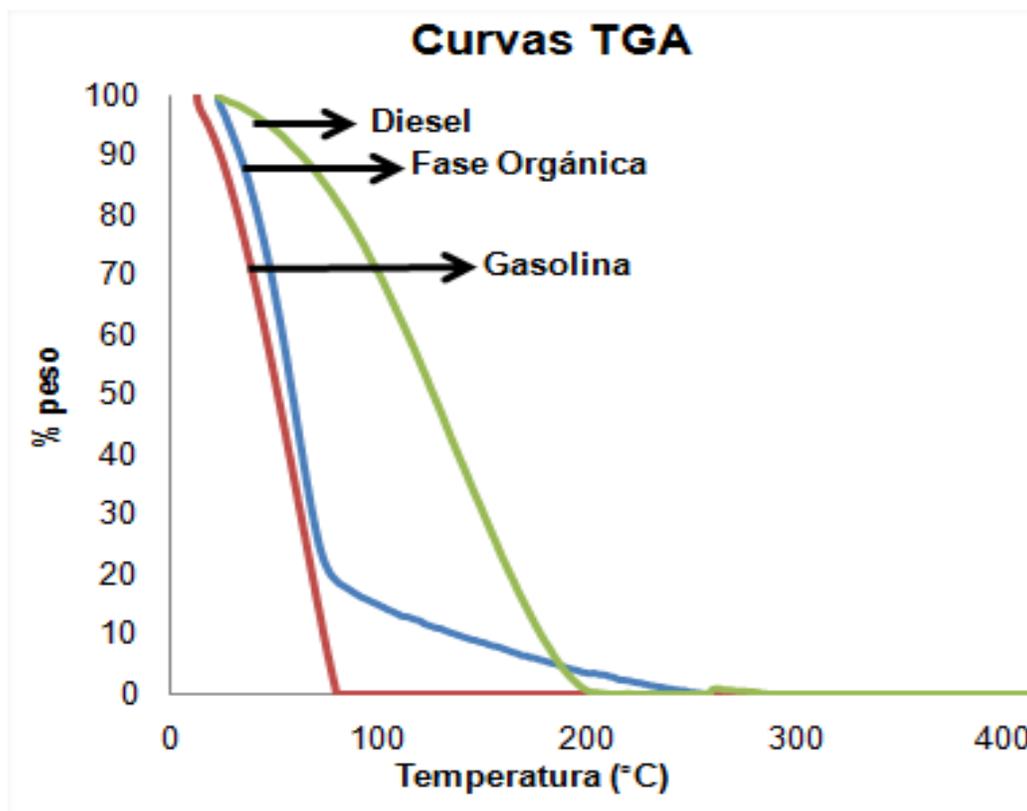


Figura 17. Termogramas (TGA) a 10°C/min de bioaceite y dos combustibles fósiles

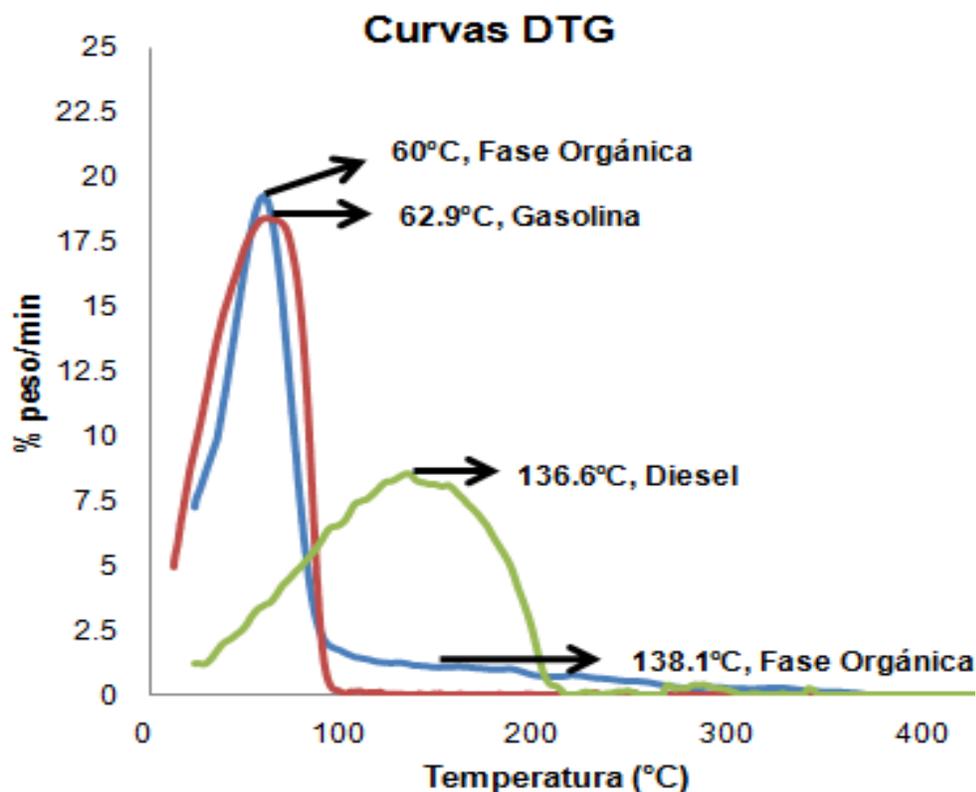


Figura 18. Curvas DTG a 10°C/min de bioaceite y dos combustibles fósiles

En la **figura 17** se puede ver que la pérdida de peso de las tres muestras comienza de inmediato como alrededor de los 22.76°C, donde el comportamiento térmico de la gasolina y del bioaceite de cáscara de naranja (fase orgánica) es similar hasta una temperatura de 78.42°C y a partir de ésta en adelante, el bioaceite (fase orgánica) presenta la pérdida de pesos de otros compuestos que no están presentes en la gasolina de 78.42°C a 250°C. Se presenta una disminución de pérdida de peso en el bioaceite (fase orgánica) a los 250.25°C, en la gasolina a 79.47°C y diesel a 227.41°C.

En la **figura 18** se puede observar que el bioaceite de cáscara de naranja (fase orgánica) tiene una temperatura de pico similar al de la gasolina siendo 60°C y

62.89°C respectivamente. La fase orgánica presenta otro grupo de componentes, los cuales tiene una temperatura de pico semejante al diesel, 138.15°C y 136.66°C respectivamente. La gasolina y el diesel sólo presentan un pico en las curvas DTG por el contrario para el bioaceite (fase orgánica) se presentan dos picos. La cantidad de carbón residual fue de 0% en peso para cada muestra. Lo antes mencionado se resume en la siguiente tabla.

Comparado con lo reportado por **Garcia-Perez y col., 2007**, en el análisis para la fase orgánica sólo se presentan dos grupos de componentes, los cuales pueden ser los grupos formados por agua y orgánicos (punto de ebullición debajo de 200°C) y monolignols y furanos (punto de ebullición entre 100-300°C), de los cinco que reportan.

Tabla 17. Análisis de termogravimetría de fase orgánica de cáscara de naranja y combustibles fósiles

Muestra	Ti (°C)	Tf(°C)	etapas	%peso	Tp(°C)
Fase orgánica	22.76	78.42	1	19.25	60.00
	78.42	250.25	2	0	138.14
Gasolina verde	12.53	79.47	1	0	62.89
Diesel	22.93	227.41	1	0	136.66

Ti, temperatura inicial; Tf, temperatura final; Tp, temperatura de pico

Comparando nuestros resultados con los de **Garcia-Perez y col., 2007** que pirolizaron madera de pino y separaron la fase orgánica presente en el bioaceite, se presentaron 2 etapas de las 5 que reporta **Garcia-Perez y col., 2007**, éstas etapas corresponden al grupo A (etapa 1) que corresponde a los compuestos orgánicos y el grupo B (etapa 2) perteneciente a los monolignols y los furanos.

2.3.2 Datos obtenidos mediante GC/MS

La fase orgánica, como se mencionó anteriormente, se diluyó en diclorometano a 1% en peso, inyectando 2 μL y 5 μL , pero como los picos de los espectros eran poco visibles, se procedió a diluir la fase orgánica en diclorometano a 5% en peso, pero siguió presentándose el mismo inconveniente, así que se decidió inyectar la muestra sin diluir, inyectando 3 μL , donde se observó una mejor apreciación de los picos. Para el caso de la fase polar tampoco se diluyó inyectando 5 μL y 25 μL , no se observó gran diferencia entre los espectros a diferente volumen de inyección, mostrando algunos picos representativos.

En la **figura 19 y 20** se muestran los espectros obtenidos mediante GC/MS de la fase orgánica y fase polar respectivamente, del aceite pirolítico de cáscara de naranja, y en la **tabla 19 y 20** se muestran los componentes presentes en la fase orgánica y fase polar con su correspondiente % de área y % de calidad que es un calificador de iones con respecto a la presencia de los iones en las cantidades correctas en relación con los iones objetivo, con lo que se nos muestra la evidencia de la correcta identificación, mediante GC/MS. Encontrando que para la fase orgánica las familias más predominantes en orden decreciente son: terpenos (característicos de los cítricos), monoaromáticos, alcanos, ácidos carboxílicos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, ésteres, alquenos, cetonas, furanos, aldehídos, polienos, alcoholes y esteroides. Y las familias predominantes de manera decreciente para la fase polar son: azúcares, monoaromáticos y cetonas. La composición para los bioaceites obtenidos para cada corrida del diseño de experimentos y los bioaceites obtenidos para recolección de fase orgánica se

encontró que no hubo una diferencia significativa entre los compuestos encontrados.

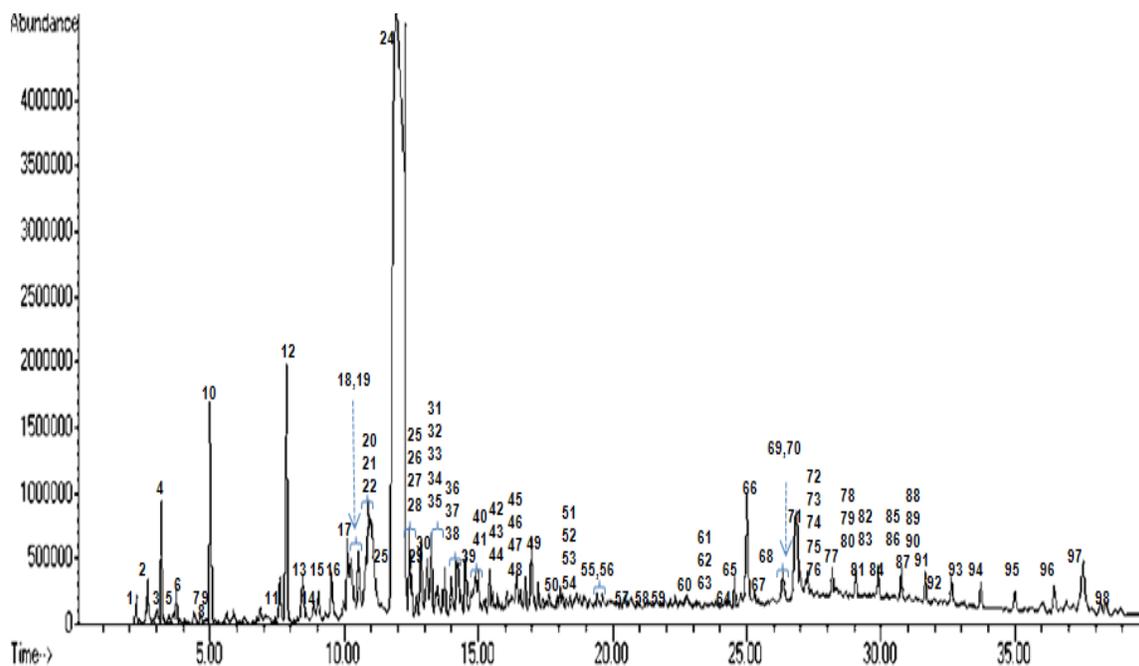


Figura 19. Cromatograma de fase orgánica

Tabla 18. Identificación de componentes en fase orgánica

Pico	Componente	% de área	% calidad
Monoaromáticos			
4	Benzene	0.55	91
10	Toluene	1.56	91
11	Ethylbenzene	0.41	93
12	p-Xylene	1.93	97
13	Benzene, 1,3-dimethyl-	0.56	93
18	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	1.09	95
27	Phenol, 2-methyl-	0.65	97
28	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	0.28	90
30	Phenol, 3-methyl-	0.89	96
31	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	0.67	95

34	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	0.23	96
36	Phenol, 3,5-dimethyl-	0.43	97
39	Phenol, 4-ethyl-	0.68	90
42	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	0.25	94
43	Phenol, 2-ethyl-6-methyl-	0.08	87
44	Phenol, 4-ethyl-3-methyl-	0.27	93
46	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	0.51	87
49	2-Methoxy-4-vinylphenol	1.04	93
	Subtotal	12.08	
Alcanos			
1	Cyclopropane, ethylidene-	0.15	91
51	Tetradecane	0.27	91
56	Pentadecane	0.23	95
59	Heptadecane	0.26	89
61	1-Chloro-1-(3,3-dimethyl-but-1-ynyl)-2,2,3-trimethyl-cyclopropane	0.18	81
62	Octadecane	0.14	90
64	Pentadecane	0.16	91
67	Eicosane	0.37	96
73	Docosane	0.41	94
77	Tricosane	0.59	97
81	Tetracosane	0.46	97
82	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-	0.39	86
83	Pentacosane	0.74	98
84	Tetrapentacontane, 1,54-dibromo-	0.51	93
86	Tricosane	0.25	90
87	Hexacosane	0.75	98
88	Cyclohexadecane, 1,2-diethyl-	0.46	84
89	Tetracosane	0.25	95
90	Cyclohexane, 1-(1,5-dimethylhexyl)-4-(4-methylpentyl)-	0.33	80
91	Heptacosane	0.65	98
92	Cyclohexane, 1-(1,5-dimethylhexyl) -4-(4-methylpentyl)-	0.46	83
93	Octacosane	0.69	99
94	Nonacosane	0.59	99
95	Eicosane	0.31	98
96	Octacosane	0.39	99
98	Eicosane	0.19	98
	Subtotal	10.18	
Alquenos			
3	Cyclopentene, 1-methyl-	0.07	81

9	1,3-Cycloheptadiene	0.03	91
15	1,3-Cyclohexadiene, 1,3,5,5-tetramethyl-	0.36	90
19	Cyclohexene, 4-methylene-1-(1-methylethyl)-	0.93	94
55	1-Pentadecene	0.12	93
80	Cyclohexene, 4-(4-ethylcyclohexyl)-1-pentyl-	0.43	91
	Subtotal	1.94	
Cetonas			
14	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0.23	93
26	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0.25	81
29	Acetophenone	0.26	87
47	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	0.33	89
68	2H-1-Benzopyran-2-one, 6,7-dimethoxy-	0.24	91
	Subtotal	1.31	
Ácidos carboxílicos			
60	Tetradecanoic acid	0.18	93
66	n-Hexadecanoic acid	1.73	95
70	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	2.23	98
71	Oleic Acid	0.59	90
	Subtotal	4.73	
Aldehídos			
69	Longifolenaldehyde	0.07	90
72	8-Hexadecenal, 14-methyl-, (Z)-	0.39	94
75	9-Undecenal, 2,10-dimethyl-	0.49	86
	Subtotal	0.95	
Ésteres			
20	Acetic acid, phenyl ester	0.79	83
32	Benzoic acid, methyl ester	0.81	93
65	Hexadecanoic acid, methyl ester	0.38	98
	Subtotal	1.98	
Hidrocarburos policíclicos aromáticos			
37	1H-Indene, 1-methyl-	0.36	95
38	2-Methylindene	0.27	97
41	Naphthalene	0.65	94
45	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	0.36	90
48	Naphthalene, 2-methyl-	0.43	96
52	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	0.29	97

53	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	0.18	93
54	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	0.17	92
57	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	0.19	87
63	Phenanthrene	0.24	90
	Subtotal	3.14	
Terpenos			
16	1R-.alpha.-Pinene	0.50	96
17	Limonene	0.75	87
21	.beta.-Myrcene	1.11	81
22	.beta.-Pinene	2.27	93
23	3-Carene	0.25	91
24	D-Limonene	29.40	96
25	D-Limonene	1.25	96
97	Stigmastan-3,5-diene	1.12	99
	Subtotal	36.65	
Furanos			
2	Furan, 2-methyl-	0.19	87
5	Furan, 2-ethyl-	0.07	93
6	Furan, 2,5-dimethyl-	0.19	91
33	Benzofuran, 2-methyl-	0.41	86
50	Phthalan	0.14	81
85	2,5-Furandione, 3-dodecyl-	0.13	93
	Subtotal	1.13	
Esteroles			
78	.beta.-Sitosterol	0.20	94
79	.gamma.-Sitosterol	0.43	95
	Subtotal	0.63	
Polienos			
7	1,3,5-Hexatriene, 3-methyl-, (Z)-	0.14	87
8	1,3,5-Hexatriene, 3-methyl-, (Z)-	0.03	92
35	2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-, (E,Z)-	0.30	97
40	1,6-Dimethylhepta-1,3,5-triene	0.40	86
	Subtotal	0.87	
Alcoholes			
58	1-Naphthalenol, 2-methyl-	0.30	92
74	(R)-(-)-14-Methyl-8-hexadecyn-1-ol	0.18	96

76	12-Methyl-E,E-2,13-octadecadien-1-ol	0.34	84
	Subtotal	0.82	
	Total	76.41	

Las familias encontradas mediante el análisis de GC/MS para la fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja son las mismas que se reportan en literatura, a excepción de los compuestos nitrogenados que aparecen en el estudio de **Domínguez y col., 2003** y los azúcares que reporta **Ingram y col., 2008** debido a que en su estudio no se separó la fase orgánica de la fase polar. A parte de las familias que se reportan en literatura, en nuestro estudio también aparecen las familias de los polienos.

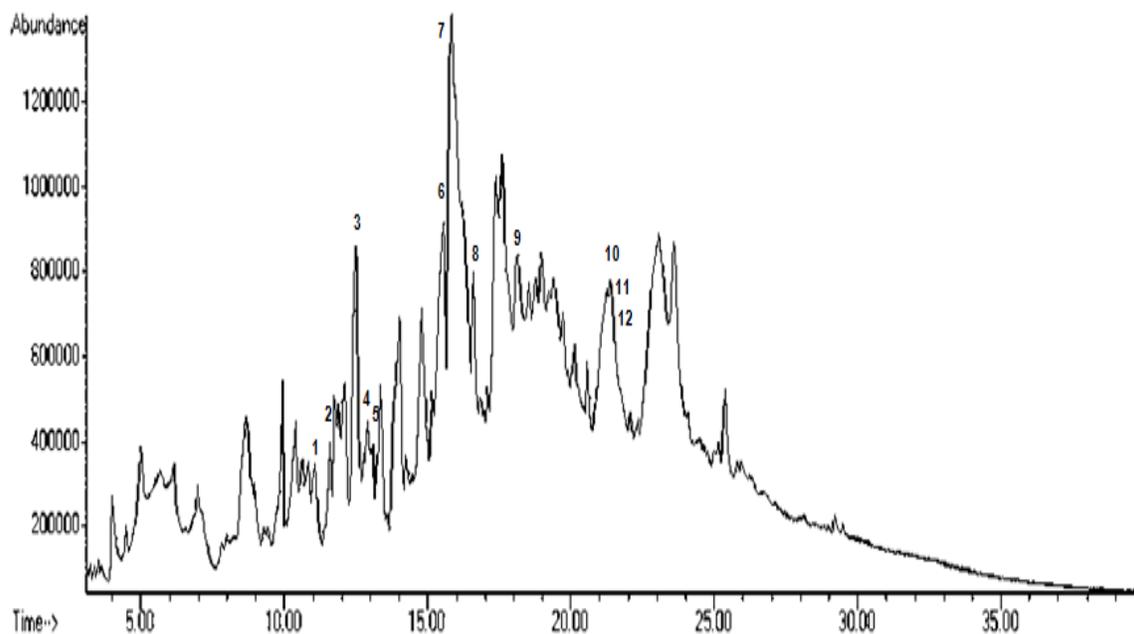


Figura 20. Cromatograma de fase polar

Tabla 19. Identificación de componentes en fase polar

Pico	Componente	% de área	% de calidad
Monoaromáticos			
1	Phenol	0.76	81
4	Phenol, 3-methyl-	0.82	90
5	Phenol, 2-methoxy-	0.29	83
6	1,2-Benzenediol	5.33	94
7	1,2-Benzenediol	3.04	92
9	3,5-Dihydroxytoluene	3.82	91
Subtotal		14.06	
Cetonas			
2	Ethanone, 1-(1H-pyrrol-2-yl)-	0.60	80
3	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	2.64	92
8	3,4-Dihydroxyacetophenone	2.04	72
Subtotal		5.28	
Azúcares			
10	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose(levoglucosan)	3.30	72
11	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)	0.22	72
12	1,6-Anhydro-.beta.-D-glucopyranose (levoglucosan)	3.42	72
Subtotal		6.94	
Total		26.28	

Las familias encontradas mediante GC/MS para la fase polar del aceite pirolítico de cáscara de naranja, son similares a las reportadas por Ingram y col., 2008 y Miranda y col., 2009, pero ellos a parte reportan otras familias ya que analizan el bioaceite sin separarlo en sus fases. El azúcar que solo puede ser detectado por GC/MS es el levoglucosan debido a su bajo peso molecular (**Garcia-Perez y col., 2007**). El espectro obtenido para la fase polar no presenta sus picos bien definidos debido a que la columna utilizada es para hidrocarburos.

