



UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR
DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES
COORDINACIÓN DE INGENIERÍA QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE HAP EN PRODUCTOS DE PIRÓLISIS RÁPIDA EN LECHO
FLUIDIZADO DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO.**

Por:

Andrea Cristina Bethencourt Perdomo

Paola Antonieta Camacaro Gil

PROYECTO DE GRADO

Presentado ante la Ilustre Universidad Simón Bolívar

como requisito parcial para optar al título de

Ingeniero Química

Sartenejas, junio de 2019



UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR
DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES
COORDINACIÓN DE INGENIERÍA QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE HAP EN PRODUCTOS DE PIRÓLISIS RÁPIDA EN LECHO
FLUIDIZADO DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO.**

Por:

Andrea Cristina Bethencourt Perdomo

Paola Antonieta Camacaro Gil

Realizado con la asesoría de:

Prof. Jean Carlos González

PROYECTO DE GRADO

Presentado ante la Ilustre Universidad Simón Bolívar

como requisito parcial para optar al título de

Ingeniero Químico

Sartenejas, junio de 2019



UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR
VICERRECTORADO ACADÉMICO
DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES
Coordinación de Ingeniería Química

ACTA DE EVALUACION DE PROYECTO DE GRADO

Código de la asignatura: EP3203

Fecha: 18-06-2019

Nombre del estudiante: Andrea Cristina

Carnet: 13-10148

Bethencourt Perdomo

Título del proyecto: Evaluación de HAP en productos de pirólisis rápida en lecho fluidizado de material lignocelulósico

Tutor: Prof. Jean Carlos González

Jurados: Profesores Alejandro Requena y Daysi Rojas.

APROBADO

REPROBADO

Observaciones:

El jurado examinador, **por unanimidad**, considera el proyecto de grado merecedor de la mención especial SOBRESALIENTE:

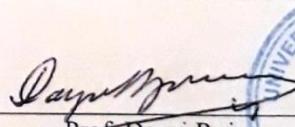
SI NO

En caso afirmativo, justifique su decisión en estricto cumplimiento del documento "Criterios para otorgar la mención especial en proyectos de grado y pasantías largas e intermedias" (ver al dorso):

El trabajo constituye un aporte en el área de estudio con resultados publicados, demostrando dominio del tema con base a una adecuada revisión bibliográfica y metodología experimental acorde con los objetivos planteados.



Prof. Alejandro Requena
Jurado (Presidente)
C.I. 5.221.871



Prof. Daysi Rojas
Jurado
C.I. 3.810.758



Prof. Jean Carlos González
Tutor Académico
C.I. 15.132.287

Prof. Nombres y Apellidos
Co-Tutor
C.I.

Prof. Nombres y Apellidos
Jurado
C.I.

Nota: Colocar los sellos de los respectivos Departamentos Académicos. Para jurados externos usar el sello de la Coordinación Docente. Este documento debe entregarse sin enmiendas.



UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR
VICERRECTORADO ACADÉMICO
DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES
Coordinación de Ingeniería Química

ACTA DE EVALUACION DE PROYECTO DE GRADO

Código de la asignatura: EP3203

Fecha: 18-06-2019

Nombre del estudiante: Paola Antonieta

Carnet: 13-10206

Camacaro Gil

Título del proyecto: Evaluación de HAP en productos de pirólisis rápida en lecho fluidizado de material lignocelulósico

Tutor: Prof. Jean Carlos González

Jurados: Profesores Alejandro Requena y Daysi Rojas.

APROBADO

REPROBADO

Observaciones:

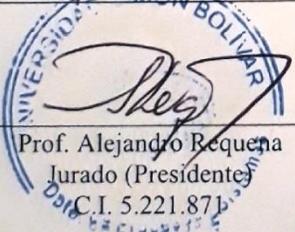
El jurado examinador, **por unanimidad**, considera el proyecto de grado merecedor de la mención especial SOBRESALIENTE:

SI

NO

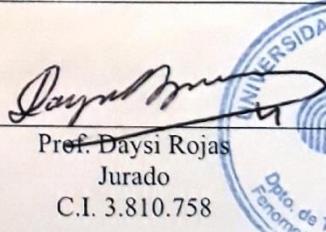
En caso afirmativo, justifique su decisión en estricto cumplimiento del documento "Criterios para otorgar la mención especial en proyectos de grado y pasantías largas e intermedias" (ver al dorso):

El trabajo constituye un aporte en el área de estudio con resultados publicables. Ademas de presentar dominio del tema con base a una adecuada revisión bibliográfica y metodología experimental acorde con los objetivos planteados.



Prof. Alejandro Requena
Jurado (Presidente)

C.I. 5.221.871



Prof. Daysi Rojas
Jurado
C.I. 3.810.758



Prof. Jean Carlos González
Tutor Académico
C.I. 15.152.287

Prof. Nombres y Apellidos

Co-Tutor

C.I

Prof. Nombres y Apellidos

Jurado

C.I

Nota: Colocar los sellos de los respectivos Departamentos Académicos. Para jurados externos usar el sello de la Coordinación Docente. Este documento debe entregarse sin enmiendas.



UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR
VICERRECTORADO ACADÉMICO
DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES
Coordinación de Ingeniería Química

ACTA DE EVALUACION DEL INFORME DE PROYECTO DE GRADO

Código de la asignatura: EP3203

Fecha: 14-06-2019

Nombre del estudiante: Andrea Cristina
Bethencourt Perdomo

Carnet: 13-10148

Título del proyecto: Evaluación de HAP en productos de pirólisis rápida en lecho fluidizado de
material lignocelulósico

Tutor: Prof. Jean Carlos González

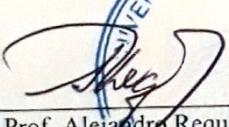
Jurados: Profesores Alejandro Requena y Daysi Rojas.