Se realizó una cuantificación de los compuestos presentes para la fase orgánica (**figura 21**), en la cual se puede observar que el compuesto más

representativo es el limoneno, que pertenece a la familia de los terpenos, y es característico de los cítricos (**Miranda y col., 2009**), seguido de los monoaromáticos.

Domínguez y col., 2003 también encontró a estas dos familias como las más predominantes sólo que para su estudio el primer lugar son los monoaromáticos al igual que, **García-Perez y col., 2007**, seguidos de los terpenos.

Miranda y col., 2009 también analizaron el bioaceite de cáscara de naranja y también encontraron como compuesto principal al limoneno de la familia de los terpenos.

Los resultados obtenidos por **Ingram y col., 2008** nos muestran que el compuesto principal del bioaceite de madera y corteza de pino y madera de roble es el levoglucosan, perteneciente a la familia de los azúcares, dicho resultado difiere con lo obtenido en este estudio.

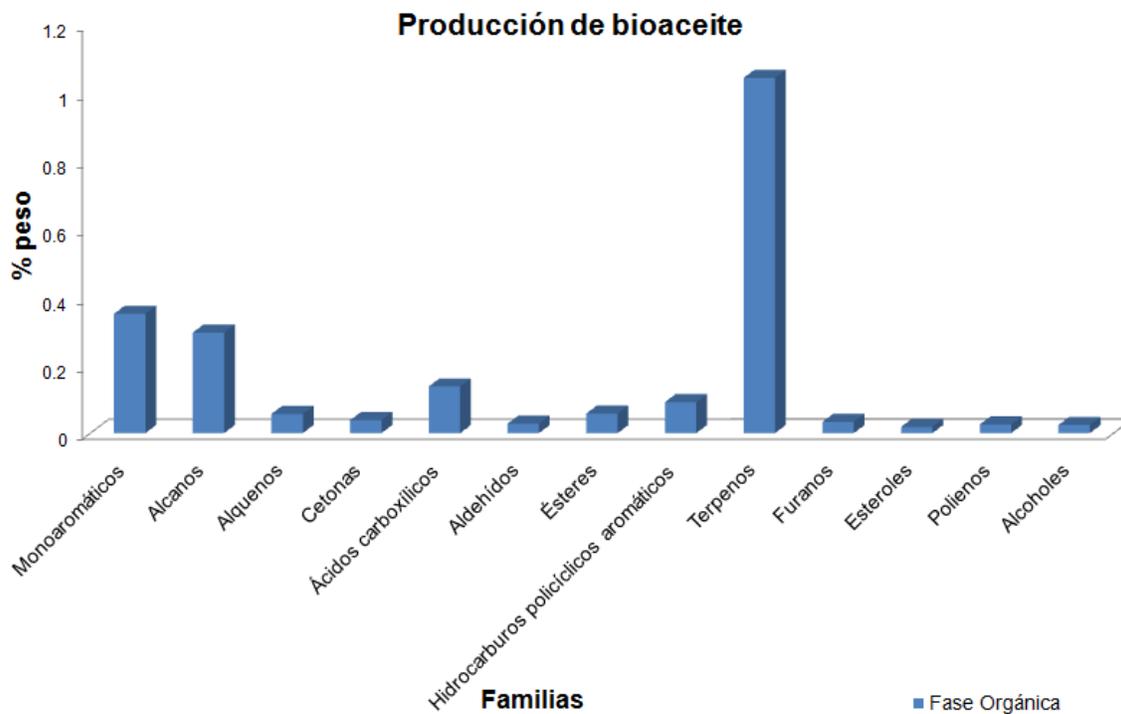
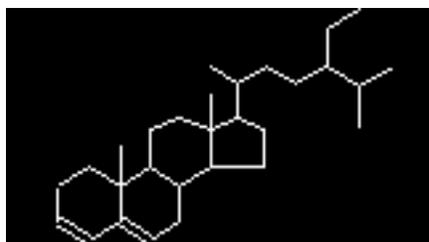


Figura 21. Cuantificación de familias presentes en fase orgánica de aceite pirolítico de cáscara de naranja

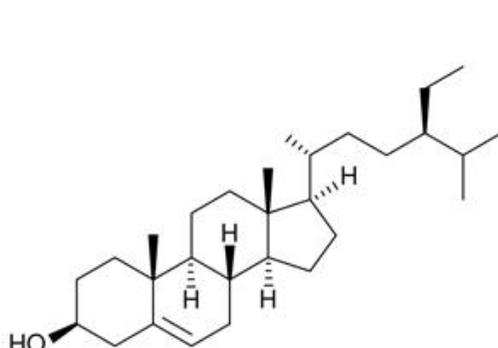
Hay algunos componentes como el Stigmastan-3,5-diene, perteneciente a la familia de los terpenos y el .beta.-Sitosterol, .gamma.-Sitosterol, pertenecientes a la familia de los esteroides cuyas estructuras son mostradas en la **figura 22**.

El stigmastan-3,5-diene, es base del colesterol y hormonas y los esteroides tienen estructuras químicas semejantes al colesterol, es necesario realizar más estudios para confirmar su presencia y así utilizarse de manera farmacéutica.

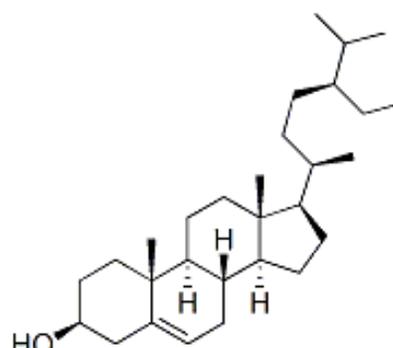
Garcia-Perez y col., 2007 también reportaron esteroides, el compuesto es llamado ergosta-4,6,22-trien-3β-ol.



a)



b) .beta.-Sitosterol



c) .gamma.-Sitosterol

Figura 22. Estructura del a) Stigmastan-3,5-diene y b) .beta. c) Sitosterol, .gamma.-Sitosterol

2.3.3 Datos obtenidos mediante el análisis de espectrometría de infrarrojo (FTIR)

En la **figura 23 y 24** se muestra el espectro de FTIR, el cual representa el análisis de los grupos funcionales del bioaceite de cáscara de naranja (fase orgánica y polar). Las bandas de absorción se obtuvieron de 500 a 4000 cm^{-1} , para ambas fases.

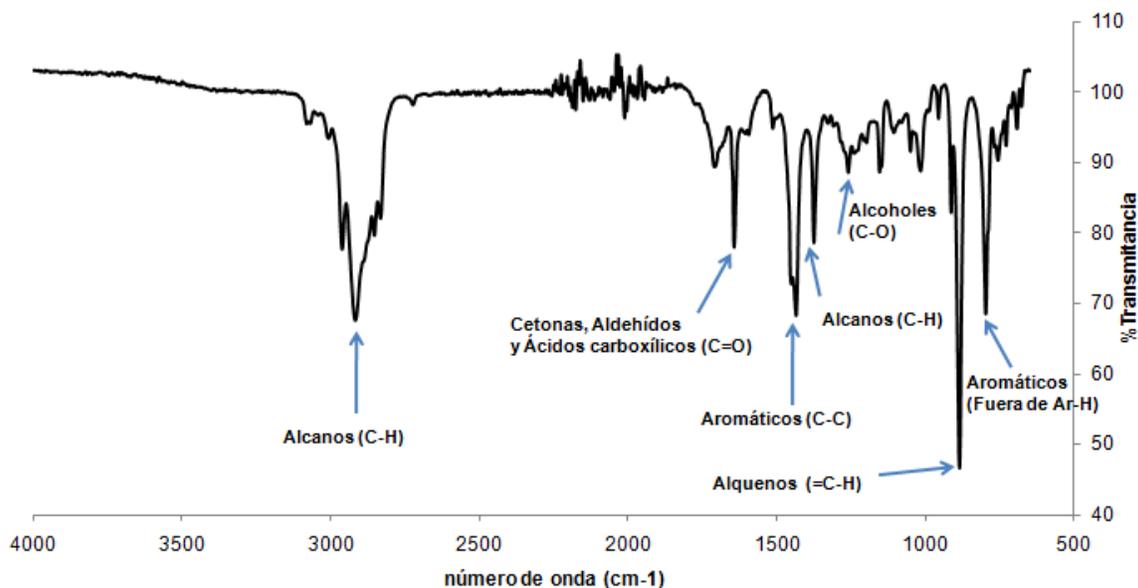


Figura 23. FTIR de fase orgánica del bioaceite de cáscara de naranja

En la **figura 23** los principales grupos funcionales encontrados fueron: la vibración de estiramiento de C-H, de $2850-3000\text{ cm}^{-1}$ de los alcanos, la vibración de estiramiento de C=O, de $1550-1750\text{ cm}^{-1}$ que indican la presencia de las cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos, grupos aromáticos de $1400-1600\text{ cm}^{-1}$, la vibración de deformación de C-H, de $1350-1500\text{ cm}^{-1}$, que son picos característicos de los alcanos, la banda representativa de C-O de los alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres y éteres de $1000-1320\text{ cm}^{-1}$, la vibración de estiramiento de =C-H entre $650-1000\text{ cm}^{-1}$, representativos de los alquenos y los picos de absorción entre $700-900\text{ cm}^{-1}$, que representa la sustitución en los aromáticos. En la **tabla 21** se muestran los grupos funcionales de la fase orgánica con su respectiva número de onda.

Tabla 20. Grupo funcional FTIR para fase orgánica de aceite pirolítico de cáscara de naranja

Enlace	número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
C-H (estiramiento)	2850-3000 cm ⁻¹	Alcanos
C=O (estiramiento)	1550-1750 cm ⁻¹	Cetonas, Aldehídos y Ácidos carboxílicos
C-C (estiramiento, anillo)	1400-1600 cm ⁻¹	aromáticos
C-H (deformación)	1350-1500 cm ⁻¹	alcanos
C-O (estiramiento)	1000-1320 cm ⁻¹	Alcoholes, ácidos carboxílicos, esteres y éteres
=C-H (deformación)	650-1000 cm ⁻¹	Alquenos
Ar-H (deformación)	700-900 cm ⁻¹	Sustitución fuera del aromático

En el estudio de FTIR presentado, no se encuentra la presencia de los grupos hidroxilo (O-H, agua, fenoles y alcoholes) como lo reportaron **González y col., 2005; Hassan y col., 2009 y Miranda y col., 2009**, esto se debe a que en estos estudios no se separó la fase orgánica de la fase polar.

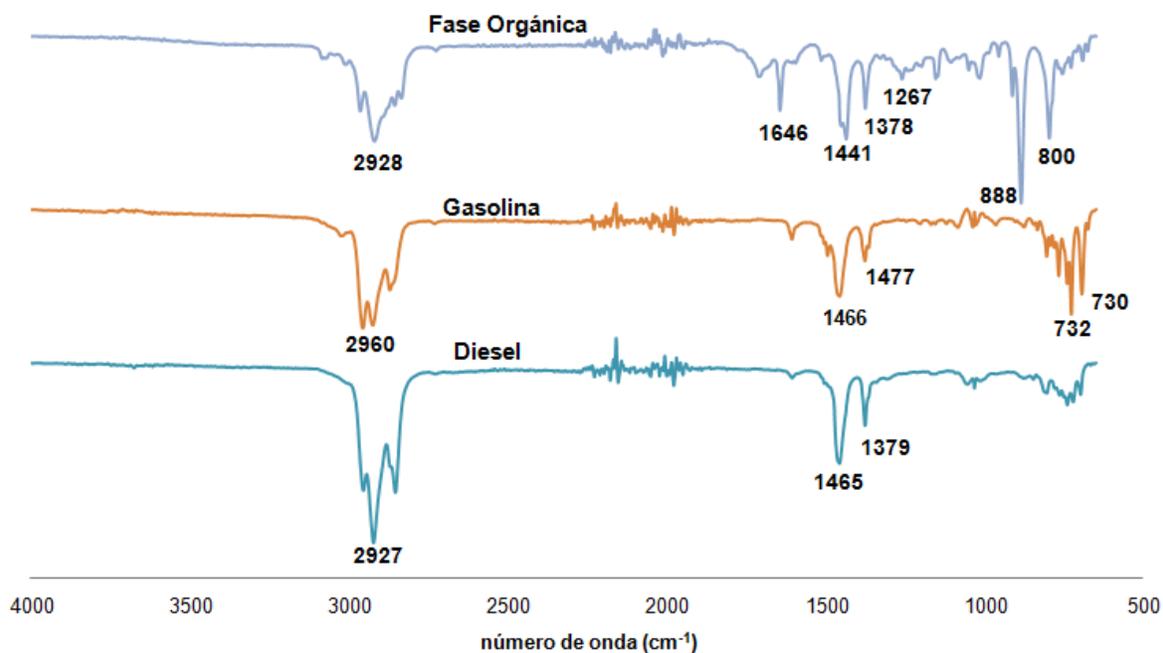


Figura 24. FTIR para fase orgánica y combustibles fósiles

A diferencia de la fase orgánica, en el diesel sólo se presentan la vibración de estiramiento de C-H, de 2800-3000 cm^{-1} de los alcanos, grupos aromáticos sustituidos de 1400-1600 cm^{-1} y la vibración de deformación de C-H, de 1350-1500 cm^{-1} , que son picos característicos de los alcanos. En la gasolina a parte de los grupos funcionales encontrados en el diesel también aparecen los picos de absorción entre 700-900 cm^{-1} , que representa la sustitución en los aromáticos. La diferencia representativa es que en la fase orgánica se encuentra la banda representativa de las cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos 1550-1750 cm^{-1} la cual no se encuentra presente en los combustibles fósiles ya que esta en parte contribuye a las propiedades inferiores que presenta el bioaceite.

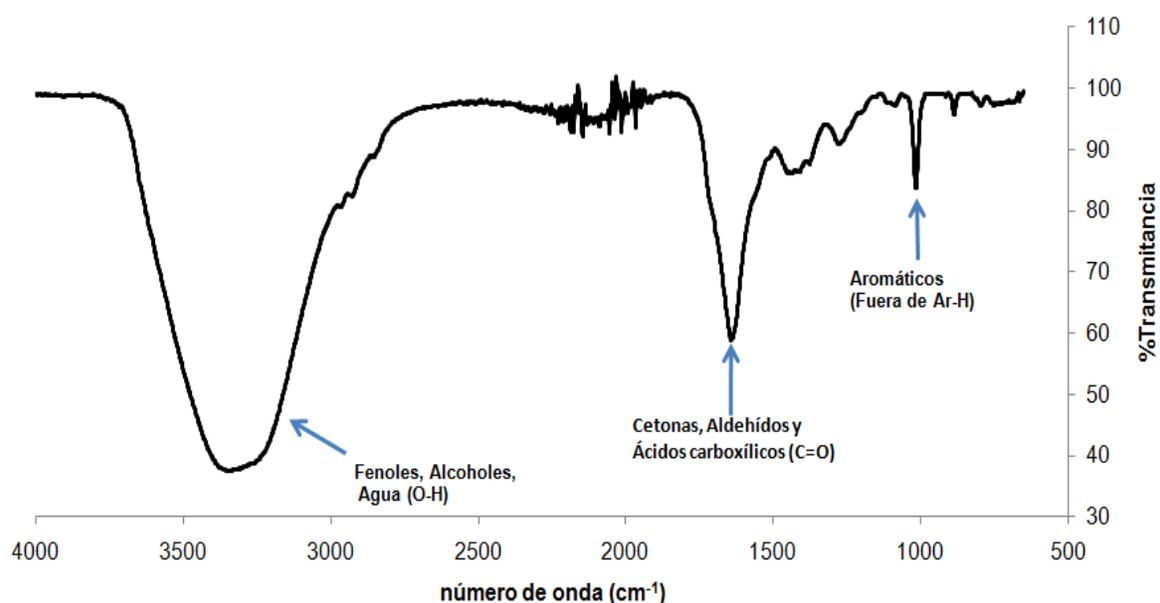


Figura 25. FTIR de fase polar del bioaceite de cáscara de naranja

En la **figura 25** los principales grupos funcionales encontrados fueron: la vibración de estiramiento de O-H, en los picos de absorción entre 3200-3700 cm^{-1} , representativos de fenoles, alcoholes y agua, la vibración de estiramiento de

C-C, entre 1500-1600 cm^{-1} , dentro del anillo aromático, y sustitución fuera de los aromáticos Ar-H entre una número de onda de 700-900 cm^{-1} . En la **tabla 22** se muestran los grupos funcionales de la fase polar con su respectiva número de onda.

Tabla 21. Grupo funcional FTIR para fase polar de aceite pirolítico de cáscara de naranja

Enlace	Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
O-H (estiramiento)	3200-3700	Fenoles, alcoholes y agua
C=O (estiramiento)	1550-1750	Cetonas, Aldehídos y Ácidos carboxílicos
Ar-H	700-900	Sustitución fuera del aromáticos

Los grupos funcionales encontrados se asemejan a los resultados reportados por **González y col., 2005; Hassan y col., 2009 y Miranda y col., 2009**, a diferencia que en estos estudios se analizó el bioaceite sin separar en sus dos fases.

Debido a que los compuestos oxigenados predominan en la fase polar, fue la razón por la que se separó de la fase orgánica ya que la fase polar es la responsable de las desventajas que presenta el bioaceite.

2.4 CONCLUSIONES

El 80% de los componentes de fase orgánica tienen un comportamiento térmico similar al de la gasolina, sin embargo el 20% son compuestos de mayor peso molecular que presentan un mayor punto de ebullición.

La fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja tiene una temperatura de pico similar a la gasolina (62.72°C y 65.56°C respectivamente).

Las familias más predominantes en orden decreciente en la fase orgánica son: terpenos (característicos de los cítricos), monoaromáticos, alcanos, ácidos carboxílicos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, ésteres, alquenos, cetonas, furanos, aldehídos, polienos, alcoholes y esteroides.

Las familias predominantes en la fase polar son: monoaromáticos, azúcares y cetonas.

Los picos más representativos en el análisis FTIR son los alcanos (3000-2800 cm^{-1}) para la fase orgánica y los grupos hidroxilo, O-H (3550-2500 cm^{-1}) del agua, fenoles y alcoholes para la fase polar.

2.5 ANEXOS

2.5.1 Características de la gasolina magna (www.pemex.com/files/content/pemex%20magna.pdf)

Tabla 22. Características de la gasolina magna

Datos Generales	
Nombre común	Gasolina Pemex Magna Z. M. V. M.
Sinónimos	Pemex Magna. Gasolina Magna.
Propiedades Fisico-Químicas	
Peso Molecular	Variable
Temperatura de ebullición (°C)	38.8
Temperatura de fusión (°C)	ND
Temperatura de inflamación (°C)	21
Temperatura de auto ignición (IC)	Aproximadamente 250
Presión de vapor (kPa)	6.5 – 7.8 (45/54 lb/pulg ²)
Densidad (kg/m ³)	ND
pH	ND

Color	Rojo.
Solubilidad en agua	Insoluble

2.5.2 Características del diesel ([www.pemex.com/files/content/Pemex %20 diesel.pdf](http://www.pemex.com/files/content/Pemex%20diesel.pdf))

Tabla 23. Características de diesel

Datos Generales	
Nombre común	Diesel automotriz
Sinónimos	Aceite combustible, Diesel
Propiedades Físico-Químicas	
Peso Molecular	ND
Temperatura de ebullición (°C)	ND
Temperatura de fusión (°C)	ND
Temperatura de inflamación (°C)	45 Min.
Temperatura de auto ignición (I _C)	ND
Presión de vapor (kPa)	ND
Densidad (kg/m ³)	ND
pH	NA
Color (ASTM D-1500-98)	2.5 Máx.
Solubilidad en agua	Insoluble

2.6 REFERENCIAS

Agilent. Página consultada el 14 de mayo de 2010, Vínculo:

<http://www.chem.agilent.com/en-us/products/consumables/columns/gcandgc-ms/jwhp-5/pages/default.aspx>

Chand P., Reddy V., Verkade J., Wang T. and Grewell D.; Thermogravimetric Quantification of Biodiesel Produced via Alkali Catalyzed Transesterification of Soybean oil; *Energy and Fuels*: 23, 989-992 (2009).

Demibras, A.; The influence of temperature on the yield of compounds existing in biooils obtained from biomass sample via pyrolysis; *Fuel Process. Technol.*: 88 (6), 591-597(2007).

Demibras A.; Biodiesel A Realistic Fuel Alternnative for Diesel Engines: Editor Springer London, ISBN 978-1-84628-994-1, 111-119 (2008).

Domínguez A., Menéndez J., Inguanzo M., Bernad P. and Pis J.; Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges; *Journal of Chromatography*: 1012, 193-206 (2003).

Gang X., Ming-jiang N., He H., Yong Ch., Rui X., Zhao-ping Z. and Ke-fa C.; ; *J Zhejiang Univ Sci A*: 8(9):1495-1499 (2007).

Garcia-Perez M., Adams T., Goodrum J., Geller D. and Das K.; Production and Fuel properties of pine chip bio-oil/biodiesel blends: *Energy and Fuels*, 21, 2363-2372 (2007).

Goering E., Schwab W., Daugherty J., Pryde H. and Heakin, J.; properties of eleven vegetable oils; *Fuel. Trans ASAE*: 25, 1472–1483 (1982).

González J. F., Ramiro A., González C. M., Gañán J., Encinar J. M., Sabio E. and Rubiales J.; Pyrolysis of Almond Shells. Energy Applications of Fractions; *Ind. Eng. Chem. Res.*: 44, 3003-3012 (2005).

Hassan E., Steele P. and Ingram L.; Characterization of Fast Pyrolysis Bio-oils Produced from Pine Wood; *Appl Biochem Biotechnol*: 154, 182-192 (2009).

Heikkinen J.M., Hordijk W. and H. Spliethoff; Thermogravimetry as a tool to classify waste components to be used for energy generation; *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*: 71, 883-900 (2004).

Ingram L., Mohan D., Bricka M., Steele P., Strobel D., Crocker D., Mitchell B., Mohammed J., Cantrell K. And Pittman Ch.; Pyrolysis of wood and bark in an auger reactor: physical properties and chemical analysis of the produced bio-oils; *Energy and Fuels*: 22, 614-625 (2008).

Luo Z., Wang S., Liao Y., Zhou J., Gu Y. and Cen K.; Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel; *Biomass Bioenergy*: 26(5), 455-462 (2004).

Miranda R., Bustos D., Sosa C., Gutiérrez M., Rodríguez M.; Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*: 86, 245-251 (2009).

Pemex. Página consultada el 14 de mayo de 2010, Vínculo: <http://www.ref.pemex.com/octanaje/24DIESEL.htm>

Pemex. Página consultada el 14 de mayo de 2010, Vínculo: <http://www.pemex.com/files/content/pemex%20magna.pdf>

Pemex. Página consultada el 14 de mayo de 2010, Vínculo: <http://www.pemex.com/files/content/pemex%20diesel.pdf>

Pryor R., Hanna M., Schinstock J. and Bashford L.; Soybean oil fuel in a small diesel engine; *Trans ASAE*: 26, 333–338 (1982).

Skodras G., Grammelis P., Basinas P., Kakaras E., and Sakellariopoulos G.; Pyrolysis and Combustion Characteristics of Biomass and Waste-Derived

Feedstock; *Ind. Eng. Chem. Res.*: 45, 3791-3799 (2006)

Skoog D., Holler F. and Nieman T.; Principios de análisis instrumental; McGraw-Hill/ Interamericana de España: ISBN 0-03-002078-6, 203, 269-272 (2001).

CAPÍTULO 3. PIRÓLISIS DE BIOMASA: MEJORAMIENTO DEL ACEITE PIROLÍTICO

N. Hernández Olvera, R. Miranda-Guardiola*

Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias Químicas.

RESUMEN

Para poder utilizar el aceite pirolítico de cáscara de naranja como un biocombustible, se requiere llevar a cabo un mejoramiento del bioaceite. Los procesos de mejoramiento son: hidroxigenación, utilización del catalizador zeolita y formación de emulsiones con combustibles fósiles.

En este proyecto se utilizó como medio de mejoramiento la formación de emulsiones con gasolina. Al llevar a cabo la destilación se obtuvo un 45% con una temperatura de vapor saturado de 95.8°C, de este destilado se formaron 2 fracciones, las cuales fueron analizadas por GC/MS, donde la fracción superior o menos densa se encontraron las familias de: monoaromáticos, furanos, aldehídos, terpenos, alcanos, alquenos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, ácidos carboxílicos y polienos, en la fracción inferior o más densa se encontraron la familias de: monoaromáticos, cetonas, furanos, aldehídos, terpenos, ácidos carboxílicos y el residuo de destilación se encontraron las familias de: monoaromáticos, terpenos, alquenos, alcanos, ácidos carboxílicos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, donde se pudo notar que en la fracción más densa están presentes en su mayoría compuestos polares. Se mezclaron ambas fracciones en gasolina al 10 y 15% en volumen, resultando que la fracción más densa no se mezcló de manera homogénea con la gasolina, por lo que fue descartada. También fueron analizadas las mezclas mediante GC/MS donde se encontraron

las familias de: alcanos, monoaromáticos, terpenos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, alquenos y los ácidos carboxílicos. Se compararon las propiedades de poder calorífico, contenido de azufre, flash point, viscosidad, densidad, contenido de humedad para la fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja y la refinada, donde se observó que dichas propiedades mejoraron al realizar las mezclas con gasolina.

PALABRAS CLAVES: Mejoramiento, mezclas, poder calorífico, contenido de azufre, flash point, viscosidad, densidad, contenido de humedad

3.1 INTRODUCCIÓN

Los bioaceites son mezclas en las cuales puede haber más de 400 componentes diferentes, incluyendo ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas y compuestos aromáticos **(Elliot y col., 1991)**.

Si los bioaceites serán usados como sustituyentes para diesel y gasolina, es necesario hacer un mejoramiento ya que presentan propiedades negativas como **(Huber y col., 2006)**:

- Bajo poder calorífico
- Incompatibilidad con combustibles convencionales
- Contenido de sólidos
- Alta viscosidad
- Incompleta volatilidad
- Inestabilidad química

Al llevar a cabo dicho mejoramiento, el producto obtenido será un biocombustible.

El término biocombustible se refiere a un combustible líquido o gaseoso para el sector transporte que son producidos predominantemente de biomasa **(Demibras, 2008)**.

Hay una variedad de combustibles que se pueden obtener de la biomasa, en los combustibles líquidos está el etanol, metanol, biodiesel y diesel Fischer-Tropsch, y en los combustibles gaseosos está el hidrógeno y metano **(Demibras, 2008)**.

Los biocombustibles presentan las siguientes ventajas **(Puppan, 2002)**:

- Disponibles de fuentes de biomasa común
- El ciclo de CO₂ ocurre en combustión
- Son amigables para el ambiente
- Biodegradables y contribuyen a la sustentabilidad
- Bajo contenido de azufre

Como desventaja importante entre el bioaceite y el combustible fósil es un nivel de 10-45% de oxígeno en los bioaceite, mientras que en los combustibles derivados del petróleo es casi nulo **(Demibras, 2008)**.

Existen tres rutas para mejorar el bioaceite (**Huber y col., 2006**):

- Hidrodeoxigenación: El bioaceite es tratado a temperaturas moderadas (300-600°C), con altas presiones de H₂ en la presencia de catalizadores heterogéneos.
- Zeolita: Reducción de contenido de oxígeno y mejoramiento en la estabilidad térmica utilizando como catalizador zeolita.
- Formación de emulsiones con combustibles fósiles: Aumentar la calidad del bioaceite mezclando con diesel para convertirlo a biodiesel.

Las mezclas de bioaceites, consisten en mezclar el bioaceite con combustibles derivados del petróleo, con la ayuda de un surfactante debido a la baja solubilidad por el alto contenido de agua del bioaceite (**Ikura y col., 2003; Chiaramonti y col., 2003; Chiaramonti y col., 2003**).

La adición de solventes impacta en las propiedades del bioaceite mediante dos mecanismos (**Czernik y col., 1994**):

- Dilución física
- Esterificación y acetilación previniendo el crecimiento de cadenas

Otro método efectivo es la mezcla del bioaceite con compuestos oxigenados de alto número de cetanos para su aplicación en motores de diesel (**Scholze y Meier 2001**), uno de estos compuestos probados fue el dyglyme (diethylene glicol dimethyl ether) en un porcentaje mayor a 56.8% en masa (**Scholze y Meier 2001; Czernik y col., 1994; Garcia-Perez y col., 2006**). Fueron encontrados diferencias

menores cuando se comparó la combustión total entre mezclas y el combustible diesel (**Garcia-Perez y col., 2007**).

El número de cetanos, es una medida de la calidad del diesel y mientras más alto mejor para el uso del motor, decreciendo de 46, 43, 38 a 34 cuando la concentración del bioaceite se incrementa de 0, 10, 20 a 30% peso respectivamente, la corrosividad disminuye a la mitad con respecto al bioaceite y la viscosidad se incrementa al incrementarse la fracción de bioaceite (**Huber y col., 2006**).

Al mezclar el bioaceite con el diesel al producto obtenido se le llama biodiesel.

El biodiesel es considerado hoy en día como un sustituto potencial del combustible diesel fósil (**Luque y col., 2008**). Existen diferencias entre éstos, tanto en propiedades físicas como químicas. La composición de ácidos grasos presentes en el biodiesel afecta el número de cetanos, propiedades de flujo en frío o la estabilidad de oxidación (**Ramos y col., 2009**) así como también las características de destilación.

El biodiesel consiste de metil ésteres de ácidos grasos de C_{16} a C_{18} con puntos de ebullición similares (**Krop y col., 1997**), por lo tanto exhibe un angosto intervalo de ebullición alrededor de 350°C con puntos iniciales de ebullición de 300°C (**Sarma y col., 2005**) por el contrario el diesel se compone de compuestos de bajo punto de ebullición, iniciando a 200°C (**Bachler y col., 2009**). En la **tabla 22** se mencionan algunas propiedades para los combustibles fósiles y biocombustibles.

El biodiesel presenta como ventajas (**Cristi 2007; He y col., 2007; Ribeiro y col., 2007**):

- Renovable (se produce de fuentes como aceites vegetales, grasas animales, aceite de cocina y microalgas).
- Producirlo domésticamente
- Incremento en la lubricación
- Bajo sulfuro

El biodiesel es no carcinogénico, no mutagénico y biodegradable, su uso decrece emisiones como CO, hidrocarburo no quemado y materia particulada con respecto al combustible diesel fósil (**Smith y col., 2008**).

Tabla 24. Propiedades de combustibles y biocombustibles

Propiedades	Bioaceite ^a	Biodiesel	Diesel ^a	Gasolina
Viscosidad cinemática (mm ² /s)	33.7 (38°C)	4.6 ^c (40°C)	4.3(27°C)	0.617 (22°C) ^d
Poder calorífico (MJ/Kg)	39.4	39.02 ^b	43.4	46 ^a
pH	2.4 ^b	4.15 ^b	5.63 ^e	5.74 ^e
Densidad (Kg/dm ³)	0.912 (25°C)	0.88 ^c (15.7°C)	0.815 (25°C)	0.7297 (15°C) ^d
Flash Point (K)	524	439 ^a	125.6 mín ^g	-50.2 a -37.9 ^h
Número de cetanos	33.7	49 ^c	47	N.A.
Número de octanos	-	-	-	96
Humedad	10-14% peso ^b	0.1730% peso ^b	200ppm max ^f	0 ⁱ
Contenido de azufre	0.01% peso	0.006-0.020% ^a peso	350ppm max ^f	0.011%peso ^d

^a Demirbas, 2008 (semilla de algodón); ^b Garcia-Perez, 2007 (aserrín); ^c Pischinger y col., 1982 (semilla de algodón); ^d Balabin y col., 2007; ^e Fuente propia; ^f Diesel #2 www.wearcheckiberica.es, Enero/10; ^g Diesel #2 www.engineeringtoolbox.com, Enero/10; ^h Xunta de Galicia, www.xunta.es/conselle/xi/proteccion/riscos

/GASOLINA.pdf, consultado en Enero/2010; ⁱ [http://www.pemex.com/files/content/pemex %20 magna.pdf](http://www.pemex.com/files/content/pemex%20magna.pdf)

Los valores del poder calorífico (HHV) del biodiesel son relativamente altos. El poder calorífico del biodiesel está entre 39 a 41 MJ/Kg que es ligeramente menor comparado con la gasolina que es de 46 MJ/Kg, petrodiesel 43 MJ/Kg o petróleo 42 MJ/Kg, pero mayor que el carbón de 32 a 37 MJ/Kg **(Demibras, 2008)**.

Otra propiedad del fluido que es vital para un combustible es la volatilidad **(Smith y col., 2008)**.

Los componentes de altos puntos de ebullición se relacionan con los depósitos en el motor, incremento de los gases emitidos y altos números de cetanos **(Karonis y col., 1998; Karonis y col., 2003; Bajpai y Tyagi 2006)**, así que una alta cantidad de componentes volátiles puede reducir el flash point **(Sjogren y col., 1995; Mittelbach y Renschmiedt, 2004)**.

Además se necesita asegurar un cierto comportamiento de ebullición del combustible fósil debido a la operabilidad del motor, inicio de los motores y en la etapa de precalentamiento **(Encinar y col., 2005)**.

Recientemente, la curva de destilación es también de interés principal en el desarrollo de combustibles diesel sustitutos, garantizando el buen funcionamiento del motor y minimizando los contaminantes **(Smith y col., 2008; Semenov, 2003)**.

European Standard EN 590 **(Krafstoffe y col., 2009)** define las temperaturas a las cuales se obtiene el destilado para los combustibles fósiles, pero no existen para el biodiesel donde especifique dichas temperaturas. En los Estados Unidos

se prescribe que para obtener el 90% del destilado para biodiesel y mezclas del biodiesel es a una temperatura máxima de 360°C de acuerdo a ASTM D6751 garantizando la falta de componentes de altos puntos de ebullición.

3.1.1 Método de curva de destilación

Una curva de destilación es una descripción gráfica de la temperatura de ebullición de un fluido o mezcla de fluidos contra la fracción de volumen de destilado (Leffler 2000, Kister 1988, Kister 1991), La prueba del método estándar, ASTM D-86, da una aproximación de las mediciones.

Balabin y col., 2007 realizaron un estudio acerca de la distribución del etanol en la gasolina. El etanol es un combustible renovable y tiene el potencial de reducir las emisiones de CO₂ comparado con los combustibles tradicionales (Interagency Assessment of Oxygenated Fuels, 1997). Este puede ser usado en un vehículo actual no adaptado en niveles arriba de 10% en volumen (Clarke y col., 2003). El adicionar etanol a hidrocarburos puede afectar significativamente las propiedades de volatilidad (French y Malone, 2005; Balabin y col., 2007). Con la excepción del número de octanos, la volatilidad es una de las propiedades más importantes en la gasolina (French y Malone, 2005).

Tabla 25. Propiedades de la gasolina empleada

Propiedades	Unidad	Gasolina
densidad a 15°C	Kg/m ³	729.7
Contenido de azufre	% en peso	0.011
temperatura inicial de ebullición (IB)	°C	40
T10	°C	57
T50	°C	95

T90	°C	165
temperatura final de ebullición (EB)	°C	183
viscosidad a 22°C	mP	4.5

Como resultado se observó que la adición de etanol cambia significativamente las curvas de destilación de la gasolina, a una temperatura de 70°C el volumen de destilado de la gasolina pura es de 25%v/v, y a la misma temperatura el volumen de destilado de la mezcla de gasolina más etanol al 5% en v/v, es de 51% v/v, la apariencia de las curvas de destilación son diferentes.

Encontraron que la influencia del alcohol (etanol) influyó más a un porcentaje de destilado de 10 y 50% v/v, comparado con los demás porcentajes de destilado. Esto se llevó a cabo a presión atmosférica.

Tabla 26. Influencia del etanol en las temperaturas de destilación

% de destilado	Gasolina pura (°C)	Mezcla con etanol 5%v/v(°C)
IB	40.6	41.0
10	56.2	45.0
50	94.2	68.7
90	168.0	162.5
EB	184.0	181.0

IB, temperatura inicial de ebullición; EB, temperatura final de ebullición

Starkey y Bruno, 2008 realizaron la destilación de cuatro diferentes biodiesel, evaluando posibles variaciones en las curvas de destilación de acuerdo a la fuente del combustible, a presión atmosférica.

También se obtuvo la curva de destilación del diesel, encontrando que es mucho más volátil que los combustibles biodiesel.

Tres de los biodiesel fueron obtenidos de fuentes comerciales: denominados C1, C2, C3, preparados con aceite de soja.

El cuarto combustible del biodiesel fue preparado en casa siguiendo “World Famous Dr. Pepper Technique” (WFDPT) ([www. Biodiesel community.org/makingasmallbatch/](http://www.Biodieselcommunity.org/makingasmallbatch/)(consultado en julio 2007)), de aceite de olivo denominado IHP por preparado en casa.

Tabla 27. Temperatura a la que el vapor asciende para los biodiesel (Starkey y Bruno, 2008)

Temperatura observada (°C)	C1	C2	C3	IHP
Vapor ascendente	350.2°C	352.2°C	351.6°C	352.9

Los resultados que obtuvieron se muestran en la **tabla 25** donde aparecen las temperaturas a las cuales el vapor asciende para las cuatro muestras de los biodiesel, en las curvas de destilación, las cuales tienen formas semejantes de 350°C a aproximadamente 385°C, a comparación con el diesel, éste presenta el levantamiento del vapor a 233.4 °C (**Smith y col., 2008**), 120°C más abajo que los cuatro biodiesel mencionados anteriormente y en la curva de destilación del diesel junto con las cuatro curvas de destilación de los biodiesel, se puede observar que el diesel termina la destilación a los 328°C y a esa temperatura, ninguno de los cuatro biodiesel comienzan aún a destilar, comprobando que el diesel es más volátil.