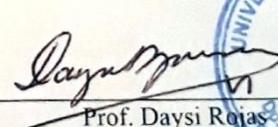
Nosotros, miembros del Jurado designado por la Coordinación Docente de Ingeniería Química, en la fecha indicada para la evaluación del Proyecto en cuestión, hemos evaluado el contenido del mismo y hacemos constar nuestra decisión de **aceptar el documento para su presentación en acto público**. Se convoca al estudiante, Andrea Cristina Bethencourt Perdomo, a la presentación pública del Proyecto “Evaluación de HAP en productos de pirólisis rápida en lecho fluidizado de material lignocelulósico” en el edificio “Ciclo Básico 1” sala “Multimedia”.

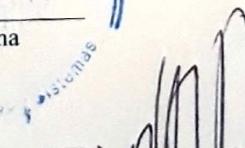
Fecha: 18/06/2019

Hora: 10:00 am

Lugar: Sede de Sartenejas


Prof. Alejandro Requena
Jurado (Presidente)
C.I. 5.221.871


Prof. Daysi Rojas
Jurado
C.I. 13.810.758


Prof. Jean Carlos González
Tutor Académico
C.I. 15.132.287

Prof.
Co-Tutor
C.I.

Prof.
Jurado
C.I.

Nota: Colocar los sellos de los respectivos Departamentos Académicos. Para jurados externos usar el sello de la
Coordinación Docente. Este documento debe entregarse en original y sin enmiendas.



UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR
VICERRECTORADO ACADÉMICO
DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES
Coordinación de Ingeniería Química

ACTA DE EVALUACION DEL INFORME DE PROYECTO DE GRADO

Código de la asignatura: EP3203

Fecha: 14-06-2019

Nombre del estudiante: Paola Antonieta

Carnet: 13-10206

Camacaro Gil

Título del proyecto: Evaluación de HAP en productos de pirólisis rápida en lecho fluidizado de material lignocelulósico

Tutor: Prof. Jean Carlos González

Jurados: Profesores Alejandro Requena y Daysi Rojas.

Nosotros, miembros del Jurado designado por la Coordinación Docente de Ingeniería Química, en la fecha indicada para la evaluación del Proyecto en cuestión, hemos evaluado el contenido del mismo y hacemos constar nuestra decisión de **aceptar el documento para su presentación en acto público**. Se convoca al estudiante, Paola Antonieta Camacaro Gil, a la presentación pública del Proyecto “Evaluación de HAP en productos de pirólisis rápida en lecho fluidizado de material lignocelulósico” en el edificio “Ciclo Básico 1” sala “Multimedia”.

Fecha: 18/06/2019

Hora: 10:00 am

Lugar: Sede de Sartenejas

Prof. Alejandro Requena
Jurado (Presidente)
C.I. 5.221.871

Prof. Daysi Rojas
Jurado
C.I. 3.810.758

Prof. Jean Carlos González
Tutor Académico
C.I. 15.132.287

Prof.
Co-Tutor
C.I.

Prof.
Jurado
C.I.

Nota: Colocar los sellos de los respectivos Departamentos Académicos. Para jurados externos usar el sello de la Coordinación Docente. Este documento debe entregarse en original y sin enmiendas.



**UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR
DECANATO DE ESTUDIOS PROFESIONALES
COORDINACIÓN DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**EVALUACIÓN DE HAP EN PRODUCTOS DE PIRÓLISIS RÁPIDA EN LECHO
FLUIDIZADO DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO.**

PROYECTO DE GRADO

Presentado por: Andrea Cristina Bethencourt Perdomo, Carnet: 13-10148

Paola Antonieta Camacaro, Carnet: 13-10206

Realizado con la tutoría del profesor Jean Carlos González

RESUMEN

En este trabajo se estudia el efecto de las condiciones operacionales del proceso de pirolisis rápida de residuos de cáscara de coco sobre los rendimientos de productos y contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) obtenidos en las fracciones condensables. Para ello, se realizó a escala de laboratorio un sistema de pirolisis por cargas capaz de lograr condiciones de fluidización para un lecho con una granulometría menor a 0,50 mm. Se evaluaron los efectos del cambio de la granulometría del lecho P (0,18-0,40) mm y G (0,40–0,50) mm, el contenido de oxígeno del gas de arrastre (0 y 5%) y la temperatura de pirolisis (500 y 600 °C) en un diseño factorial 2³. Se obtuvo que el aumento de la granulometría, de la temperatura y del factor de oxígeno causó una disminución en los rendimientos de biocarbón, que oscilaron entre 12 y 25%, con poderes caloríficos superiores entre 23000 y 28000 kJ/kg comparables con biocarbones similares. Por su parte, un contenido de oxígeno de 5% en el gas de arrastre, generó una disminución de los gases condensables, cuyos rendimientos estaban comprendidos entre un 8 y 18%. En cuanto a las variaciones de los HAP, un factor de oxígeno de 5% y granulometría de (0,18 - 0,40) mm, en general, promovieron las mayores concentraciones de éstos y el aumento de la temperatura de 500 a 600 °C disminuyó la concentración de los HAP de dos y cuatro anillos y aumentó la de tres anillos. Estas concentraciones oscilaron entre 18 y 140ppm.

Palabras clave: HAP, pirolisis rápida, cáscara de coco, lecho fluidizado, bioaceite.

DEDICATORIA

*A mi padre, Oscar Bethencourt
quien fue, es y será siempre
mi mayor motivación
y ejemplo a seguir
TE AMO GRANDE*

Andrea Cristina Bethencourt

*A mis motores de vida, mi familia
quienes me inspiran cada día
¡Gracias por tanto!
Los amo infinito,*

Paola Camacaro Gil

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecemos a Dios por siempre guiarnos y darnos fuerza, por ayudarnos a levantar cada vez que caímos, por darnos el temple necesario para la satisfactoria culminación de este proyecto, por darnos una familia hermosa que nos apoya en cada uno de nuestros logros y fallas, quienes nos hicieron las personas que somos, nos inculcaron los valores que hoy rigen nuestras vidas.

Agradecemos por cada experiencia vivida, por cada aventura, por cada tropiezo, por cada aprendizaje y por todas las lágrimas y risas, por ponernos a las personas indicadas en nuestros caminos, regalarnos al mejor técnico de laboratorio que gracias a su calidad humana se convirtió en un amigo, un padre y un consejero, Diego Alizo Osuna "El negrito ojos claros", somos muy afortunadas de tenerte en nuestro camino.

Al profesor Jean González por su apoyo y guía durante el desarrollo de este proyecto, por ayudarnos a solventar los inconvenientes que se iban presentando, por todo los conocimientos aportados y por hacer lo posible en seguir formando profesionales.

Agradecemos a Gilberto "El Tigre" Gedler, a Javier "Javi" Barres, a Vincent y a Ignacio Bucema por su buena disposición, sus valiosos aportes e ideas, y todos aquellos que formaron parte de este proyecto. Agradecemos a nuestros amigos y compañeros por apoyarnos, motivarnos, incentivarlos y alegrarnos cada vez que los necesitábamos.

Agradecemos a la vida por tenernos la una a la otra, por hacernos amigas, compañeras y sobre todo un gran equipo ¡Vamos por más!

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN	vii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	5
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	5
1.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP): Definición, estructura y propiedades	5
1.1. HAP como contaminantes	8
1.1.1. Los HAP en el aire	9
1.1.2. Los HAP en el agua y suelos	9
1.1.3. Los HAP en los seres vivos	9
1.2. Exposición, toxicidad de los HAP y sus efectos sobre la salud.....	10
1.2.1. Exposición	10
1.2.2. Toxicidad de los HAP y sus efectos sobre la salud.....	12
1.3. Formación y fuentes de los HAP	13
1.3.1. Formación de los HAP	13
1.3.2. Fuentes de los HAP	14
1.3.2.1. Fuentes naturales	15
1.3.2.2. Fuentes antropogénicas.....	15
1.4. Los HAP como subproducto de los procesos de pirólisis	16
1.4.1. Pirólisis	16
1.4.1.1. Productos de la pirólisis.....	17
Sólidos (Biocarbón)	18
Gases no condensables.....	19
Gases condensables (Bioaceite).....	20
1.4.1.2. Efecto de las condiciones operacionales del proceso de pirólisis sobre la concentración de HAP	23
Temperatura.....	23

Velocidad de Calentamiento.....	25
Tamaño de partículas	26
Tiempo de Residencia	28
Factor de Oxígeno.....	30
Biomasa.....	31
1.4.1.3. Tecnologías disponibles para el proceso de pirólisis rápida	33
Reactores de lecho fluidizado.....	34
Generalidades del lecho fluidizado	34
Regímenes de fluidización	35
Fundamentos hidrodinámicos.....	37
CAPÍTULO II.....	39
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	39
2.1. Fase I. Pretratamiento de la muestra	40
2.1.1. Ajuste granulométrico	40
2.1.2. Diámetro de la cáscara de coco.....	40
2.1.2.1. Descripción del equipo empleado para determinar el diámetro de la partícula	40
2.1.2.2. Procedimiento realizado para determinar el diámetro de la partícula	40
2.1.3. Ensayos de caracterización de la materia prima	41
2.1.3.1. Análisis próximo	41
2.1.3.2. Poder calorífico superior.....	42
2.1.3.3. Análisis termogravimétrico.....	42
2.1.3.4. Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier	42
2.2. Fase II. Montaje Experimental para la pirólisis	43
2.2.1. Hidrodinámica de la biomasa.....	43
2.2.1.1. Obtención de la velocidad mínima de fluidización	43
Descripción del montaje experimental para medir la caída de presión del lecho.....	43
Procedimiento para medir la caída de presión.....	45
2.2.2. Determinación de la rampa de calentamiento del horno	45
2.2.2.1. Descripción del montaje experimental para obtener la rampa de calentamiento del horno	45
2.2.2.2. Procedimiento para obtener la rampa de calentamiento en el reactor	46

2.2.3. Variables operacionales de la Fase II	46
2.2.4. Pirólisis rápida en lecho fluidizado	47
2.2.4.1. Descripción del Montaje Experimental para la pirólisis en lecho fluidizado.	47
2.2.4.2. Procedimiento de pirólisis rápida en lecho fluidizado.	48
2.3. Fase III. Caracterización de los productos de pirólisis.....	49
2.3.1. Acondicionamiento de los productos de pirólisis	49
2.3.1.1. Descripción del montaje experimental	49
2.3.1.2. Procedimiento	49
2.3.2. Análisis de las muestras.....	50
2.3.2.1. Cromatografía	50
Cromatografía de gases con detectores ionización de llama	50
CAPÍTULO IV	53
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	53
3.1. FASE I. Caracterización de la biomasa.....	53
3.1.1. Análisis próximo y poder calorífico	53
3.1.2. Análisis termogravimétrico de la cáscara de coco	55
3.1.3. Análisis de espectroscopia de infrarrojo para la cáscara de coco	57
3.2. FASE II. Obtención de parámetros operacionales para el proceso de pirolisis rápida en lecho fluidizado.....	58
3.2.1. Hidrodinámica de la biomasa.....	59
3.2.2. Rampa de calentamiento del horno	61
3.3. FASE III. Caracterización de los productos de pirólisis	62
3.3.1. Análisis próximo y poder calorífico del biocarbón.....	62
3.3.1.1. Análisis de espectroscopia de infrarrojo del biocarbón	66
3.3.1.2. Rendimientos de los productos de pirólisis	68
3.3.2.1. Análisis de espectroscopia de infrarrojo del bioaceite	71
3.3.2.2. Caracterización de los HAP por cromatografía de gases con detector de ionización de llama para el bioaceite.....	75
CONCLUSIONES	81
RECOMENDACIONES	83
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