Smith y col., 2008 presentan la destilación del combustible fósil diesel y de los biodiesels al 20 % y 100% v/v denominados B20 y B100, a presión atmosférica.

El diesel derivado del petróleo usado en este trabajo fue obtenido de fuente comercial y almacenado a 7 ° C para preservar cualquier componente volátil.

Las muestras de B20 y B100 fueron también obtenidas de una fuente comercial aunque de fuente diferente mediante el cual fue obtenido el diesel comercial.

Tabla 28. Comportamiento inicial de diesel y biodiesels

Temperatura observada (°C)	diesel del petróleo	biodiesel B20	biodiesel B100
Vapor ascendente	350.2°C	352.2°C	351.6°C

En la **tabla 26** se menciona la temperatura a la cual el vapor es observado que asciende dentro del cabezal de destilación, tal temperatura es se denomina como la temperatura inicial de ebullición, tales temperaturas han sido corregidas a 1 atm. Las temperaturas obtenidas son muy similares para los tres combustibles.

Tabla 29. Datos de la curva de destilación para el diesel y biodiesels

% de destilado	diesel (°C)	biodiesel B20	biodiesel B100
10	248.6	255.0	351.2
50	255.0	308.5	355.6
85	351.2	347.6	380.3

La curva de destilación del combustible diesel derivado del petróleo es una curva en crecimiento, tal comportamiento también ha sido notado para mezclas de hidrocarburos complejos como los combustibles de aviación y el queroseno.

La curva de destilación para B20 es más lineal, comparada con la del diesel, se despa a temperaturas más elevadas y tiene ciertas características sigmoidales.

Este desplazamiento se debe a los componentes pesados de los ácidos grasos metil ésteres (FAME). La linealización se debe a que las mezclas llegan a ser menos complejas en términos de todos los números de componentes.

La curva B100 es diferentes de las mencionadas anteriormente estando a temperaturas más elevadas y exhibiendo una pendiente suave, debido a que tiene pocos componentes.

3.1.2 Mezclas de solventes

El biodiesel puede ser usado directamente en motores de diesel con modificaciones menores al motor, éstos son vendidos en los Estados Unidos como combustible llamado B100. Los biodiesel pueden ser mezclados con combustible diesel fósil hasta un 20% en volumen, sin hacer modificaciones al motor. Las mezclas del biodiesel con el diesel fósil son vendidas con los nombres de B1-20 que nos menciona el intervalo de 1 a 20% en volumen del biodiesel. El biodiesel es soluble en el diesel del petróleo en todos los niveles (**Huber y col., 2006**).

Garcia-Perez y col., 2007 obtuvieron aceites de pirólisis de madera en esferas y astillas, el cual presentó dos fases denominadas: orgánica y polar, siendo la fase orgánica la más soluble en el biodiesel el cual se obtuvo de U.S. Biodiesel (Rome, GA). Se prepararon mezclas de un total de 30 g, conteniendo 10, 20, 40 y 50% en masa de bioaceite de pino en esferas y astillas (separando la fase polar de la orgánica con un rotaevaporador).

Las mezclas se calentaron en viales a 60°C durante 30 minutos, agitándolos durante 10 minutos, las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente, se

observó la formación de dos fases, la fase menos densa es la fase rica en biodiesel, la cual fue separada cuidadosamente con una jeringa.

Se realizaron análisis de termogravimetría (TGA) a las mezclas de la fase orgánica (en distintos porcentajes en masa) del bioaceite y el biodiesel, encontrando componentes con puntos de ebullición entre 100 y 200 °C que corresponden a los fenoles y furanos ya que se presenta un incremento en la curvatura debajo de 200°C y una cantidad pequeña de oligómeros (contienen un número finito de monómeros por ejemplo la sacarosa) alrededor de 300°C.

Se registró un incremento pequeño en el carbón residual, de 1% en masa para el biodiesel puro a 2% en masa para la mezcla de biodiesel con 34% en masa de fase orgánica del bioaceite. El incremento se puede deber a la presencia de algunos oligómeros en la mezcla.

Con respecto a las propiedades de las mezclas, hubo un incremento de 0.00235 g/mL por % de masa de fase orgánica del bioaceite adicionado.

Los análisis de la viscosidad de las mezclas mostraron que al adicionar fase orgánica del bioaceite obtenido de madera de pino en astilla incrementó de manera significativa la viscosidad comparado con la fase orgánica del bioaceite obtenido de madera de pino en virutas.

Al adicionar la fase orgánica del bioaceite de madera de pino al biodiesel no afectó de gran manera el poder calorífico de las mezclas debido a que la fase polar fue separada de la fase orgánica.

El contenido de agua encontrado en la mezcla de la fase orgánica del bioaceite al 50% en masa con biodiesel fue mayor a 1.65% masa. El pH de las mezclas se redujo comparado con la fase orgánica, esto es debido a la presencia de los ácidos carboxílicos.

2.1.3 Plan de tesis

El objetivo de este capítulo es de llevar a cabo un mejoramiento al bioaceite obtenido de la cáscara de naranja y llevara a acabo su caracterización para determinar si puede ser usado como un una fuente de energía renovable.

3.2 EXPERIMENTACIÓN

3.2.1 Análisis de la fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja

Después de obtener los aceites pirolíticos de la cáscara de naranja y separar la fase orgánica, se procedió a determinar sus propiedades como: poder calorífico, densidad, contenido de azufre, viscosidad, flash point, humedad, para así ser comparadas con las propiedades que resulten del bioaceite mejorado. Los análisis para determinar tales propiedades fueron realizados por Servicios Profesionales de la Facultad de Ciencias Químicas, U.A.N.L., en la **tabla 31** se muestran los nombres de los equipos utilizados con sus respectivas normas.

Tabla 30. Equipos y normas

Análisis	Equipo	ASTM
poder calorífico	bomba calorimétrica	D-240
densidad	picometro	D-1298
flashpoint	copa cerrada o abierta	D-92
contenido de azufre	bomba espectrofotométrica	D-129
viscosidad	viscosímetro brookfied saybolf	D-88

3.2.1.1 Determinación de humedad

Debido a que el contenido de agua es un contaminante indeseable ya que empobrece las propiedades del bioaceite como biocombustible, se procedió a separar la fase que es rica en orgánicos de la fase que contiene en su mayoría agua. Después de esto, se determinó el contenido de agua del aceite pirolítico tal cual como se obtuvo de la separación de fases mediante el método de Karl Fischer con el equipo AF8 Volumetric Karl Fischer. El equipo fue facilitado por el Laboratorio de Alimentos y Toxicología de la Facultad de Ciencias Químicas, U.A.N.L.

Hay un gran número de métodos para el análisis de control de agua, pero el más conveniente es el método de Karl Fisher, ya que puede calibrar otros métodos.

Los reactivos a utilizar para dicho método son el metanol anhidro 99.9%, que es el disolvente universal para las sustancias orgánicas e inorgánicas, el reactivo titulante hydranal composite 5, el cual se selecciona de acuerdo a la cantidad de humedad esperada en la muestra a analizar y agua filtrada y esterilizada para la calibración del equipo. En la **figura 26** se muestra el equipo utilizado.



Figura 26. Equipo AF8 Volumetric Karl Fischer

Primero se procedió a colocar el disolvente (metanol anhidro) en el vaso de precipitado y agitarlo durante toda la prueba con la ayuda de un pescadito, luego se llevó a cabo la calibración del equipo con agua filtrada y esterilizada, inyectando 10 microlitros hasta que el equipo determine que la calibración es aceptada, después de esto se comienzan a depositar las muestras a analizar, pipeteando una cantidad mínima del bioaceite, aproximadamente 0.2 ml, estableciendo en el método un tiempo conveniente para la disolución de la muestra en el metanol anhidro (aproximadamente 2 minutos) antes de comenzar la titulación de la muestra con el hidranal compósito 5, cada prueba fue hecha por duplicado.

3.2.2 Destilación Simple

Para llevar a cabo la refinación del aceite pirolítico, se realizó primeramente una destilación simple, el equipo utilizado se muestra en la **figura 27**, la cual nos

permite separar los hidrocarburos de acuerdo a sus puntos de ebullición, este paso es el primero que se realiza en una refinería de petróleo.

Las partes que se utilizaron fueron un matraz bola de dos cuellos de 150 ml, cabezal de destilación, condensador, codo de destilación, dos termómetros, plancha, mangueras, pinzas, soportes y bomba de recirculación.

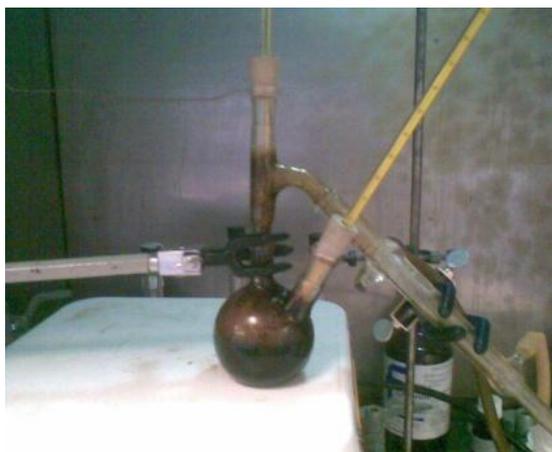


Figura 27. Equipo de destilación

Se basó en la norma **ASTM D-86**, en la cual se propone lo siguiente:

1. Mantener la temperatura de la muestra entre 0-5°C
2. Tapar la probeta (recolector del destilado) para evitar pérdidas de destilado.
3. Anotar el tiempo de inicio
4. Anotar la temperatura inicial de ebullición, (la temperatura a la cual aparece la primera gota de destilado).
5. Anotar la temperatura de vapor saturado, con respecto al porcentaje de volumen de destilado (10-90% v/v).
6. Anotar la temperatura del punto final (gota final de destilado).

7. Permitir que todo el destilado se deposite en el recolector y dejar de calentar.
8. Registrar el volumen final de condensado
9. Dejar enfriar el matraz, y ya que no se observe vapor, desconectar el condensador.
10. Medir el volumen del aceite pirolítico no condensado.
11. Al obtener las temperaturas del vapor saturado se procede a llevar a cabo una corrección con las siguientes ecuaciones.

$$C_c = 0.0009 * (101.3 - P_k) * (273 + t_c)$$

$$C_c = 0.00012 * (760 - P) * (273 + t_c)$$

Ecuación 7 Corrección de temperaturas

Donde:

t_c = lectura de temperatura observada, °C

C_c = Corrección al adicionarse algebraicamente a la lectura de temperatura observada

P_k = Presión barométrica, KPa

P = Presión barométrica, mmHg

Para obtener el valor esperado, adicionar el valor absoluto de la corrección calculada a la temperatura observada, si la presión barométrica está sobre 101.3 kPa.

Si la presión barométrica esta debajo de 101.3 kPa, restar el valor absoluto de la corrección calculada de la temperatura observada.

La temperatura a la cual se operó fue de 400°C, la máxima temperatura de la plancha, la cual se mantuvo fija hasta la terminación de la destilación.

Las fracciones obtenidas en el destilado fueron separadas y junto con el residuo de destilación fueron analizadas mediante: cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas (GC/MS), el gas acarreador empleado fue helio, con un flujo constante de 0.5 ml/min. La temperatura inicial del horno fue de 50°C, manteniendo esa temperatura por 5 min, después se programó una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 300°C, manteniéndose a esa temperatura por 10 min. El tiempo de retardo para solvente fue de 0 min ya que ninguna de las fases del aceite pirolítico está diluida. Los picos del cromatograma fueron identificados mediante la biblioteca de datos de masa espectral NIST,

También se realizaron análisis de TGA (rampa de calentamiento de 10°C/min, de temperatura ambiente a 600°C), IR (la número de onda de barrido utilizada fue de 4000 a 500 cm^{-1}) y humedad (método Karl Fischer).

3.2.3 Mezcla del aceite pirolítico con un combustible fósil

Después de obtener el destilado, las fracciones son separadas y mezcladas con gasolina, utilizando una probeta de 100ml, la primera mezcla se hizo al 10% v/v, por lo que se midió un volumen de la fracción de destilado de 10ml y se aforó a 100ml, y la segunda mezcla se hizo al 15% v/v (**Huber y col., 2006**), midiendo 15 ml de la fracción de destilado y aforando a 100ml con gasolina. La gasolina y el

destilado estuvieron almacenados a la misma temperatura, de 5°C. Ambas mezclas de fracciones de destilado presentes en la gasolina fueron analizadas mediante:

- Cromatografía de Gases acoplado a Masas (GC/MS)

La temperatura inicial del horno de 50°C, manteniendo esa temperatura por 5 min, después se programó una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 300°C, manteniéndose a esa temperatura por 10 min. El tiempo de retardo para solvente fue de 0 min ya que ninguna de las fases del aceite pirolítico está diluída.

- Espectroscopia de infrarrojo de transformadas de Fourier (FTIR)

La número de onda de barrido utilizada fue de 4000 a 500 cm^{-1}

- Análisis de Termogravimetría (TGA)

Rampa de calentamiento de 10°C/min, de temperatura ambiente a 600°C, usando helio como atmósfera inerte a 60 ml/min.

- Contenido de Humedad (Método Karl Fischer)
- Poder Calorífico (HHV)
- Contenido de Azufre
- Densidad

3.3 RESULTADOS

3.3.1 Propiedades de la fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja

Después de extraer el aceite pirolítico y separar la fase orgánica de la polar, se llevó a analizar y se obtuvieron las siguientes propiedades que se muestran en la **tabla 32**.

Tabla 31. Propiedades de la fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja

Propiedad	Resultado
Poder Calorífico (MJ/Kg)	42.7
Flash Point (K)	295
Viscosidad, 37.8°C, (mm ² /seg)	1.34
Azufre (% peso)	0.006
Densidad, 25°C (kg/dm ³)	0.90
Humedad (%peso)	1.619
pH	4.0
Cenizas (% peso)	0.00287

Se reporta un valor de poder calorífico alto debido a que la fase orgánica se analizó separada de la fase polar, el contenido de azufre fue menor al combustible fósil como se había mencionado con anterioridad, la temperatura de flashpoint y viscosidad fueron menores que el reportado por **Demirbas, 2008** debido a que dicho autor reporta las propiedades para el bioaceite completo, y fueron valores mayores comparados con la gasolina debido a que existe la presencia de compuestos más pesados con respecto a la gasolina, el pH fue más ácido que el reportado para la gasolina debido a la presencia de ácidos orgánicos, las propiedades de densidad, humedad y cenizas son muy similares a las reportadas para la gasolina.

3.3.2 Destilación simple del aceite pirolítico de cáscara de naranja

Se montó el equipo a utilizar, cerciorándose que no se presentaran fugas y se procedió a encender la plancha fijando la temperatura a 400°C y se encendió también la bomba de recirculación para la condensación de los volátiles. Al cabo de veinte minutos comenzó a destilarse la primera fracción de volátiles, donde la temperatura de vapor saturado de la primer gota de destilado fue de 50°C, la cual tenía una tonalidad amarilla clara, el porcentaje de ésta fue de alrededor de 10% en volumen de la muestra destilada, la segunda fracción comenzó a destilarse alrededor de cincuenta minutos con respecto a la primera fracción, ésta tenía una tonalidad oscura, similar al del aceite pirolítico (fase orgánica), dicha fracción representó el 35% en volumen de la muestra destilada.



Figura 28. Destilado pesado, destilado ligero y residuo de destilación de la fase orgánica del aceite pirolítico de cáscara de naranja

La destilación tuvo una duración de 1 hora con 10 minutos, obteniéndose un 45% en volumen total de destilado y la temperatura final de condensado fue de 96.0 °C, lo residuo de destilación tenía una tonalidad oscura y era mas viscoso, ya que en esa fase están presentes los compuestos más pesado, porque sus puntos de ebullición son mayores, dicho aceite puede ser observado en la **figura 28**. Las

temperaturas de vapor saturado para cada porcentaje en volumen de destilado se muestran en la **tabla 33** y la curva de destilación en la **figura 29**.

Tabla 32. Temperaturas de vapor saturado para el aceite pirolítico de cáscara de naranja (fase orgánica)

% destilado	T vapor saturado °C
5	86.8
10	91.2
15	93.1
20	94.5
25	95.1
30	95.2
35	95.3
40	95.3
45	95.6

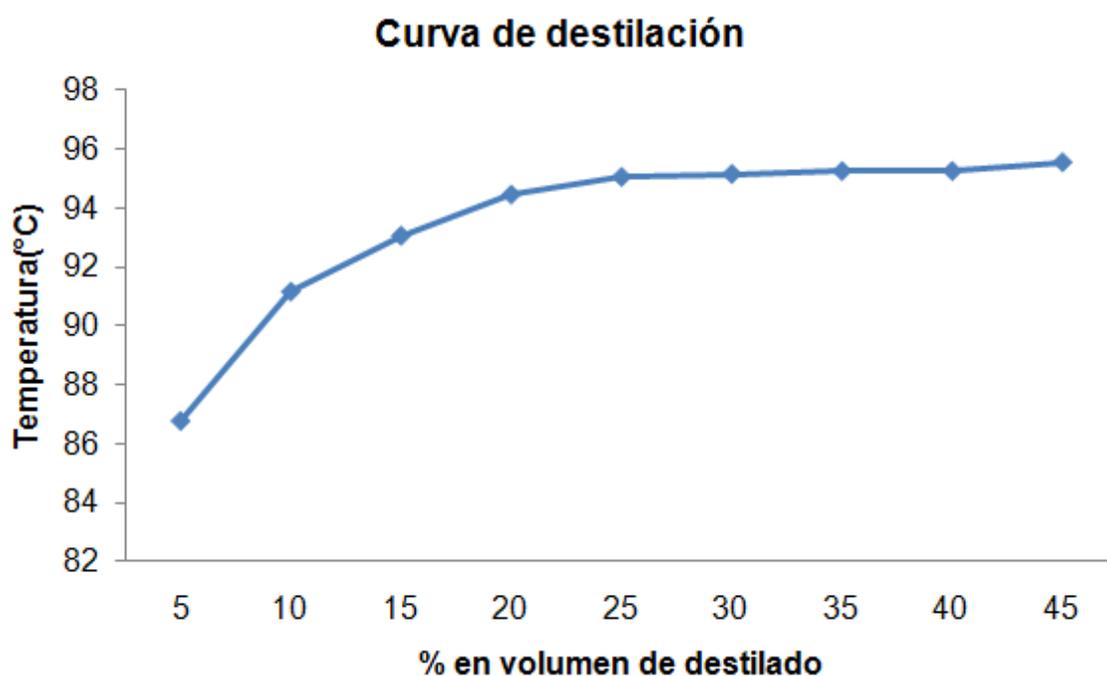


Figura 29. Curvas de destilación del aceite pirolítico de cáscara de naranja (Fase orgánica)

En comparación con lo reportado en literatura, **Starkey y Bruno 2008**, los cuales compararon las curvas de destilación de cuatro biodiesels, los cuales obtuvieron un volumen de destilado de alrededor del 90% y unas temperaturas de vapor saturado entre 350 a 390 °C, y en nuestro proyecto solo se obtuvo un 45% en volumen y las temperaturas de vapor saturado son mucho más bajas, entre 50 a 100 °C, esto puede deberse a que en el caso de **Starkey y Bruno 2008**, trataron con biodiesels que sus compuestos eran mucho más pesados comparados con nuestro caso que es apenas el aceite pirolítico (fase orgánica), el cual presenta compuestos más ligeros, pero debido a que el calentamiento no se elevó más, no pudieron ser destilados los compuestos de mayor punto de ebullición .