APÉNDICE A.....	91
APÉNDICE B. Datos para los cálculos	92
APÉNDICE C. Modelo de cálculo	93
APÉNDICE D. Estudio de los HAP mediante GC-FID	95
APÉNDICE E. Evaluación de las variables estudiadas mediante el programa estadístico Minitab	97

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Propiedades físicas y químicas de los HAP (García, 2005)	8
Tabla 1.2. Contenidos máximos de HAP en alimentos (Sierra, 2014)	11
Tabla 1.3. Clasificación de los HAP en función de su poder cancerígeno (García, 2005).	12
Tabla 1.4. Tipos de pirólisis y su distribución en productos (Montoya <i>et al.</i> , 2014).	17
Tabla 1.5. Composición del bioaceite (Ledesma, 2017).	21
Tabla 1.6. Características del bioaceite (Ledesma, 2017).....	22
Tabla 1.7. Ruta de la formación de HAP (Basu, 2006)	24
Tabla 1.8. Concentraciones de HAP producidos en pirólisis rápida por los constituyentes de la biomasa (Zhou <i>et al.</i> , 2014).....	33
Tabla 2.1. Variables involucradas en el proceso de pirólisis rápida en lecho fluidizado.....	47
Tabla 2.2. Analitos presentes en los patrones empleados en CG-FID.....	51
Tabla 3.1. Análisis próximo y poder calorífico de la cáscara de coco.....	54
Tabla 3.2. Grupos funcionales FTIR de la cáscara de coco (Chun <i>et al.</i> , 2013).	58
Tabla 3.3. Hidrodinámica de la cáscara de coco	60
Tabla 3.4 Análisis próximo y poder calorífico de la cáscara de coco y los productos sólidos.	62
Tabla 3.5. Grupos funcionales FTIR del biocarbón (Keiluweit <i>et al.</i> , 2010).....	68
Tabla 3.6. Porcentaje de rendimiento para los productos obtenidos mediante pirólisis	68
Tabla 3.7. Grupos funcionales FTIR del bioaceite (Ganapathy y Natarajanb, 2009).....	72
Tabla B.1. Propiedades físicas y constantes empleadas en los cálculos de la hidrodinámica.....	92
Tabla B.2. Datos para el cálculo del tiempo de residencia	92
Tabla C.1. Parámetros de la curva de calibración.....	95
Tabla C.2. Concentraciones de HAP presentes en las muestras de bioaceites obtenidas a través GC-FID	96
Tabla D.1. Análisisde Varianza del MV.....	97
Tabla D.2. Análisis de Varianza en el % Cenizas	97

Tabla D.3. Análisis de Varianza %CF	98
Tabla D.4. Análisis de varianza de los HAP	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.Estructura molecular de los 16 HAP de mayor interés medioambiental según US-EPA (Barrado, 2013).....	6
Figura 1.2. Mecanismo de formación del benzo(a)pireno (Barrado, 2013)	14
Figura 1.3. Proceso de descomposición de una molécula de hidrocarburo durante la pirólisis (Ledesma, 2017).	16
Figura 1.4. Producto de la Pirólisis de Biomasa (Montoya <i>et al.</i> , 2014)	32
Figura 1.5. Esquema del reactor de pirólisis rápida en lecho fluidizado (Montoya <i>et al.</i> , 2014)...	34
Figura 1.6. Pérdida de carga en el lecho con respecto a la velocidad superficial del gas (Barreira, 2007).	38
Figura 2.1. Esquema general de la metodología experimental propuesta.....	39
Figura 2.2. Montaje experimental utilizado para medir la caída de presión en el lecho.....	44
Figura 2.3. Montaje experimental utilizado para medir la rampa de calentamiento en el reactor.	46
Figura 2.4. Montaje experimental utilizado para la reacción de pirólisis rápida en lecho fluidizado.....	48
Figura 2.5. Montaje experimental para la rotovaporación del solvente y concentración del bioaceite.	49
Figura 3.1. Análisis termogravimétrico de la cáscara de coco de (a) granulometría (0,4-0,5) mm y (b) granulometría (0,18-0,4) mm.....	56
Figura 3.2. Espectro infrarrojo de la cáscara de coco.	58
Figura 3.3. Caída de presión vs la velocidad del gas para las muestras de biomasa.	59
Figura 3.4. Rampa de calentamiento en el reactor a 500 °C y a 600 °C	61
Figura 3.5. Análisis próximo de la biomasa y los biocarbonos con cada una de las variables operacionales.	63
Figura 3.6. Efectos principales de las variables operacionales obtenidos por análisis estadístico para (a) material volátil, (b) carbón fijo, (c) ceniza.	64
Figura 3.7. Poder calorífico de la biomasa y los biocarbonos con cada una de las variables operacionales.	66

Figura 3.8. Espectro de infrarrojo con transformada de Fourier de biocarbones	67
Figura 3.9. Efectos principales de las variables de operación para el rendimiento del (a) biocarbón (b) bioaceite y (c) gases no condensables.	70
Figura 3.10 Espectro de infrarrojo con transformada de Fourier de la muestra G600N.....	72
Figura 3.11 Espectro infrarrojo para distintos hidrocarburos aromáticos policíclicos.	73
Figura 3.12. Espectros de infrarrojo obtenido para las distintas muestras líquidas obtenidas a partir de pirólisis.	74
Figura 3.13. Índices de grupos característicos de señales alifáticas y aromáticas de los bioaceites a las diferentes condiciones de operación	75
Figura 3.14. Concentración de los HAP en los bioaceites.	76
Figura 3.15. Concentración de los HAP de dos anillos en los bioaceites	77
Figura 3.16. Concentración de los HAP de tres anillos en los bioaceites	78
Figura 3.17. Concentración de los HAP de cuatro anillos en los bioaceites.	78
Figura 3.18. Diagrama de Pareto de las condiciones de operación respecto a las concentraciones de HAP.	79
Figura 3.19. Efecto de las condiciones operacionales sobre la concentración total de los HAP ...	80

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Símbolos Químicos

C	Carbono
Ca	Calcio
CH ₄	Metano
Cl	Cloro
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
Cr	Cromo
Fe	Hierro
H	Átomo de hidrógeno
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
K	Potasio
Mg	Magnesio
Mn	Magneso
N	Átomo de nitrógeno
N ₂	Nitrógeno
Na	Sodio
O	Átomo de oxígeno
O ₂	Oxígeno

pH Coeficiente de acidez

Si Silicio

Ecuaciones

b Termino independiente [longitud²]

dp diámetro de la partícula [longitud]

g Velocidad de aceleración [longitud/tiempo²]

m Pendiente [longitud⁵/masa]

Re Número adimensional Reynolds

U Velocidad [longitud/tiempo]

Unidades

°C Grados Celsius

cP Centipoise

cSt Centistokes

K Coeficiente

Kg Kilogramo

kPa KiloPascal

L Litro

m³ Metros cúbicos

mg Miligramo

min Minutos

MJ Mega Joules

ml Mililitro

mm Milímetros

ng Nanogramo

Pa Pascal

ppm	partes por millón
Rpm	Revoluciones por minutos
s	Segundos
V	Voltio
W	Watt
μg	Microgramo

Símbolos griegos

μg	Viscosidad [Fuerza \times tiempo/ Área]
ρg	Densidad del gas [masa/volumen]
ρp	Densidad de la partícula [masa/volumen]
Ω	Ohmio [$\text{longitud}^2 \times \text{masa} / \text{tiempo}^3 \times \text{intensidad de corriente}$]

Subíndices

mf	mínima fluidización
ow	octanol/agua por sus siglas en inglés “octanol/water”
t	terminal

Abreviaturas

ACGIH	Conferencia Americana de Higienistas Industriales del Gobierno por sus siglas en inglés “Association Advancing Occupational and Environmental Health”
ADN	Ácido Desoxirribonucleico
AP	Alta pureza
ASTM	Sociedad Americana de Prueba de Materiales por su del inglés “American Society for Testing and Materials”
CAP	Compuestos Aromáticos Policíclicos
CF	Carbón fijo

CIRAD	Centro de Cooperación Internacional en Investigación Agrícola para el Desarrollo por sus siglas en francés “Centre de Cooperation International en Recherche Agronomique pour le Developpement”
EEUU	Estados Unidos
EPA	Agencia de Protección Ambiental por sus siglas en inglés “Environmental Protection Agency”
FID	Detector de ionización por llama por sus siglas en inglés “Flame Ionization Detector”
FTIR	Infrarrojo por Transformada de Fourier por sus siglas en inglés “Fourier Transform Infrared”
GC-FID	Cromatografía de gases con detector ionización a la llama por sus siglas en inglés “Gas Chromatography – FlameIonization Detector”
HAP	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos
IARC	Agencia Internacional para la investigación del cáncer por sus siglas en inglés “International Agency for Researchon Cancer”
IPCS	Fichas Internacionales de Seguridad Química por sus siglas en inglés “International Programme on Chemical Safety”
IR	Infrarrojo por sus siglas en inglés “Infrared”
MV	Materia volátil
NIOSH	Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional por sus siglas en inglés “National Institute for Occupational Safety and Health”
P	Factor de probabilidad
PCS	Poder Calorífico Superior
TGA	Análisis termogravimétrico por sus siglas del inglés “Thermogravimetric Analysis”
UAP	Ultra alta pureza
UE	Unión Europea

INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) son compuestos formados por átomos de carbono (C) e hidrógeno (H) agrupados en anillos de 5 a 6 átomos de carbono (Agudo, 2010). El grado de saturación al igual que la configuración espacial son los que le confieren algunas de sus características químicas y físicas (Williams *et al.*, 1994), destacando dentro de estas, una baja solubilidad en agua y una alta solubilidad en grasas; propiedades que permiten que los mismos sean potencialmente bioacumulados, convirtiéndose en contaminantes orgánicos persistentes en el medio ambiente (García, 2005).

La principal preocupación por los HAP es su carácter cancerígeno que se debe, principalmente, a que son genotóxicos pudiendo causar mutaciones en el ADN generando tumores malignos (Pérez *et al.*, 2016).

Existen diversas fuentes de hidrocarburos aromáticos policíclicos, tales como: fuentes naturales, que vienen dadas por incendios forestales y erupciones de volcanes, liberando los HAP al aire, fuentes antropogénicas, es decir, producto de la actividad humana, dentro de las que se encuentran las fuentes domésticas, las móviles, como las emisiones producidas por los vehículos de motor y barcos, las industriales y las agrícolas (Barrado, 2013), ya sea porque se forman los HAP; como en el caso de la industria metalúrgica y en las plantas de generación de energía, o porque se emplean productos que los contengan; como el petróleo crudo, la creosota, el alquitrán, la brea, el carbón, el asfalto, entre otros, que se liberan al ambiente (García, 2005). De este modo, los procesos industriales que involucran la pirólisis o combustión del carbón y la producción y uso de productos derivados del carbón son considerados fuentes importantes de HAP (Fagernäs *et al.*, 2012).