Donde parece haber una similitud es en el estudio realizado por **Balabin y col., 2007**, donde realizaron una destilación de gasolina para observar el comportamiento de las curvas de destilación debido a la distribución de etanol en la gasolina. En su proyecto para la gasolina, obtienen 10% en volumen de destilado alrededor de los 57°C, 50% en volumen a 95°C y 90% en volumen a los 165°C. Para nuestro caso el 10% en volumen es a los 91.4°C, fracción más pesada que en literatura, 45% en volumen a los 96°C, componentes de puntos de ebullición similares, no se registró un porcentaje de destilado de alrededor del 90% v/v debido a que se requirió un mayor calentamiento.

Y con el estudio de **Smith y col., 2008** presentan curvas de destilación para el diesel, y dos tipos de biodiesel como B20 y B100, donde exhiben temperaturas de destilado muy superiores (casi 200°C mayores) a los encontrados a nuestro trabajo.

3.3.3 Análisis del destilado y residuo de destilación

3.3.3.1 Determinación de humedad

Así como a la fase orgánica, a las fracciones del destilado también se les determinó el contenido de humedad, en la **tabla 34** se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 33. Porcentajes de humedad para destilado y residuo de destilación

Muestra	% peso de humedad
destilado ligero	0.488
destilado pesado	70.306
residuo de destilación	0.333

Donde se puede observar que el destilado pesado contiene una gran cantidad de agua comparado con el destilado ligero y el residuo de destilación. Esto se debe a que al realizar la destilación fueron separados compuestos polares que estaban presentes en la fase orgánica, por lo que se espera que no sea miscible con la gasolina.

3.3.3.2 Análisis de termogravimetría (TGA)

Posteriormente se llevó a cabo el análisis de termogravimetría para las fracciones del destilado y residuo de destilación. Los resultados de de dichos análisis son mostrados en las **figuras 30 y 31**.

TGA DE DESTILADO Y RESIDUO DE DESTILACIÓN

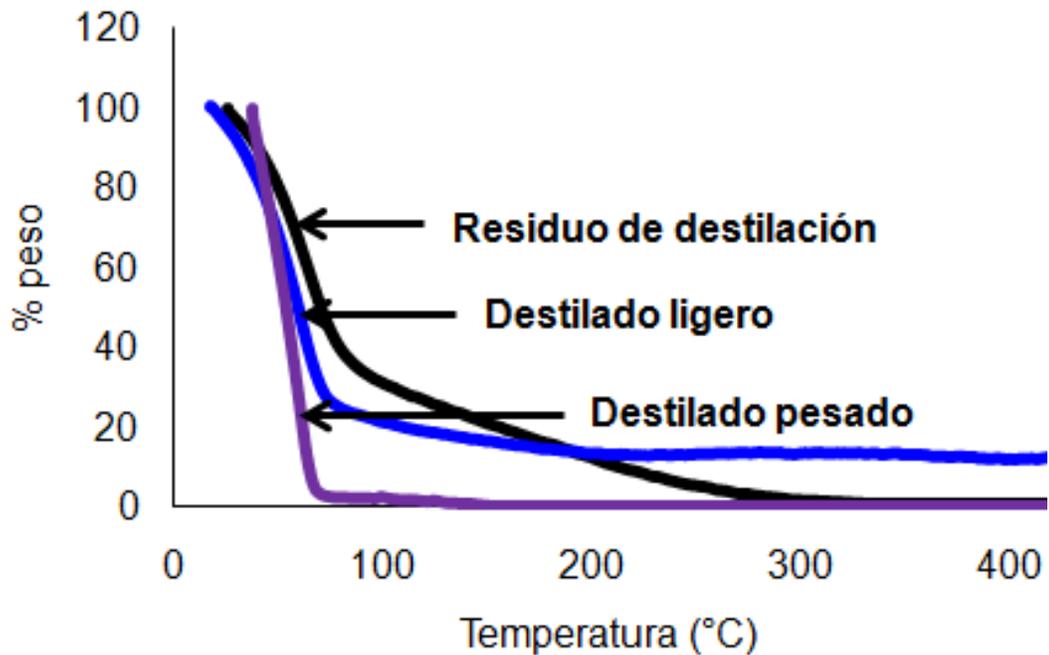


Figura 30. TGA del destilado y residuo de destilación

Para el destilado ligero, se observa en su comportamiento térmico, la presencia de dos grupo de compuestos presentes, de los cuales el primero se descompone a una temperatura de 71.8°C, a dicha temperatura se ha descompuesto el 73.9% en peso de la muestra, para el caso del segundo grupo se descompone de 71.8 a 239.7°C, después de ésta temperatura, el porcentaje en peso del destilado ligero se mantiene constante, quedando un porcentaje de alrededor de 11.6%, debido a la presencia de compuestos más pesados, los cuales generan residuos carbonosos.

En el destilado pesado se presenta un solo grupo de compuestos que se degradan a una temperatura de 112.6°C, son compuestos oxigenados que tienen puntos de ebullición semejantes, ya que después de dicha temperatura ya no se

encuentra presente el destilado pesado y para el análisis de TGA realizado para el residuo de destilación, éste exhibe dos grupos de compuestos, similares al del destilado ligero, con la diferencia de que los compuestos presentes en el residuo de destilación, presentan pérdidas de peso hasta que el porcentaje es de 1.0% en peso. El primer grupo presenta pérdida de peso hasta los 83.3°C, que representa un 62.3% en peso del residuo de destilación, el segundo grupo comienza la pérdida de peso de la temperatura antes mencionada hasta 295.7°C, perdiendo en un total el 99% en peso.

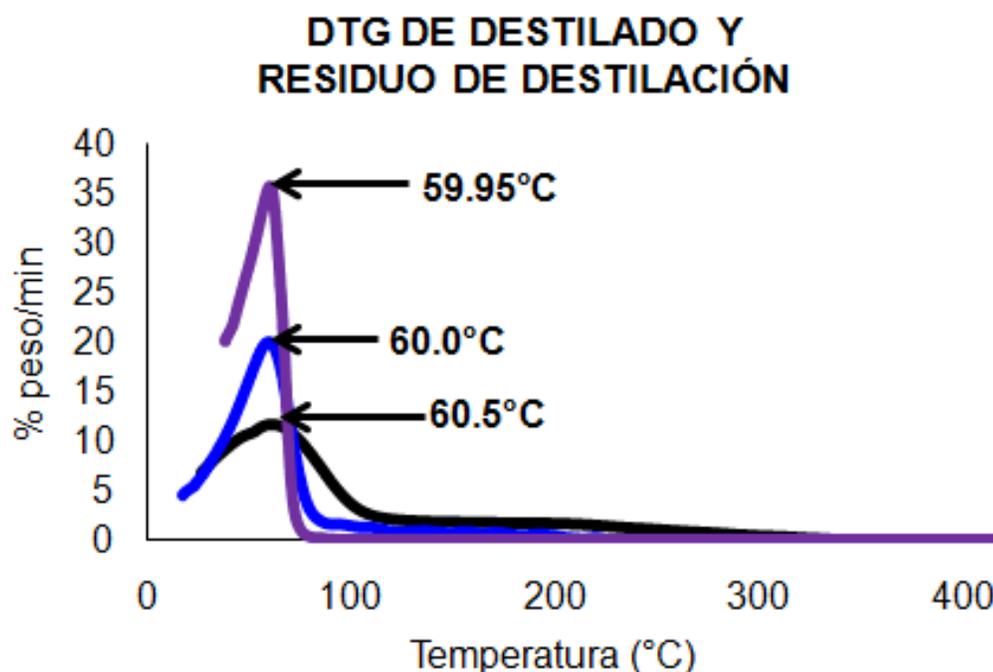


Figura 31. DTG del destilado y el residuo de destilación

En la **figura 31** se muestra las derivadas de la pérdida de peso, en los cuales se puede observar las temperaturas máximas así como los cambios de peso representados mediante picos (% peso/min). El destilado ligero, pesado y residuo

de destilación presentaron como máximas temperaturas: 60.0°C, 59.95°C y 60.50°C, respectivamente. Donde el destilado pesado presentó el mayor cambio de peso, debido a la presencia de compuestos oxigenados como lo menciona **Garcia-Perez y col., 2007**. En la **tabla 35** se resumen lo antes mencionado.

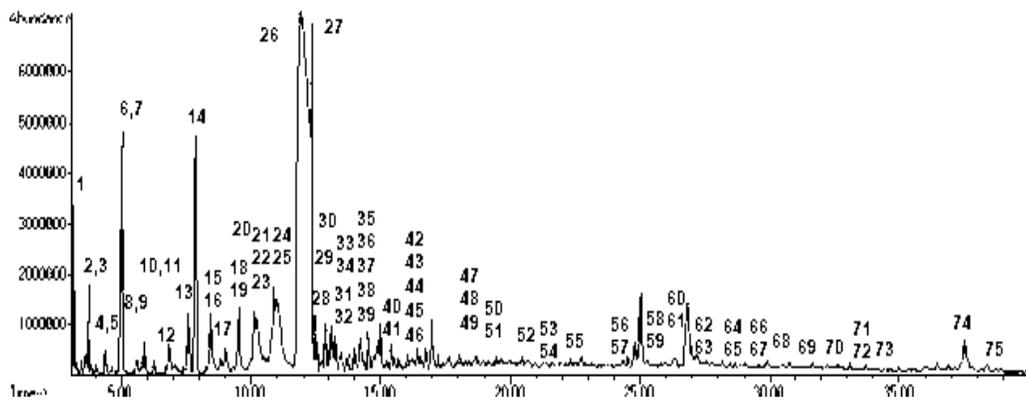
Tabla 34. Análisis termogravimétrico de destilado y residuo de destilación

Muestra	Ti (°C)	Tf(°C)	etapas	%peso	Tp(°C)
residuo de destilación	26.0	83.3	1	37.7	60.5
	83.3	295.7	2	1.0	193.0
destilado ligero	17.5	71.8	1	26.1	60.0
	71.8	239.7	2	11.6	150.7
destilado pesado	37.9	112.6	1	0	60.0

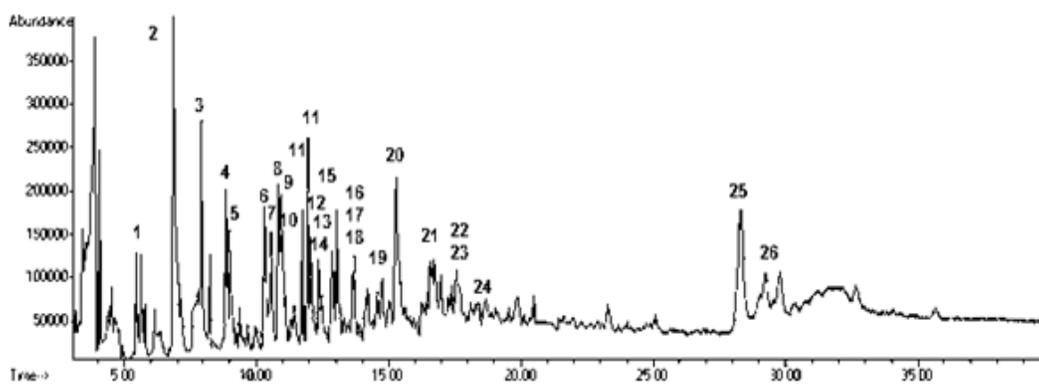
En el destilado y en el residuo de destilación se encuentran presentes compuestos que tienen puntos de ebullición menores a 300°C.

3.3.3.3 Mediante Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (GC/MS)

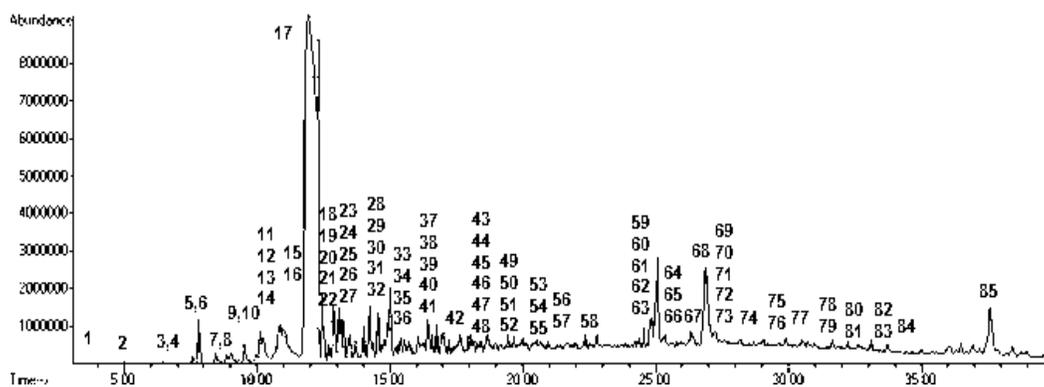
Como en la destilación se obtuvieron dos fracciones, éstas fueron separadas y analizadas para conocer los compuestos presentes en cada fase así como la del residuo de destilación, con la ayuda de un GC/MS. En la **figura 32** se muestran los cromatogramas que se obtuvieron para las fracciones destiladas y el residuo de destilación y en las **tablas 36, 37 y 38** se muestran los compuestos presentes.



a)



b)



c)

Figura 32. Cromatogramas de a) destilado ligero, b) destilado pesado y c) residuo de destilación

Tabla 35. Compuestos presentes en el destilado ligero

Pico	Componente	% de área	% de calidad
	Monoaromáticos		
1	Benzene	1.39	91
6	Toluene	4.04	91
13	Ethylbenzene	1.03	94
14	o-Xylene	3.96	97
15	Benzene, 1,3-dimethyl-	1.24	95
28	Phenol, 2-methyl-	0.75	97
30	Phenol, 4-methyl-	1.00	97
33	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	0.17	95
35	Phenol, 2,4-dimethyl-	0.45	97
38	Phenol, 4-ethyl-	0.68	81
40	Phenol, 4-ethyl-3-methyl-	0.21	93
43	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	0.45	90
46	2-Methoxy-4-vinylphenol	0.98	93
65	Benzene, 1-chloro-2,5-dimethoxy-4-nitro-	0.03	90
	subtotal	16.38	
	Alcanos		
8	Octane	0.19	80
16	Nonane	0.26	87
51	Pentadecane	0.16	96
54	Heptadecane	0.16	83
59	Hexadecane	0.13	86
64	Tricosane	0.08	95
66	Tetracosane	0.05	98
67	Eicosane	0.11	98
68	Eicosane	0.09	98
69	Heptacosane	0.09	98
70	Octadecane	0.12	94
72	Eicosane	0.12	98
73	Eicosane	0.06	89
75	Eicosane	0.07	90
	subtotal	1.69	
	Alquenos		
5	1,3-Cycloheptadiene	0.08	93
7	Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene	0.05	91
10	Cyclopentene, 1,2,3-trimethyl-	0.05	90
11	2,4-Hexadiene, 2,5-dimethyl-	0.04	92

18	1,3-Cyclohexadiene, 1,3,5,5-tetramethyl-	0.65	91
20	Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-, (.+/-.)-	1.01	90
22	1,3-Cyclohexadiene, 1,5,5,6-tetramethyl-	0.28	83
31	Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene, 3,7,7-trimethyl-	1.03	90
50	1-Pentadecene	0.1	94
71	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene,2,6,10,15,19,23-hexamethyl-, (all-E)-	0.1	99
	subtotal	3.39	
	Cetonas		
17	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0.28	94
29	Acetophenone	0.14	90
44	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	0.24	92
	subtotal	0.66	
	Ácidos carboxílicos		
52	Dodecanoic acid	0.14	84
55	Tetradecanoic acid	0.26	97
57	Hexadecenoic acid, Z-11-	0.56	95
58	n-Hexadecanoic acid	1.56	98
61	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	2.1	98
63	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	0.12	91
	subtotal	4.74	
	Ésteres		
56	Hexadecanoic acid, methyl ester	0.15	98
60	8,11-Octadecadienoic acid, methyl ester	0.35	99
	subtotal	0.5	
	Hidrocarburos policíclicos aromáticos		
36	1H-Indene, 1-methyl-	0.35	95
37	1H-Indene, 1-methyl-	0.23	97
39	Naphthalene	0.69	89
41	1H-Indene, 1,1-dimethyl-	0.06	84
42	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	0.3	95
45	Naphthalene, 2-methyl-	0.34	96
47	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	0.21	95
49	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	0.3	93
	subtotal	2.48	
	Terpenos		
19	1R-.alpha.-Pinene	1.24	96

21	1R-.alpha.-Pinene	0.3	83
23	.beta.-Myrcene	2.15	81
24	.beta.-Pinene	1.15	90
25	.beta.-Pinene	2.49	90
26	D-Limonene	36.67	96
27	D-Limonene	1.82	96
74	Stigmastan-3,5-diene	0.98	99
	subtotal	46.8	
	Furanos		
2	Furan, 2-ethyl-	0.21	93
3	Furan, 2,5-dimethyl-	0.82	91
9	Furan, 2-ethyl-5-methyl-	0.41	80
12	Furfural	0.52	80
32	Benzofuran, 2-methyl-	0.37	93
48	2-Methyl-5-hydroxybenzofuran	0.14	94
	subtotal	2.47	
	Polienos		
4	1,3,5-Hexatriene, 2-methyl-	0.04	93
34	2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-	0.18	96
62	1,3,12-Nonadecatriene	0.39	96
	subtotal	0.61	
	Alcoholes		
53	1-Naphthalenol, 2-methyl-	0.18	92
	subtotal	0.18	
	Total	79.90	

Tabla 36. Compuestos presentes en el destilado pesado

Pico	Componente	% área	% de calidad
	Monoaromáticos		
9	Phenol	2.38	91
10	Phenol	3.41	90
14	Phenol, 2-methyl-	1.24	96
15	Phenol, 4-methyl-	2.07	95
16	Phenol, 2-methoxy-	1.84	95
20	1,2-Benzenediol	3.35	95
21	1,4-Benzenediol, 2,3,5-trimethyl-	0.47	81

22	1,4-Benzenediol, 2-methyl-	0.85	83
23	1,4-Benzenediol, 2-methyl-	0.7	90
24	1,3-Benzenediol, 4,5-dimethyl-	0.73	91
	Subtotal	17.04	
	Cetonas		
1	Cyclopentanone	1.44	80
4	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	1.94	91
5	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	2.06	86
7	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0.57	87
12	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	2.22	93
13	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	1.43	90
17	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	2.22	80
18	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	1.07	87
26	4H-1-Benzopyran-4-one, 2-(3,4-dimethoxyphenyl)-5,6,7-trimethoxy-	0.44	95
	Subtotal	13.39	
	Ácidos carboxílicos		
19	Benzenecarboxylic acid	0.95	93
	Subtotal	0.95	
	Terpenos		
11	Limonene	1.29	89
	Subtotal	1.29	
	Furanos		
2	Furfural	2.4	90
8	Furan, 2,4-dimethyl-	1.53	90
	Subtotal	3.93	
	Esteroles		
25	Stigmasterol, 22,23-dihydro-	5.25	98
	Subtotal	5.25	
	Alcoholes		
3	2-Furanmethanol	3.21	91
	Subtotal	3.21	
	Aldehídos		
6	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	2.13	90
	Subtotal	2.13	

	Total	47.19	

Tabla 37. Compuestos presentes en el residuo de destilación

Pico	Componente	% área	% de área
	Monoaromáticos		
1	Benzene	0.01	91
2	Toluene	0.03	90
5	Ethylbenzene	0.11	93
6	p-Xylene	0.52	97
7	Benzene, 1,3-dimethyl-	0.2	95
12	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	0.55	95
14	Phenol	0.99	81
19	Phenol, 2-methyl-	0.79	98
20	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	0.31	86
22	Phenol, 3-methyl-	1.07	96
28	Phenol, 2,5-dimethyl-	0.92	95
30	Phenol, 4-ethyl-	0.87	93
31	Phenol, 2,3-dimethyl-	0.4	92
34	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	0.41	87
35	Phenol, 4-ethyl-3-methyl-	0.34	93
38	Phenol, 2,4,6-trimethyl-	0.23	93
40	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	0.68	90
	subtotal	8.43	
	Alcanos		
3	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	0.03	91
43	Tetradecane	0.33	89
50	Pentadecane	0.31	97
54	Hexadecane	0.18	92
57	Heptadecane	0.43	95
62	1-Chloro-1-(3,3-dimethyl-but-1-ynyl)-2,2,3-trimethyl-cyclopropane	0.19	90
60	Cyclotetradecane	0.2	92
66	1-Chloro-1-(3,3-dimethyl-but-1-ynyl)-2,2,3-trimethyl-cyclopropane	0.24	83
67	Cyclopentadecane	0.37	89
74	Tricosane	0.56	95
75	Tetracosane	0.4	97
76	Eicosane	0.39	98
79	Eicosane	0.4	95