La pirólisis consiste en la descomposición térmica de un sólido en ausencia o carencia de oxígeno, obteniendo productos líquidos (bioaceites), gases no condensables y sólidos (biocarbón) (Montoya *et al.*, 2014). Éstos son ampliamente usados. Destacando el bioaceite el cual es empleado en diversas áreas de la industria química, como pesticidas biodegradables (Fagernäs *et*

al., 2012), en la síntesis de antibióticos o como agentes espumantes (Pérez *et al.*, 2016) y en la industria alimenticia como es el caso del “Humo Líquido” (Agudo, 2010). Los mayores rendimientos del bioaceite se obtienen a altas tasas de calentamiento, temperaturas de reacción alrededor de los 500°C, y cortos tiempos de residencia, proceso conocido como pirólisis rápida. Existen diversas tecnologías empleadas para la producción de estos a través de pirólisis rápida. Según la literatura, los reactores de lecho fluidizado, junto a los de caída libre, son los más reportados y los que han tenido mayor aceptación en la industria debido a su bajo costo (Montoya *et al.*, 2014). Además, las investigaciones han mostrado que los reactores de lecho fluidizado tienen un alto rendimiento de conversión de biomasa, debido a que hay un excelente intercambio entre el gas y las partículas en el lecho y excelente transmisión de calor y transporte de masa (Urien, 2013).

No obstante, la principal limitación que presentan los productos de pirólisis, a pesar de sus múltiples utilidades y beneficios, es que los mismos son acreditados por tener concentraciones variables de HAP, las cuales depende tanto del tipo y composición de biomasa empleada (Zhou *et al.*, 2014a) como de las condiciones de operación en las que se lleve a cabo el proceso (Montoya *et al.*, 2014).

En una investigación realizada por Fagernäs *et al.* (2012) se logró determinar la aparición y distribución de las composiciones de los HAP en los productos líquidos (fracción acuosa y no acuosa), gaseosos y sólidos de la pirólisis lenta de madera dura de abedul. En la fase no acuosa, denominada alquitrán, se obtuvieron las mayores concentraciones de HAP con un 62% en peso, seguido de los gases con un 37% en peso y en el caso de los sólidos se obtuvo un 0.6% en peso, mientras que en la fase acuosa se obtuvieron las menores concentraciones correspondientes a un 0.05% en peso del total de los HAP.

En relación con el tema, estudios realizados por Williams y Besler (1994), determinaron que según el tipo de pirólisis que se realice las composiciones de los HAP en el bioaceite difieren. En el bioaceite obtenido de pirólisis lenta de biomasa se detectaron benzofluoreno, fluoreno, antraceno, pireno, naftalenos alquilados y bifenilos. Mientras que en el bioaceite producido por pirólisis rápida, los HAP identificados incluían naftaleno, fenantreno, fluoranteno, pireno, benzantracenos y benzopirenos. Estos investigadores concluyeron que la temperatura y el tiempo de residencia juegan un rol fundamental en la composición y concentración de los HAP. Se identificó que el bioaceite obtenido en el proceso de pirólisis a temperaturas inferiores a los 80°C

y cortos tiempos de residencia no contenía HAP, sin embargo, el bioaceite obtenido a temperaturas por encima de los 80°C y cortos tiempos de residencia contenían grandes concentraciones de HAP. En el mismo orden de ideas, un análisis realizado por Wang *et al.* (2017), a 102 biocarbones obtenidos con diferentes tipos de pirólisis, arrojó que la mayoría de aquellos generados por pirólisis lenta contenían menor cantidad de HAP que aquellos por pirólisis rápida.

Pruebas realizadas por Keiluweit *et al.* (2012) para evaluar los HAP presentes en los sólidos obtenidos por pirólisis en donde variaron la temperatura de 100 a 700 °C concluyeron que hubo un máximo de producción de estos en 400 y 500°C. Sharma y Hajaligol (2003) estudiaron los efectos de las condiciones de la pirólisis lenta en la formación de los HAP. Sus resultados arrojaron que el rendimiento de la mayoría de los HAP aumentaba con la temperatura. Por otro lado, Horne y Williams (1996) al realizar pruebas de pirólisis en lecho fluidizado de biomasa a temperaturas de 400°C, 450°C, 500°C y 550°C, notaron que la presencia de HAP en los líquidos obtenidos, aumentaba conforme aumentaba la temperatura. Sin embargo, en general la concentración de los HAP en los líquidos pirolíticos fue baja, siendo inferior a los 120 ppm para la máxima temperatura. Dentro de los HAP identificados en mayor concentración se encuentra el naftaleno, el fenantreno y sus derivados alquilados, y en menor concentración se tienen otros compuestos tales como el pireno, criseno y el benzopireno. En contraste, Kuo *et al.* (2010), analizaron las variaciones de la concentración de los HAP obtenidos en lecho fluidizado, variando condiciones de temperatura y factor de aire, el cual es una relación del suministro de aire real y el aire estequiométrico requerido para la combustión completa. Los resultados fueron que a medida que aumentaba la temperatura de operación, la concentración de HAP disminuía pero aumentaba con el incremento del factor de aire.

Por otro lado, en lecho fluidizado, el tamaño de la partícula, a su vez, afecta la producción de HAP. Pruebas realizadas por Gaston *et al.* (2011) de pirólisis de biomasa afirmaron que a medida que aumenta el tamaño de las partículas aumenta la formación de HAP. No obstante, experiencias realizadas por Suriapparao y Vinu (2017) en tamaños de biomasa entre 0,025 – 0,925 mm se obtuvieron los mayores rendimientos de compuestos aromáticos a tamaños intermedios. Mientras que Trubetskaya (2016) evalúa el efecto del tamaño de partícula en la pirólisis de biomasa, resultó en una disminución del rendimiento del hollín en tamaños más grandes de partícula, relacionado con la disminución de los precursores de los HAP.

Según estudios realizados por Zhou *et al.* (2014) en donde se analizaron las interacciones de los constituyentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) durante pirólisis rápida a 800°C de cada componente individual, se evaluaron las concentraciones de los HAP en el bioaceite y se determinó que en la pirólisis de la lignina se generaron las mayores concentraciones de los HAP, seguida de la pirólisis de la hemicelulosa, mientras, que en la pirólisis de la celulosa fue donde se obtuvieron las menores concentraciones.

Por lo que, en vista de lo antes expuesto, en la presente investigación se plantearon los siguientes objetivos:

Objetivo general: Estudiar el efecto de las condiciones operacionales del proceso de pirólisis rápida de material lignocelulósico sobre el contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en los gases condensables empleando un sistema de reactor por carga en lecho fluidizado a escala de laboratorio.

Objetivos específicos:

- Realizar un montaje del sistema de reactor por carga para la pirólisis rápida que permita el control de temperatura y condiciones de fluidización, así como la recolección de las fracciones producto de la descomposición térmica del material lignocelulósico.
- Determinar el contenido de los HAP presentes en la fracción de productos líquidos.
- Evaluar el efecto de las variables operacionales de la pirólisis rápida de la cáscara de coco sobre el rendimiento de los productos y la concentración de los HAP.
- Caracterizar las propiedades de los productos líquidos de acuerdo a la cromatografía de gases, y la fracción sólida por análisis espectroscópicos de IR y poder calorífico.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP): Definición, estructura y propiedades

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), han estado presentes desde los inicios de la vida y están ampliamente distribuidos en el medio ambiente, por ser compuestos generados en emisiones naturales. No obstante, el crecimiento de la industria ha puesto en aumento un sin fin de contaminantes, entre ellos los HAP. Su estudio comienza en el año 1775, cuando se detecta que el cáncer que padecían los limpiadores de chimeneas era debido a la exposición al hollín y a la ceniza, e investigaciones posteriores confirmaron que los HAP eran potencialmente cancerígenos (García, 2005).

Los HAP se ubican dentro de la familia de los compuestos aromáticos policíclicos (CAP), los HAP que son aquellos CAP que sólo contienen átomos de carbono e hidrógeno en su molécula (Barrado, 2013), agrupados en dos o más anillos aromáticos dando origen a diferentes estructuras químicas. Se distinguen, los HAP no substituidos, que son los que están compuestos por carbono e hidrógeno únicamente y los HAP substituidos que pueden estar conformados por uno o varios átomos de nitrógeno, flúor, cloro u otros.

Existen más de 100 clases distintas de HAP. Suelen encontrarse mezclas complejas de éstos, por ejemplo, en el medio ambiente se encuentran como compuestos volátiles en fase gaseosa o unidos a partículas. Es poco común encontrarlos de forma individual y suelen ser sólidos incoloros, blancos o verdes amarillosos pálidos y tienen un leve olor agradable. Los HAP más comunes, es decir, que se encuentran en mayor concentración en el medio ambiente y por ende a los que las personas están más expuestas, son considerados como los mayores contaminantes, por sus efectos negativos en la salud. En la Figura 1.1 se muestran la estructura de los 16 HAP considerados como los contaminantes prioritarios por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos, por sus siglas en inglés (US-EPA).

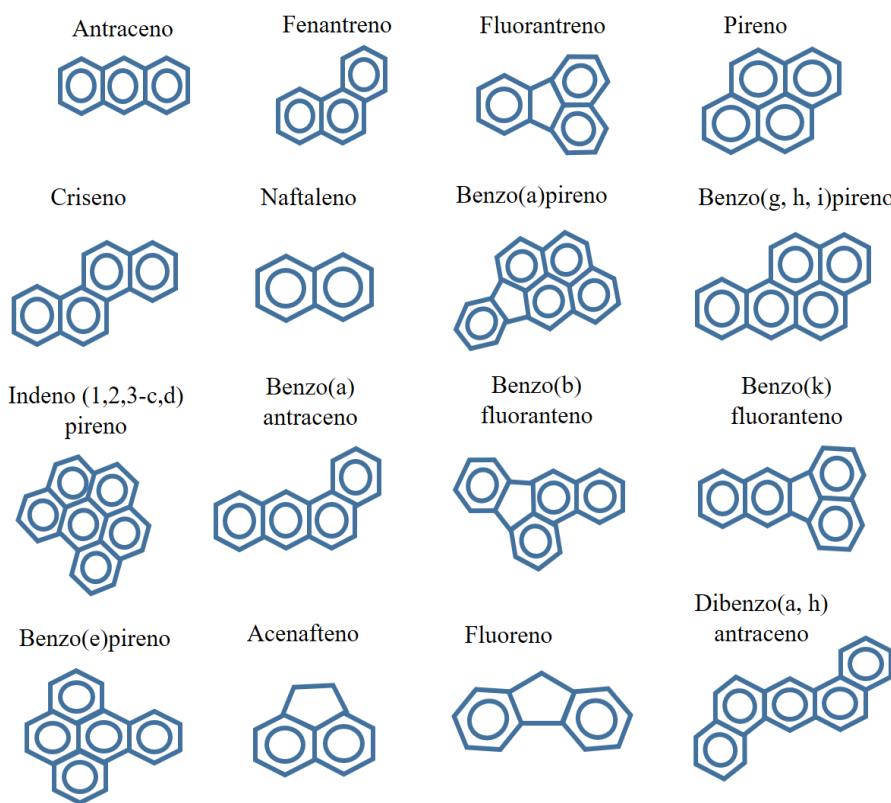


Figura 1.1.Estructura molecular de los 16 HAP de mayor interés medioambiental según US-EPA
(Barrado, 2013)

Las propiedades fisicoquímicas y biológicas de los HAP dependen de su grado de saturación como también de la configuración espacial, es decir, el número y forma de los anillos (Williams y Besler, 1994). La estabilidad de estos compuestos viene dada por la disposición de los anillos que los conforman. Si los anillos están unidos linealmente, la estabilidad disminuye a medida que aumenta el número de anillos, debido a que se disminuye el carácter aromático sobresaliendo el carácter olefínico. En caso de que los anillos estén unidos angularmente, la estabilidad de los HAP no disminuye al aumentar el número de anillos presentes (García, 2005).