81	Octadecane, 1-chloro-	0.25	89
83	Nonacosane	0.37	96
84	Tetracosane	0.21	91
	subtotal	4.86	
	Alquenos		
10	Cyclohexene, 1,2-dimethyl-	0.08	83
15	Cyclohexene, 1-methyl-5-(1-methylethenyl)-, (R)-	0.22	91
16	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	0.17	92
23	Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene, 3,7,7-trimethyl-	1.09	95
26	1,3-Cyclopentadiene, 1,2,3,4-tetramethyl-5-methylene-	0.23	94
49	1-Pentadecene	0.2	95
65	1,3,6,10-Cyclotetradecatetraene, 3,7,11-trimethyl-14-(1-methylethyl)-, [S-(E,Z,E,E)]-	0.56	92
76	1-Eicosene	0.59	98
82	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaene,2,6,10,15,19,23-hexamethyl-, (all-E)-	0.32	99
	subtotal	3.46	
	Cetonas		
4	2-Cyclopenten-1-one	0.02	86
21	Acetophenone	0.26	81
8	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0.14	91
78	Molybdenum, dicarbonylbis(.eta.-4-3-methyl-3-buten-2-one)	0.18	90
80	2(1H)-Naphthalenone, octahydro-4a-methyl-7-(1-methylethyl)-, (4a.alpha.,7.beta.,8a.beta.)-	0.31	96
	subtotal	0.91	
	Ácidos carboxílicos		
53	Dodecanoic acid	0.33	91
58	Tetradecanoic acid	0.48	97
63	Hexadecenoic acid, Z-11-	0.54	90
64	n-Hexadecanoic acid	2.41	96
72	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	0.49	91
73	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	0.4	94
	subtotal	4.65	
	Ésteres		
24	Benzoic acid, methyl ester	0.6	92
61	Hexadecanoic acid, methyl ester	0.48	98
	subtotal	1.08	
	Hidrocarburos policíclicos aromáticos		

29	1H-Indene, 1-methyl-	0.29	97
32	Naphthalene	0.68	91
36	1H-Indene, 1,1-dimethyl-	0.12	81
37	1H-Indene, 1,1-dimethyl-	0.24	91
39	1H-Indene, 1,1-dimethyl-	0.26	86
41	Naphthalene, 2-methyl-	0.54	95
42	Naphthalene, 2-methyl-	0.48	95
45	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	0.46	96
47	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	0.25	96
48	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	0.25	95
51	Naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1.alpha.,7.alpha.,8a.alpha.)]-	0.51	99
52	Naphthalene, 1,2,3,5,6,8a-hexahydro-4,7-dimethyl-1-(1-methylethyl)-,(1S-cis)-	0.31	95
	subtotal	4.39	
	Terpenos		
9	1R-.alpha.-Pinene	0.29	97
11	D-Limonene	0.46	90
17	D-Limonene	26.9	96
18	D-Limonene	1.39	95
85	Stigmastan-3,5-diene	1.7	99
	subtotal	30.74	
	Furanos		
25	Benzofuran, 2-methyl-	0.63	90
46	2-Methyl-5-hydroxybenzofuran	0.24	84
	subtotal	0.87	
	Polienos		
13	2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-, (E,Z)-	0.32	94
27	2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-, (E,Z)-	0.17	93
	subtotal	0.49	
	Alcoholes		
56	1-Naphthalenol, 2-methyl-	0.32	87
68	(R)-(-)-14-Methyl-8-hexadecyn-1-ol	0.91	99
71	Z,Z-11,13-Hexadecadien-1-ol acetat	0.34	93
	subtotal	1.57	
	Aldehídos		
55	1H-Indene-3-carboxaldehyde, 2,6,7,7a-tetrahydro-1,5-dimethyl-	0.21	91

	subtotal	0.21	
	Total	61.66	

Los compuestos identificados en el destilado ligero fueron agrupados en las siguientes familias en orden decreciente: terpenos, monoaromáticos, ácidos carboxílicos, alquenos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, furanos, alcanos, cetonas, polienos, ésteres y alcoholes.

Se obtuvo el porcentaje de área que no representa la concentración real de los componentes, la familia más predominante fueron los terpenos con un porcentaje de área de 46.8%, en esta familia el compuesto de mayor porcentaje de área fue el D- limoneno con 36.67%, característico de la cáscara de naranja (**Miranda y col., 2009**), seguido de la familia de los monoaromáticos con un porcentaje de área de 16.38%, la familia de los terpenos también es reportado por **Domínguez y col., 2003 y Garcia-Perez y col., 2007**;

En el destilado pesado las familias de los compuestos identificados son las siguientes en orden decreciente: monoaromáticos, cetonas, esteroides, furanos, alcoholes, aldehídos, terpenos y ácidos carboxílicos. La familia más predominante fueron los monoaromáticos con un porcentaje de área de 17.04%, dentro de esta familia el compuesto de mayor porcentaje de área fue el fenol con un 3.41%, seguido de la familia de la cetona con un porcentaje de área de 13.39%, para **Domínguez y col., 2003** la familia de los monoaromáticos también fue la más predominante con un porcentaje de área 29.84%

En el residuo de destilación, las familias presentes en orden decreciente son: terpenos, monoaromáticos, alcanos, ácidos carboxílicos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, alquenos, alcoholes, ésteres, cetonas, furanos, polienos y aldehídos. La familia más predominante fueron los terpenos con un porcentaje de área de 30.74%, dentro de esta familia el compuesto de mayor porcentaje de área fue el D-limoneno con 26.9% menor al encontrado en el destilado ligero seguido de la familia de los monoaromáticos con un porcentaje de área de 8.43%, resultado también reportado por **Miranda y col., 2009**.

En el destilado ligero y en el residuo de destilación se encontró la presencia del compuesto stigmastan-3,5-diene de la familia de los terpenos que es base del colesterol y hormonas, también encontrado en la fase orgánica del bioaceite de cáscara de naranja.

En cambio para el destilado pesado se encuentra la presencia de un estero, el stigmasterol, 22,23-dihydro- que tiene una estructura química semejante al colesterol. **Garcia-Perez y col., 2007** también reporta la presencia de un estero (ergosta-4,6,22-trien-3 β -ol). El cual se presenta a altas temperaturas y tiene un porcentaje de área de 5.25%, un valor alto comparado con las áreas de los otros compuestos que también se encuentran presentes.

3.3.3.4 Análisis de Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR)

Se llevó a cabo el análisis mediante infrarrojo con transformadas de fourier de los productos de la destilación y el residuo de destilación, los resultados son mostrados en la siguiente figura.

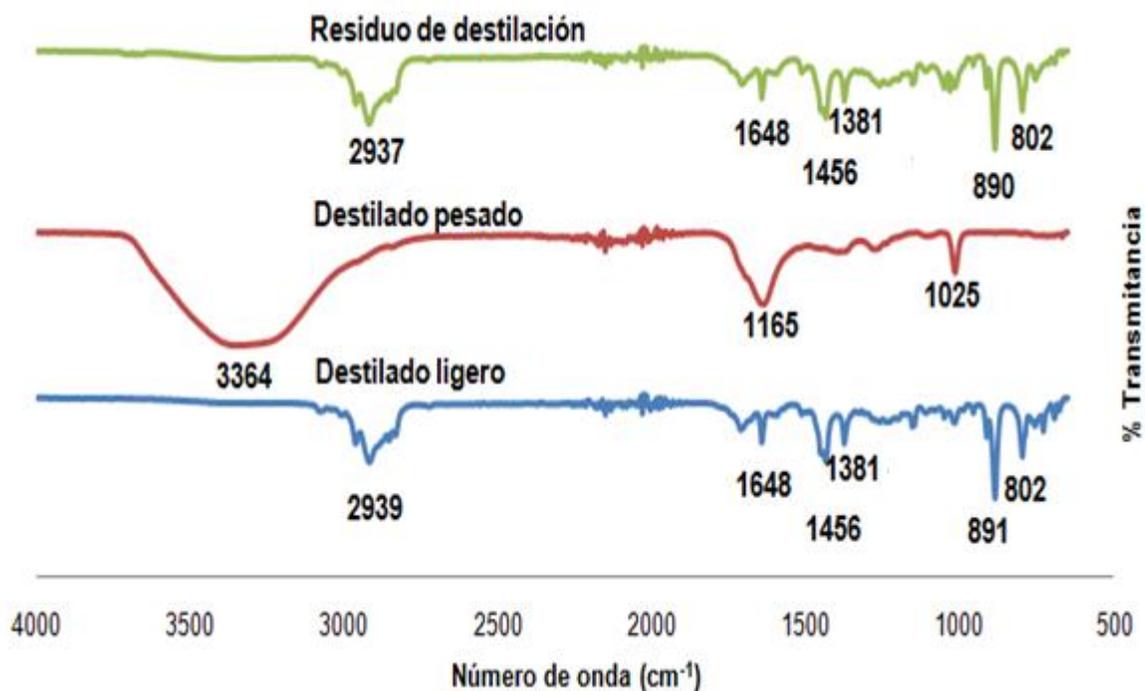


Figura 33. FTIR de destilado y residuo de destilación

Los grupos funcionales encontrados en el destilado ligero son la vibración de estiramiento del enlace C-H de 2850 a 3000 cm^{-1} característico de los alcanos, la vibración de estiramiento del enlace C-C dentro del anillo de los aromáticos de 1400-1600 cm^{-1} , la vibración de deformación del enlace C-H de 1350 a 1500 cm^{-1} perteneciente a los alcanos, la vibración de deformación de 650-1000 cm^{-1} del enlace =C-H de los alquenos y la vibración de deformación del enlace Ar-H de 700-900 cm^{-1} , de sustituyentes fuera del aromático.

En la **tabla 39** se muestran los grupos funcionales de la fase orgánica con su respectiva número de onda.

Tabla 38. Grupos funcionales presentes en el destilado ligero

Enlace	número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
C-H (estiramiento)	2850-3000 cm ⁻¹	alcanos
C=O (estiramiento)	1550-1750 cm ⁻¹	Cetonas, Aldehídos y Ácidos carboxílicos
C-C (estiramiento, anillo)	1400-1600 cm ⁻¹	aromáticos
C-H (deformación)	1350-1500 cm ⁻¹	alcanos
=C-H (deformación)	650-1000 cm ⁻¹	alquenos
Ar-H (deformación)	700-900 cm ⁻¹	sustitución fuera del aromático

Los principales grupos funcionales encontrados para el destilado pesado fueron: la vibración de estiramiento de O-H, en los picos de absorbancia entre 3200-3700 cm⁻¹, representativos de fenoles, alcoholes y agua, la vibración de estiramiento de C-O, entre 1000-1320 cm⁻¹, perteneciente a los alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres y éteres. En la **tabla 40** se muestran los grupos funcionales de la fase polar con su respectiva número de onda.

Tabla 39. Grupos funcionales presentes en el destilado pesado

Enlace	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
O-H (estiramiento)	3200-3700	Fenoles, alcoholes y agua
C-O (estiramiento)	1000-1320	Alcoholes, ácidos carboxílicos, ésteres y éteres

Los grupos funcionales encontrados en el residuo de destilación son: la vibración de estiramiento de C-H de 2850-3000 cm⁻¹ de los alcanos, la vibración de estiramiento de C=O de 1550-1750 cm⁻¹ que indican la presencia de las cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos, la vibración de estiramiento en el anillo del enlace

C-C de 1400-1600 cm^{-1} perteneciente a los aromáticos, la vibración de deformación del enlace C-H de 1350-1500 cm^{-1} perteneciente a los alcanos, la vibración de deformación del enlace =C-H de 650-1000 cm^{-1} perteneciente a los alquenos y la vibración de deformación del enlace Ar-H de 700-900 cm^{-1} perteneciente a los sustituyentes fuera del aromático.

En la **tabla 41** se muestran los grupos funcionales de la fase orgánica con su respectiva número de onda.

Tabla 40. Grupos funcionales presentes en el residuo de destilación

Enlace	número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
C-H (estiramiento)	2850-3000 cm^{-1}	alcanos
C=O (estiramiento)	1550-1750 cm^{-1}	Cetonas, Aldehídos y Ácidos carboxílicos
C-C (estiramiento, anillo)	1400-1600 cm^{-1}	aromáticos
C-H (deformación)	1350-1500 cm^{-1}	alcanos
=C-H (deformación)	650-1000 cm^{-1}	alquenos
Ar-H (deformación)	700-900 cm^{-1}	sustitución fuera del aromático

Al realizar la destilación se observa de manera general, en el FTIR, que se realizó una separación de compuestos oxigenados presentes en la fase orgánica los cuales se quedaron en el destilado pesado.

3.3.4 Mezclas de destilado con combustible fósil

Debido a que el destilado estaba compuesto de fracciones, se procedió a separar las dos fracciones presentes con la ayuda de una pipeta pasteur desechable. Las fracciones son mostradas en la **figura 34**.

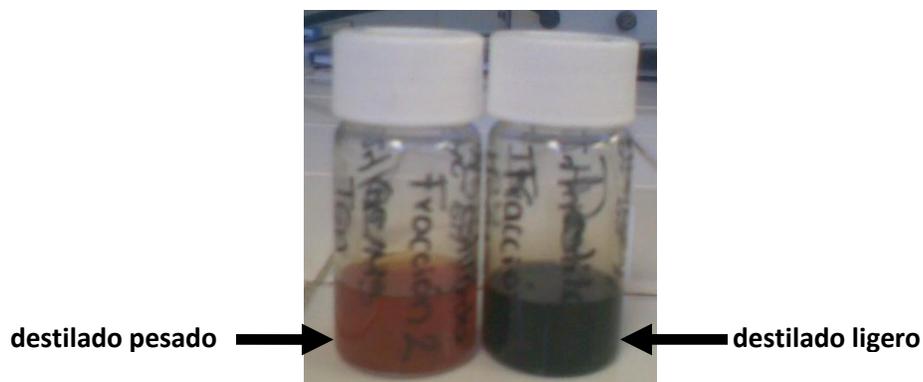


Figura 34. Fracciones presentes en el destilado del aceite pirolítico de cáscara de naranja (fase orgánica).

Ya teniendo separadas las fracciones, se mezclaron cada una con gasolina, al 10% y 15% en volumen de acuerdo a literatura, el mezclado fue cada 10 min durante 30 min de manera vigorosa sin utilizar otro disolvente. La mezcla de destilado pesado, se observó que no era miscible con la gasolina debido a la presencia de agua que había en ésta como se pudo corroborar con los análisis anteriores. Las mezclas se pueden observar en la **figura 35** y en la **figura 36** se puede ver que la mezcla de destilado ligero y destilado pesado en gasolina.



Figura 35. Mezclas de fracciones de destilado con gasolina



Figura 36. Mezcla de destilado pesado con gasolina

En contraste con la literatura, no fue necesario realizar más pasos, como fue en el caso del proyecto realizado por **Garcia-Perez y col., 2007**, ya que en estudios anteriores se obtuvo que el aceite pirolítico de cáscara de naranja (fase orgánica) tiene un comportamiento similar al de la gasolina, por lo que no se presentó gran problema en la miscibilidad del destilado ligero en la gasolina. De acuerdo a los estudios mostrados anteriormente del destilado pesado, es de esperarse que no sea miscible con el combustible fósil debido a que en su mayoría son compuestos oxigenados.

3.3.5 Análisis de mezclas

3.3.5.1 Análisis de termogravimetría (TGA)

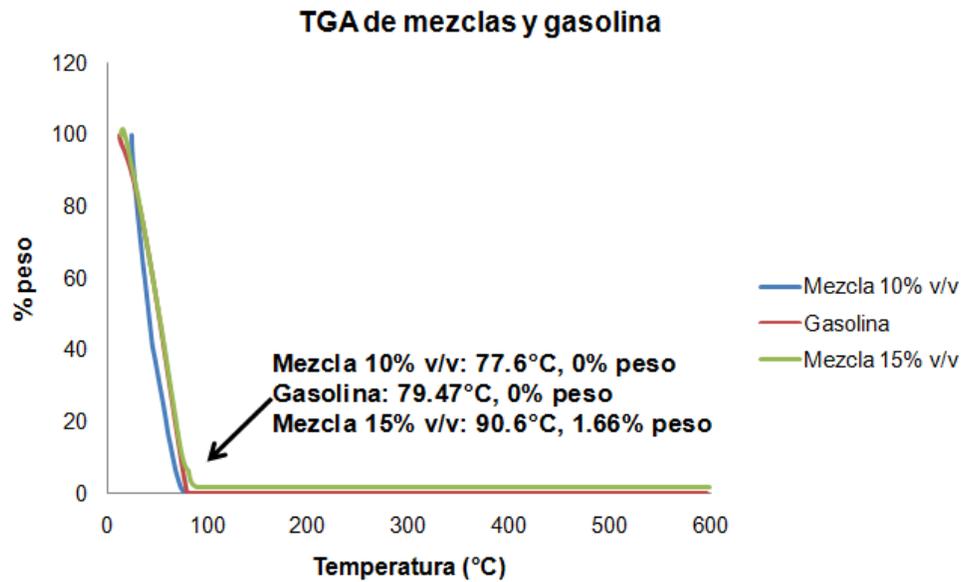


Figura 37. TGA de mezclas en gasolina al 10 y 15% v/v y gasolina

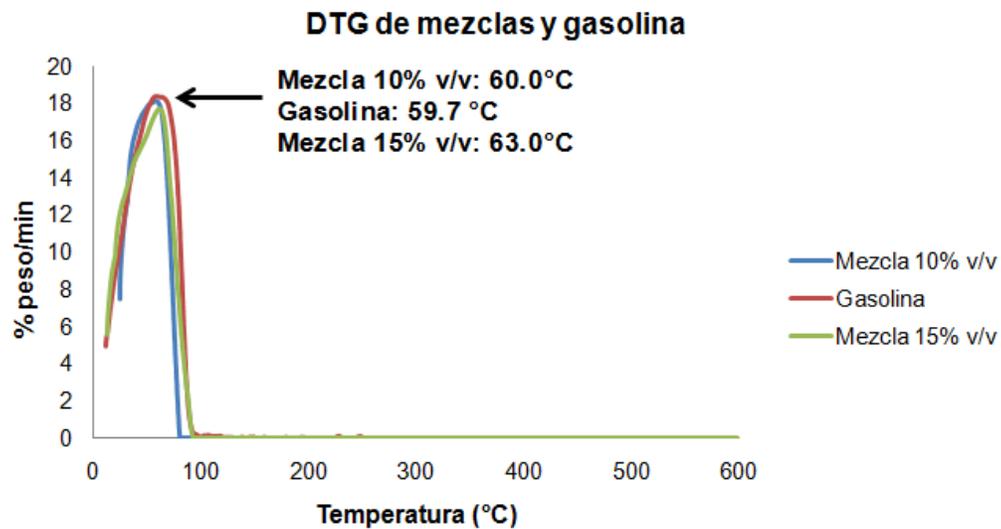


Figura 38. DTG de mezclas en gasolina al 10 y 15% v/v y gasolina

También las mezclas fueron sometidas al análisis termogravimétrico, en donde se puede observar que en la mezcla al 10 % v/v, aparece un grupo de compuestos, los cuales se terminaron de degradarse hasta la temperatura de 77.6°C, quedando 0% en peso de cenizas de la mezcla, con una temperatura máxima de pico de 60°C.

Para la mezcla al 15%, donde también al igual que la del 10% en volumen, se presenta un grupo de compuestos, él cual se descompone hasta una temperatura de 90.6°C, quedando el 1.66% en peso de cenizas de mezcla, con una temperatura máxima de pico 63°C, donde se puede observar que esta mezcla de 15% v/v.

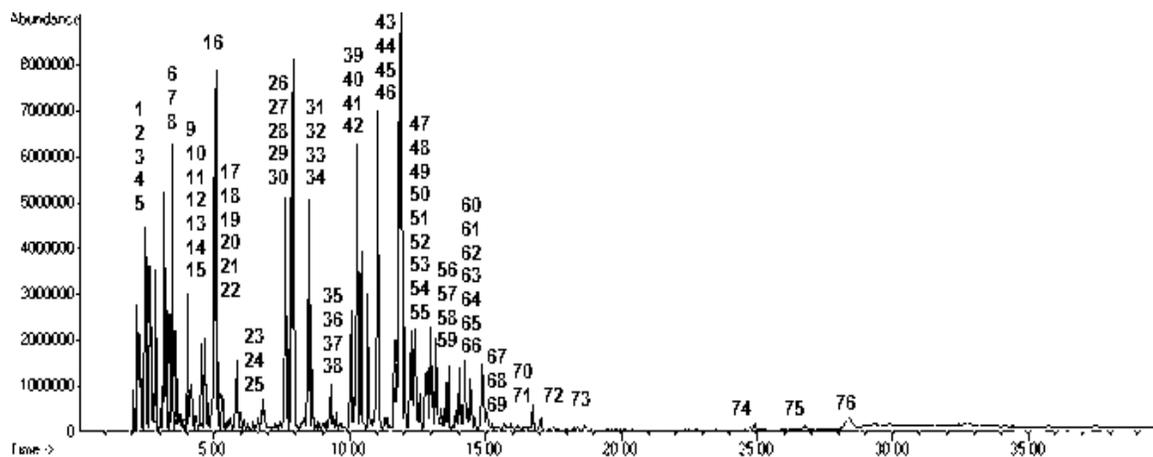
Se puede observar que al aumentar el volumen del destilado ligero en la mezcla con gasolina el porcentaje en peso de residuo se hace presente debido a que en el destilado ligero se encuentran compuestos más pesados que los que se encuentran en la gasolina, **tabla 43** se resume lo dicho anteriormente.

Tabla 41. Análisis termogravimétrico de mezclas al 10 y 15% v/v

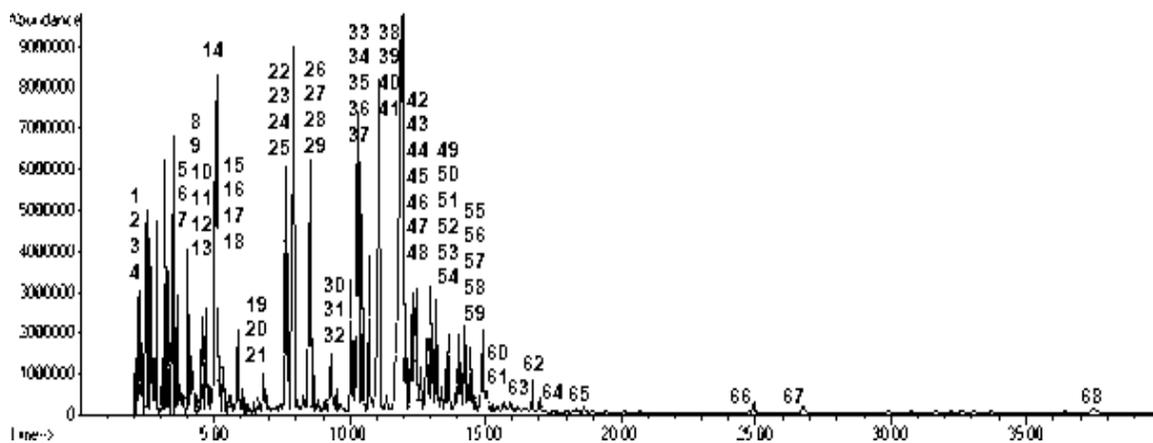
Mezcla	Ti (°C)	Tf (°C)	etapas	% peso	Tp (°C)
10% v/v	25.1	77.6	1	0	60.0
15% v/v	14.3	90.7	1	1.7	63.0
Gasolina	12.5	79.5	1	0	59.7

3.3.5.2 Análisis de Cromatografía de Gases acoplado a Espectrometría de Masas (GC/MS)

Las mezclas del destilado ligero se prepararon al 10 y 15% en volumen con gasolina, donde los resultados son mostrados en la **figura 39 a) y b)** y en la **tabla 44 y 45**.



a)



b)

Figura 39. Cromatogramas de mezclas del destilado ligero al a) 10% y b) 15% v/v

Tabla 42. Identificación de mezclas al 10% vol del destilado ligero en gasolina

Pico	Componente	% área	% de calidad
Monoaromáticos			
16	Toluene	7.83	91
29	Ethylbenzene	3.62	94
30	p-Xylene	7.10	97

32	p-Xylene	3.04	97
35	Benzene, (1-methylethyl)-	0.61	91
39	Benzene, propyl-	1.45	91
40	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	5.79	95
41	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	1.90	95
42	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	1.47	94
43	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	5.56	95
44	Benzene, (2-methylpropyl)-	0.13	90
45	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	1.50	90
48	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	1.48	94
50	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	1.07	95
52	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	0.63	95
53	Benzene, 2-ethyl-1,3-dimethyl-	0.59	94
55	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	1.42	96
57	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)	0.26	94
58	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	0.54	95
59	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	0.64	95
61	Benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl-	1.17	96
62	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	0.16	81
64	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	0.16	91
67	Benzene, pentamethyl-	0.20	81
	subtotal	48.32	
	Alcanos		
2	Butane, 2,2-dimethyl-	0.28	83
3	Pentane, 3-methyl-	1.04	90
4	Hexane	0.99	86
5	Cyclopentane, methyl-	1.24	90
6	Hexane, 3-methyl-	0.84	91
7	Heptane	0.75	86
9	Cyclohexane, methyl-	1.31	95
10	Hexane, 2,5-dimethyl-	0.30	91
11	Hexane, 2,4-dimethyl-	0.48	91
12	Cyclopentane, ethyl-	0.24	91
13	Pentane, 2,3,4-trimethyl-	1.03	90
14	Pentane, 2,3,3-trimethyl-	1.01	83
15	Hexane, 2,3-dimethyl-	0.37	90
17	Heptane, 3-methyl-	0.67	91
18	Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, cis-	0.38	91
19	Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-, cis-	0.20	95
20	Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-, trans-	0.23	94

21	Octane	0.93	80
22	Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, trans-	0.19	94
23	Bicyclo[3.1.0]hexane, 1,5-dimethyl	0.18	90
24	Heptane, 2,6-dimethyl-	0.22	87
25	Cyclohexane, 1,1,3-trimethyl-	0.18	81
26	trans-1,3-Diethylcyclopentane	0.09	87
27	Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-	0.12	94
28	Heptane, 2,3-dimethyl-	0.18	80
31	1-Ethyl-4-methylcyclohexane	0.17	93
33	Nonane	0.57	91
34	cis-1-Ethyl-3-methyl-cyclohexane	0.15	93
36	Cyclohexane, propyl-	0.18	81
37	Octane, 2,6-dimethyl-	0.29	94
38	Heptane, 3-ethyl-2-methyl-	0.10	81
47	Indane	1.21	93
51	Exo-tricyclo[5.2.1.0(2.6)]decane	0.16	98
	subtotal	16.28	
	Alquenos		
1	2-Butene, 2-methyl-	0.60	86
54	1-Phenyl-1-butene	0.16	96
	subtotal	0.76	
	Ácidos carboxílicos		
74	n-Hexadecanoic acid	0.10	93
75	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	0.11	96
	subtotal	0.21	
	Hidrocarburos policíclicos aromáticos		
49	Naphthalene, 1,2,3,5,8,8a-hexahydro-	0.92	80
56	4,7-Methano-1H-indene, octahydro-	1.29	99
60	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	0.94	91
63	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	0.74	96
65	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	0.13	96
66	Naphthalene	1.00	95
68	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,3-dimethyl-	0.20	89
69	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	0.15	96
70	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	0.12	95
71	Naphthalene, 2-methyl-	0.31	97
72	Naphthalene, 2-methyl-	0.21	95
73	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	0.12	98

	subtotal	6.13	
	Terpenos		
46	D-Limonene	10.05	97
	subtotal	10.05	
	Furanos		
8	Furan, 2,5-dimethyl-	0.07	93
	subtotal	0.07	
	Esteroles		
76	Stigmasterol, 22,23-dihydro-	0.64	97
	subtotal	0.64	
	Total	82.46	

Tabla 43. Identificación de mezclas al 15% vol del destilado ligero en gasolina

Pico	Componente	% área	% de calidad
	Monoaromáticos		
14	Toluene	7.47	91
24	Ethylbenzene	3.68	94
25	p-Xylene	6.86	97
27	o-Xylene	3.07	97
30	Benzene, (1-methylethyl)-	0.63	91
33	Benzene, propyl-	1.48	91
35	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	5.6	95
36	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	2.05	95
37	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	1.49	94
38	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	5.41	94
39	Benzene, (2-methylpropyl)-	0.13	90
40	Benzene, 1,3,5-trimethyl-	1.13	87
43	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	1.47	94
44	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	1.03	95
46	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	0.68	94
47	Benzene, 1-methyl-2-(1-methylethyl)-	0.57	95
49	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	1.44	96
51	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	0.33	94
52	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	0.54	95
53	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	0.63	95

55	Benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl-	1.18	95
56	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	0.16	81
58	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	0.18	90
	subtotal	47.21	
	Alcanos		
1	Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, cis-	0.6	86
2	Butane, 2,2-dimethyl-	0.28	83
3	Pentane, 3-methyl-	1.01	90
4	Hexane	0.93	86
5	Hexane, 3-methyl-	0.84	91
6	Heptane	0.76	86
8	Cyclohexane, methyl-	1.33	94
9	Hexane, 2,5-dimethyl-	0.31	87
10	Hexane, 2,4-dimethyl-	0.5	91
11	Cyclopentane, ethyl-	0.24	91
12	Pentane, 2,3,4-trimethyl-	1.06	90
13	Hexane, 2,3-dimethyl-	0.38	90
15	Heptane, 3-methyl-	0.65	90
16	Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, cis-	0.39	91
17	Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-, cis-	0.2	97
18	Cyclopentane, 1-ethyl-3-methyl-, trans-	0.25	91
19	Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, trans-	0.2	94
21	Heptane, 2,6-dimethyl-	0.24	87
22	Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-	0.13	94
23	Heptane, 2,3-dimethyl-	0.18	80
26	1-Ethyl-4-methylcyclohexane	0.24	93
28	Nonane	0.57	90
29	cis-1-Ethyl-3-methyl-cyclohexane	0.15	93
31	Cyclohexane, propyl-	0.18	81
32	Octane, 2,6-dimethyl-	0.34	94
42	Indane	1.11	93
	subtotal	13.07	
	Alquenos		
20	1,4-Pentadiene, 2,3,3-trimethyl-	0.18	87
34	1,5-Cyclooctadiene, 1,5-dimethyl-	0.13	89
48	1-Phenyl-1-butene	0.15	97
	subtotal	0.46	
	Ácidos carboxílicos		

66	n-Hexadecanoic acid	0.15	95
67	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-	0.16	98
	subtotal	0.31	
	Hidrocarburos policíclicos aromáticos		
45	4,7-Methano-1H-indene, octahydro-	0.16	95
50	4,7-Methano-1H-indene, octahydro-	1.28	99
54	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	0.94	93
57	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	0.75	96
59	Naphthalene	1.15	95
60	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,3-dimethyl-	0.19	89
61	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	0.16	96
62	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	0.14	93
63	Naphthalene, 1-methyl-	0.32	97
64	Naphthalene, 1-methyl-	0.25	97
65	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	0.15	98
	subtotal	5.49	
	Terpenos		
41	D-Limonene	12.24	96
68	Stigmastan-3,5-diene	0.09	96
	subtotal	12.33	
	Furanos		
7	Furan, 2,5-dimethyl-	0.11	87
	subtotal	0.11	
	Total	78.98	

En ambos porcentajes de mezclas se encontraron las familias de los monoaromáticos, alcanos, terpenos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, alquenos, ácidos carboxílicos y furanos. La familia más predominante en ambas mezclas son la familia de los monoaromáticos con un porcentaje de área de 48.32 y 47.21% respectivamente.

En la mezcla al 10 % en volumen aparece el compuesto stigmasterol, 22,23-dihydro- que pertenece a la familia de los esteroides con un porcentaje de área de

0.64%, y en la mezcla del 15% en volumen se presenta el stigmastan-3,5-diene perteneciente a la familia de los terpenos con un porcentaje de área de 0.09%, menor comparado con el encontrado para el destilado ligero de 0.98% de área. Ambos compuestos tienen estructuras similares pero los esteroides a parte tienen un grupo OH. Algunas plantas convierten los carbohidratos a una mezcla isomérica de hidrocarburos de fórmula molecular $(C_5H_8)_n$ llamados terpenos (Huber y col., 2006).

3.3.5.3 Análisis de Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FTIR)

También se procedió a analizar las mezclas del 10 y 15% v/v mediante FTIR, los resultados son mostrados en la **figura 40**.

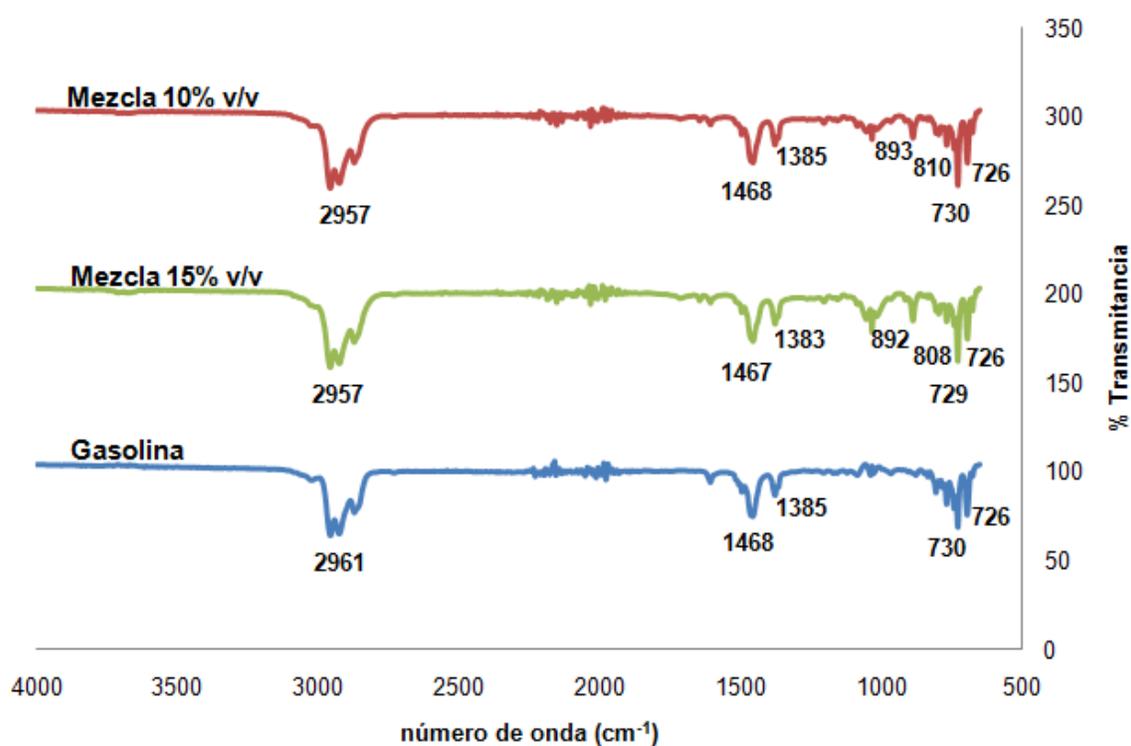


Figura 40. FTIR de mezcla al 10 y 15% v/v de destilado ligero y gasolina

En ambas figuras los principales grupos funcionales encontrados fueron: la vibración de estiramiento de C-H, de 2800-3000 cm^{-1} de los alcanos, de 1350-1500 cm^{-1} , que son picos característicos de deformación de los alcanos, la vibración de estiramiento de =C-H entre 650-1000 cm^{-1} , representativos de los alquenos y los picos de absorción entre 700-900 cm^{-1} , que representa la sustitución en los aromáticos.

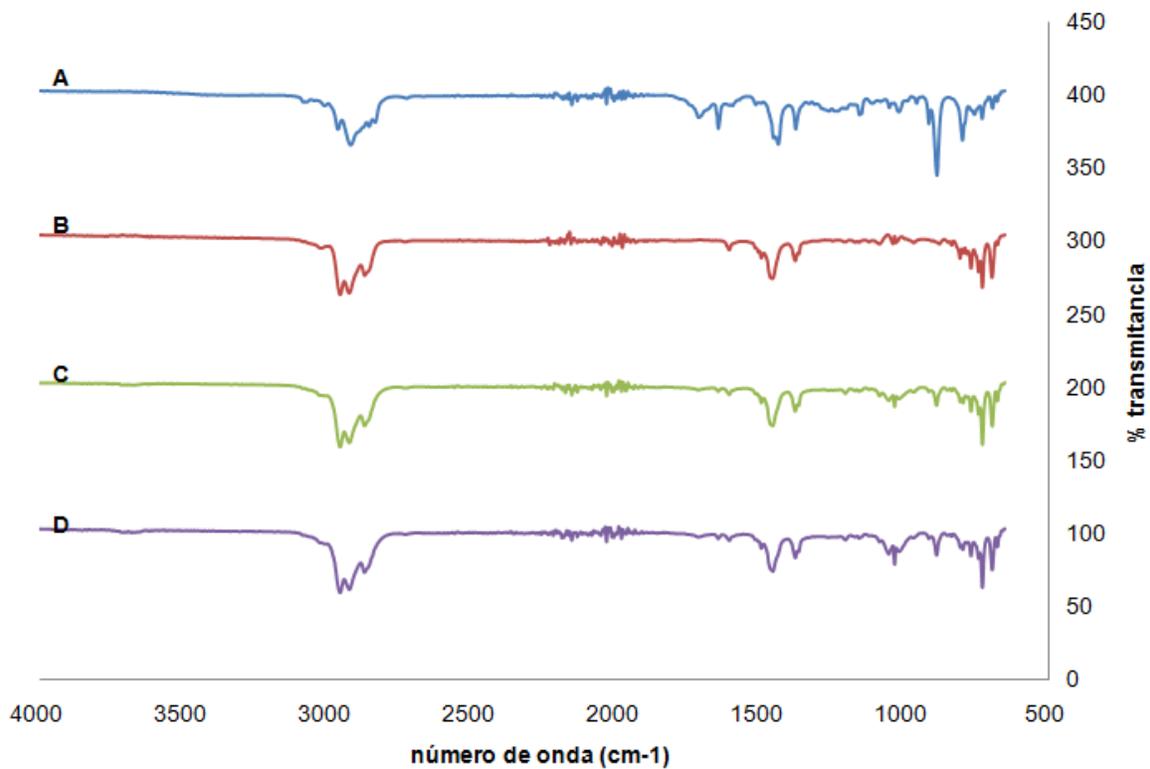
En la **tabla 46** se muestran los grupos funcionales de las mezclas con su respectiva número de onda.

Tabla 44. Grupo funcional presentes en las mezclas de 10 y 15% en volumen

Enlace	Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
C-H (estiramiento)	2800-3000	Alcanos
C-H (deformación)	1350-1500	Alcanos
=C-H (deformación)	650-1000	Alquenos
Ar-H (deformación)	700-900	Sustitución fuera del aromático

A diferencia de los análisis anteriores de FTIR para el destilado ligero no se encuentra la presencia de las cetonas, ácidos carboxílicos y aldehídos ya debido a la mezcla con gasolina.

Los análisis realizados mediante infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR) se resumen en la siguiente figura:



A, destilado ligero; B, gasolina; C, Mezcla 10% v/v; D, Mezcla 15% v/v

Figura 41. Comparación de FTIR

Tabla 45. Números de ondas presentes en el análisis infrarrojo

número de onda (cm ⁻¹)				enlace	Grupo funcional
Gasolina	Destilado ligero	Mezcla 10%v/v	Mezcla 15%v/v		
2964	2931	2964	2964	C-H (estiramiento)	alcanos
-	1647	-	-	C=O (estiramiento)	ketonas, aldehídos y ácidos carboxílicos
1469	1453	1469	1468	C-H (deformación)	alcanos
1385	1379	1385	1384	C-H (deformación)	alcanos
-	889	893	892	C-H (deformación)	alquenos
-	800	810	808	Ar-H (deformación)	sustitución fuera del

					aromático
730	-	730	730	Ar-H (deformación)	sustitución fuera del aromático
726	-	726	726	Ar-H (deformación)	sustitución fuera del aromático

Se puede observar que las posiciones e intensidades de las bandas se modifican debido a que al realizar la mezcla del destilado ligero en la gasolina, la concentración del destilado ligero cambia, afectando la intensidad de las bandas de absorción lo que trae como consecuencia el cambio de posición de la banda, al realizar las mezclas las bandas se recorrieron hacia la izquierda, a niveles energía mayores con respecto al destilado ligero.

Como por ejemplo la banda representativa del grupo funcional de cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos presente en el destilado ligero, disminuye su intensidad al mezclarlo con la gasolina ya que en esta no se encuentran presentes dichos grupos funcionales, el número de moléculas absorbiendo es menor cambiando su posición, lo mismo ocurre para los grupos funcionales de sustituyentes fuera de los aromáticos y alquenos presentes en el destilado ligero a números de onda de 889 y 800 respectivamente.

De manera contraria, los picos de los grupos funcionales de sustituyentes fuera de los aromáticos a número de onda 730 y 726 cm^{-1} que se encuentran presentes en la gasolina, aparecen en el espectro de infrarrojo para las mezclas ya que aumenta el número de moléculas que están absorbiendo en esa región.

Con respecto a las bandas representativas de los grupos funcionales de los alcanos en las mezclas se puede observar un solapamiento de bandas de absorción del destilado ligero y gasolina.

3.3.5.4 Propiedades del biocombustible

Con las muestras preparadas al 10 y 15% en volumen del destilado con la gasolina, se llevó a ser analizada y se obtuvo los siguientes resultados que se muestran en la **tabla 47**.

Tabla 46. Propiedades de mezclas de destilado en gasolina al 10 y 15% en volumen

Propiedad	Resultado	
	10% vol	15% vol
Poder Calorífico (MJ/Kg)	44.8	43.9
Flashpoint (K)	<263	<263
Viscosidad, 37.8°C (mm ² /s)	0.72	0.93
Azufre (% peso)	<0.010	<0.010
Densidad, 25°C (Kg/dm ³)	0.7531	0.7592
Humedad (%peso)	0.07	0.08
pH	5.5	5.0
Cenizas %peso	0	1.66

El poder calorífico no varió de una manera significativa debido a que con anterioridad en su mayoría, el contenido de agua y compuestos oxigenados fueron separados y posteriormente mezclados con gasolina.

La viscosidad de las mezclas comparada con la gasolina es ligeramente mayor debido a que en la fase orgánica hay la presencia de componentes de pesos moleculares mayores entre 500 y 1000 g/mol denominados oligómeros.

El pH es menor comparado con la gasolina debido a la solubilidad de algunos ácidos carboxílicos.

3.4 Balance económico

Se llevó a cabo el balance económico tomando en cuenta las siguientes actividades:

1. El costo por tonelada del traslado de la materia prima, dentro del área metropolitana.
2. Preparación de la materia prima y secado de la misma con aire atmosférico a 3200 ft/s, 3 horas-hombre.
3. Carga y montaje del reactor pirolítico, 2 horas-hombre.
4. Enfriamiento del limoneno de temperatura ambiente hasta -70°C .
5. Proceso de pirólisis de temperatura ambiente hasta 500°C , 4 horas-hombre/carga.
6. Energía utilizada por el extractor durante 5 horas
7. Desmontaje del reactor pirolítico, separación de fases y almacenamiento de los productos, 3 horas-hombre.

En la tabla siguiente se muestran los costos de la operación del proceso de pirólisis y separación de fases.

Tabla 47. Costos de operación del proceso de obtención de fase orgánica a escala banco

Operación	Potencia (watt)	tiempo (h)	Costo (pesos)/Kg
Secado	746	3	8.49
Enfriamiento	1403	3	15.97
Pirólisis	5760	4	87.44
Extracción	1119	5	21.23
		Total	133.14

De acuerdo a esta tabla, el costo para obtener 1ml de fase orgánica es de alrededor de 4.2 pesos.

3.5 CONCLUSIONES

Es conveniente realizar una separación de fases, para eliminar en mayor parte la presencia de polares, para que las propiedades que exhiba, sean mejoradas, con respecto a las propiedades del bioaceite sin separar y dichas propiedades se asemejen a las de un combustible fósil.

El porcentaje de destilado de la fase orgánica (45% volumen), fue menor al reportado en literatura (90% volumen), debido a que requiere temperaturas más elevadas.

Las temperaturas de vapor saturado del destilado al 45% volumen (95.8°C), se asemeja al 50% de destilado de la gasolina (92-95°C).

En el análisis de GC/MS para la fracción ligera se encontró las siguientes familias: terpenos, monoaromáticos, ácidos carboxílicos, alquenos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, furanos, alcanos, cetonas, polienos, ésteres y alcoholes.

En el análisis de GC/MS para la fracción pesada se encontró la presencia de: monoaromáticos, cetonas, esteroides, furanos, alcoholes, aldehídos, terpenos y ácidos carboxílicos.

En la fracción de residuo de destilación se encontró la presencia de las siguientes familias: terpenos, monoaromáticos, alcanos, ácidos carboxílicos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, alquenos, alcoholes, ésteres, cetonas, furanos, polienos y aldehídos.

En el destilado ligero y en el residuo de destilación se encontró la presencia del compuesto stigmastan-3,5-diene de la familia de los terpenos que es base del colesterol y hormonas, también encontrado en la fase orgánica del bioaceite de cáscara de naranja.

En cambio para el destilado pesado se encuentra la presencia de un esteroide, el stigmasterol, 22,23-dihidro- que tiene una estructura química semejante al colesterol.

Se destilaron dos fases y una de éstas no fue soluble en gasolina debido a la presencia de compuestos polares.

En análisis de FTIR, para el destilado ligero y residuo de destilación aparecen las bandas representativas de los alcanos a un número de onda de 3000-2850 cm^{-1} , y en el destilado pesado se encontró la banda característica de los grupos hidroxilo O-H pertenecientes a los fenoles, alcoholes y agua en un número de onda de 3600-3050 cm^{-1} .

En el comportamiento térmico para lo destilado y el residuo de destilación, sólo el destilado ligero no se degradó completamente debido a la presencia de compuestos pesados que son los responsables de los residuos carbonosos, con una temperatura máxima de 60°C y el destilado pesado presentó un mayor cambio de peso ya que corresponde a compuestos polares presentes en la fracción orgánica después de la separación.

Se realizaron mezclas al 10 y 15% en gasolina, donde se encontraron las siguientes familias: monoaromáticos, alcanos, terpenos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, alquenos, ácidos carboxílicos y furanos.

En la mezcla al 10 % en volumen aparece el compuesto stigmasterol, 22,23-dihydro- que pertenece a la familia de los esteroides con un porcentaje de área de 0.64%.

Al igual que en el destilado ligero, en el análisis FTIR para las mezclas al 10 y 15% v/v, la banda característica fue de lo alcanos, entre una número de onda de 3000-2850 cm⁻¹

Entre menor cantidad del destilado ligero en la mezcla, el comportamiento térmico tiende a 0% en peso.

La temperatura máxima para la mezcla 10 y 15% v/v fue de 60.0 y 63°C respectivamente.

Las propiedades de la gasolina (poder calorífico, viscosidad, densidad) no se vieron afectadas de manera significativa debido a las fracciones solubles del bioaceite.

El proceso al que fue sometido el bioaceite, nos permitió obtener sus mejores fracciones para su uso como biocombustible.

3.5 REFERENCIAS

Bachler Ch., Schober S. and Mittelbach M.; Simulated Distillation for Biofuel Analysis; *Energy Fuels*: (2009).

Bajpai D. and Tyagi V.; *Oleo. Sci* : 55, 487–502 (2006).

Balabin R., Syunyaev R., Karpov S.; Quantitative Measurement of Ethanol Distribution over Fractions of Ethanol-Gasoline Fuel; *Energy and Fuels*. 21, 2460-2465 (2007).

Balabin R., Syunyaev R. and Karpov S.; *Fuel* 86, 323 (2007).

Bruice P.; Organic Chemistry, *Prentice Hall*: 4da edición, 500-517, ISBN 0-13-140748-1 (2004).

Cadenas A. and Cabezudo S.; Biofuels as sustainable technologies: perspectives for less developed countries; *Technol Forecast Social Change*: 58:83-103 (1998).

Chiaramonti D., Bonini M., Fratini E., Tondi G., Gartner K., Bridgwater A. V., Grimm H. P., Soldaini I., Webster A. and Baglioni P.; *Biomass Energy*: 25, 101 (2003).

Chiaramonti D., Bonini M., Fratini E., Tondi G., Gartner K., Bridgwater A. V., Grimm H. P., Soldaini I., Webster A. and Baglioni P.; *Biomass Energy*: 25, 85 (2003).

Clarke L., Groves A. and Crawshaw E.; Introduction of Biofuels into Gasoline and Diesel; Proceedings of the 4th International Colloquium on Fuels, Tech Akad, Esslingen, Ostfildern, Germany (2003).

Cristi Y.; Biodiesel from microalgae; *Biotechnol. Adv.*: 25, 294–306 (2007).

Czernik S., Johnson D. K. and Black S.; *Biomass Bioenergy*: 7, 187-192 (1994).

Demibras A.; Biodiesel A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines: Editor Springer London, ISBN 978-1-84628-994-1, 111-119 (2008).

Domínguez A., Menéndez J., Inguanzo M., Bernad P. and Pis J.; Gas chromatographic-mass spectrometric study of the oil fractions produced by microwave-assisted pyrolysis of different sewage sludges; *Journal of Chromatography*: 1012, 193-206 (2003).

Elliott D., Beckman D., Bridwater A., Diebold J., Gevert S. and Solantausta Y.; *Energy and Fuels*: 5, 399 (1991).

Encinar J., Gonzalez J. and Rodriguez-Reinares A.; *Ind. Eng. Chem. Res.*: 44, 5491–5499 (2005).

French R. and Malone P.; *Fluid Phase Equilib*: 27, 228 (2005).

Garcia-Perez M.; Chaala A.; Pakdel H.; Kretschmer D.; Rodrigue D. and Roy C; *Energy Fuels* : 20, 786-795 (2006).

Garcia-Perez M., Adams T., Goodrum J., Geller D. and Das K.; Production and Fuel properties of pine chip bio-oil/biodiesel blends: *Energy and Fuels*, 21, 2363-2372 (2007).

He B., Thompson J., Routt D. and Van Gerpen J.; Moisture absorption in biodiesel and its petro-diesel blends; *Appl. Eng. Agric* : 23 (1), 71–76 (2007).

<http://www.biodieselcommunity.org/makingasmallbatch/> (accessed July 17, 2007).

Huber G., Iborra S., and Corma A.; Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering; *Chem. Rev.*: 106, 4044 – 4098 (2006).

Ikura M., Stanciulescu M. and Hogan E.; *Biomass Bioenergy*: 24, 221 (2003).

Información sobre Diesel #2 de <http://www.wearcheckiberica.es>, consultada en Enero de 2010.

Información sobre Diesel #2 de <http://www.engineeringtoolbox.com>, consultada en Enero de 2010.

Interagency Assessment of Oxygenated Fuels; Committee on Environment and Natural Resources, National Science and Technology Council, Office of Science and Technology Policy, Executive Office of the President of the United States: Washington, DC, (1997).

Karonis D., Lois E., Stournas S. and Zannikos F.; *Energy Fuels*: 12, 230–238 (1998).

Karonis D., Lois E., Zannikos F., Alexandridis A. and Sarimveis H.; *Energy Fuels*: 17, 1259–1265 (2003).

Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge, Dieselmotoren, Anforderungen and Prüfverfahren; Deutsche Fassung EN 590:2009.

Krop H., van Velzen M., Parsons J. and Govers H.; *Am. Oil Chem. Soc.*: 74, 309–315 (1997).

Luque R., Herrero-Davila L., Campelo J., Clark J., Hidalgo J., Luna D., Marinas J. and Romero A.; *Energy Environ. Sci.* 1, 542–564 (2008).

Miranda R., Bustos D., Sosa C., Gutiérrez M., Rodríguez M.; Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*: 86, 245-251 (2009).

Mittelbach M. and Remschmiedt C; Biodiesel: The Comprehensive Handbook; Boersedruck GmbH: Vienna, (2004).

Pemex. Página consultada el 14 de mayo de 2010, Vínculo: <http://www.pemex.com/files/content/pemex%20magna.pdf>

Pischinger G.M., Falcon A.M., Siekmann R.W., Fernandes F.R.; Methyl esters of plant oils as diesel fuels, either straight or in blends. Vegetable Oil Fuels, ASAE Publication 4-82, *American Society of Agricultural Engineers*, St. Joseph, MI (1982).

Puppan D.; Environmental evaluation of biofuels; *Periodica Polytechnica Ser Soc Man Sci* 10:95–116 (2002).

Ramos M., Fernandez C., Casas A., Rodriguez, L. and Perez A.; *Bioresour. Technol.*: 100, 261–8 (2009).

Ribeiro N., Quintella C., da Rocha G., Teixeira L., Guarieiro L., Rangel M., Veloso M., Rezende M., da Cruz R., de Oliveira A., Torres E., de Andrade J.; The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review. *Energy Fuels* : 21 (4), 2433–2445 (2007).

Sarma A., Konwer D. and Bordoloi P.; *Energy Fuels*: 19, 656–657 (2005).

Scholze B. and Meier D. J.; *Anal. Appl. Pyrolysis*: 60, 41-54 (2001).

Semenov V.; *Chem. Technol. Fuels Oils* : 39, 192–196 (2003). **Sjogren M.**, Li H., Rannug U. and Westerholm R.; *Fuel* : 74, 983–9 (1995).

Smith B., Ott L. and Bruno T.; *Environ. Sci. Technol.* :42, 7682–7689 (2008).

Smith Ott L., and Bruno T.; Composition-explicit distillation curves of commercial biodiesel fuels: comparison of petroleum derived fuel with B20 and B100; *Ind. Eng. Chem. Res.*: 47, 5832–5840 (2008).

Starkey L. and Bruno T.; Variability of Biodiesel Fuel and Comparison to Petroleum-Derived Diesel Fuel: Application of a Composition and Enthalpy Explicit Distillation Curve Method; *Energy & Fuels*: 22, 2861–2868 (2008).

Xunta de Galicia de [http www.xunta.es/conselle/xi/proteccivil/riscos/ GASOLINA.pdf](http://www.xunta.es/conselle/xi/proteccivil/riscos/GASOLINA.pdf), consultada en Enero 2010.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

N. Hernández Olvera, R. Miranda-Guardiola*

Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias Químicas.

1. Las condiciones de estudio, a las cuales se obtuvo un máximo en el rendimiento del aceite pirolítico (50.5% peso), fue a $T = 700^{\circ}\text{C}$, $t = 4\text{h}$ y Flujo He = 100 ml/min.
2. De acuerdo al diseño de experimentos, las condiciones de estudio, a las cuales se obtuvo un máximo en el rendimiento de la fase orgánica (8.09 %peso), fue a $T = 500^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{h}$ y Flujo He = 200 ml/min.
3. En la fase orgánica, la familia predominante en el estudio, fueron los terpenos.
4. Los productos valiosos como el fenol puede aislarse ya que es precursor para la fabricación de resinas de intercambio iónico útiles en el tratamiento de aguas, otro compuesto que también puede ser aislado del bioaceite es el stigmastan perteneciente a la familia de los terpenos ya que es base del colesterol y hormonas y puede ser utilizado en el área farmacéutica.
5. El comportamiento térmico de la fase orgánica es similar al de la gasolina, con temperaturas máximas de pico de 62.72°C para la fase orgánica y 65.56°C para la gasolina.

6. Realizar un filtrado de la fase orgánica para extraer la nata formada durante el almacenamiento ya que se observó la eliminación de compuestos pesados.
7. El rendimiento de la destilación fue de 45% v/v, donde 10% v/v pertenece a la fracción pesada y 35% v/v pertenece a la fracción ligera.
8. Al realizar la destilación de la fase orgánica se eliminaron compuestos pesados
9. Las mezclas presentaron compuestos más ligeros, en comparación con el destilado y mejoró las propiedades de poder calorífico, flashpoint, contenido de azufre y humedad, comparadas con la fase orgánica.
10. Al mezclar la fracción destilada con el combustible fósil (gasolina), el pH se reduce debido a la solubilidad de los ácidos carboxílicos, por lo que se recomienda extraerlo con una solución acuosa de bicarbonato de sodio (5% masa), en una relación de 3:1 solución de bicarbonato/destilado ligero en gasolina, dicha solución es agitada de manera de torbellino por 30 segundos y dejar reposar durante 2 horas. La mezcla de destilado ligero en gasolina se decanta. La solución de bicarbonato de sodio se extrae con ácidos orgánicos fuertes, de esta manera el pH de las mezclas aumentará.

4.1 Trabajo futuro

A continuación se presentan algunos trabajos referentes a los biocombustibles, en los cuales se muestran los procedimientos que se pueden realizar para llevar a cabo su aplicación.

Lebedevas y Vaicekauskas 2006 Investigaron las propiedades físicas y químicas de biodiesel a partir de residuos grasos de animales y vegetales y sus mezclas, para determinar sus características de motor, la composición óptima de mezclas de biocombustibles y también realizaron un análisis comparativo de las emisiones de componentes dañinos en la combustión.

Los parámetros de calidad fueron de acuerdo a los requerimientos de European standard EN 14214 (Automotive Fuels-Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Diesel Engines- Requirements and Test Methods).

Kegl and Hribernik 2006 tratan acerca de las características de inyección con diferentes combustibles a temperaturas de combustible. Los combustibles considerados son el biodiesel de aceite de colza y algunas mezclas con diesel.

Las influencias de los combustibles y las temperaturas son investigadas experimentalmente en un sistema M de inyección de diesel de un mecanismo controlado. Se enfocó primeramente en las características de inyección, especialmente en el abastecimiento de combustible, tasa media de inyección, presión media de inyección, sincronización de inyección, retardo de inyección y duración de inyección las cuales son las influencias más importantes en las características del motor. De acuerdo a la caída de presión a través del filtro del combustible, se determina la temperatura mínima del combustible para la operación segura del motor.

4.2 REFERENCIAS

Lebedevas S. and Vaicekauskas A.; Use of waste fats of animals and vegetables origin for the production of biodiesels fuels: quality, motor properties, and emissions of harmful components; *Energy and Fuels*: 20, 2274-2280 (2006)

Kegl B. and Hribernik A.; Experimental analysis of injection characteristics using biodiesel fuel; *Energy Fuels*: 20 (5), 2239–2248 (2006)