En cuanto a la solubilidad, estos compuestos presentan una baja solubilidad en agua, la cual disminuye al aumentar el número de anillos aromáticos o peso molecular (Vione *et al.*, 2014). Los HAP volátiles, de bajo peso molecular con menos de cuatro anillos son solubles en agua con una baja afinidad para ser adsorbidos en partículas ($\log K_{ow} < 5$), mientras que los HAP con altos

pesos moleculares son generalmente insolubles en agua y tienen una afinidad muy fuerte para adsorberse en las superficies de las partículas suspendidas en el aire y en el agua ($\log K_{ow}>5$) (García, 2005).

A su vez, estos compuestos presentan carácter lipofílico, es decir, son solubles en sustancias grasas, característica que aumenta mientras mayor es la complejidad de la molécula (Sierra, 2014). Por tanto, al ser altamente lipofílicos, resultan miscibles en disolventes orgánicos (CMME, 2010; Armendáriz *et al.*, 2006).

Por otro lado, estos compuestos son inestables fotoquímicamente, degradándose por la presencia de luz. Además, la presión de vapor de los HAP disminuye con el aumento del peso molecular, en contraste, con la resistencia a las reacciones de oxidación y reducción la cual aumenta con el peso molecular. Otra de las particularidades que presentan los HAP es resistencia al calor, a la corrosión y la actividad fisiológica (Masih *et al.*, 2012).

Barrado (2013) y García (2005) concuerdan que resulta conveniente considerar las propiedades fisicoquímicas de los HAP para así poder entender sus comportamientos en el medio ambiente y su efecto sobre la salud. En la Tabla 1.1 se muestran algunas propiedades fisicoquímicas de estos compuestos. Donde se observa que los valores del coeficiente de reparto octanol-agua ($\log K_{ow}$) son elevados, oscilando entre los valores típicos de los compuestos lipofílicos, correspondientes entre 3 y 7. Considerando esto y tomando en cuenta la baja solubilidad en agua que presentan estos compuestos, de acuerdo con García (2005) y Barrado (2013) los mismos son potencialmente bioacumulados y concentrados en sedimentos y suelos convirtiéndose en contaminantes orgánicos persistentes en el medio ambiente. Puesto que, estos compuestos se degradan lentamente, los mismos se encuentran biodisponibles y, por tanto, son acumulados en organismos tales como plantas, peces e invertebrados acuáticos, mencionando que estos forman parte de la cadena de alimentación. Cabe destacar, que la persistencia de estos contaminantes es proporcional al tamaño de la molécula. Por otro lado, los compuestos con presión de vapor superior a 1×10^{-8} Pa suelen encontrarse en fase gaseosa, mientras que aquellos con presiones de vapor por debajo de 1×10^{-9} kPa se hallan exclusivamente en partículas (García, 2005).

Tabla 1.1. Propiedades físicas y químicas de los HAP (García, 2005)

Compuesto	Pto.de fusión(°C)	Pto.de ebullición (°C)	Presión de vapor (Pa a 25 °C)	Partición Octanol/agua (Log K _{ow})	Solubilidad en agua a 25 °C (μg/litro)	Constante de la ley de Henry a 25 °C (kPa)
Acenaftileno	92-93	279	8,9 x 10 ⁻¹	4,07	-	1,14 x 10 ⁻³
Acenafteno	95	295	2,9 x 10 ⁻¹	3,92	3,93 x 10 ³	1,48 x 10 ⁻²
Fluoreno	115–116	340	8,0 x 10 ⁻²	4,18	1,98 x 10 ³	1,01 x 10 ⁻²
Fenanreno	100,5	342	1,6 x 10 ⁻²	4,6	1,29 x 10 ³	3,98 x 10 ⁻³
Antraceno	216,4	375	8,0 x 10 ⁻⁴	4,5	73	7,3 x 10 ⁻²
Fluoranteno	108,8	393	1,2 x 10 ⁻³	5,22	260	6,5 x 10 ⁻⁴
Pireno	150,4	400	6,0 x 10 ⁻⁴	5,18	135	1,1 x 10 ⁻³
Benzo(a)antraceno	160,7	448	2,8 x 10 ⁻⁵	5,61	14	-
Criseno	253,8	481	8,4 x 10 ⁻⁵	5,91	2,0	-
Benzo(b)fluoranteno	168,3	480	6,7 x 10 ⁻⁵	6,12	1,2(20°C)	5,1 x 10 ⁻⁵
Benzo(j)fluoranteno	165,4	480	2,0 x 10 ⁻⁶	6,12	2,5	-
Benzo(k)fluoranteno	215,7	496	1,3 x 10 ⁻⁸	6,84	0,76	4,4 x 10 ⁻⁵ (20 °C)
Benzo(a)pireno	178,1	536	7,3 x 10 ⁻⁷	6,50	3,8	3,4 x 10 ⁻⁵
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	163,6	524	1,3 x 10 ⁻⁸	6,58	62	2,9 x 10 ⁻⁵ (20 °C)
Dibenz(a,h)antraceno	266,6	594	1,3 x 10 ⁻⁸	6,50	0,5 (27°C)	7 x 10 ⁻⁶
Dibenzo(a,i)pireno	282	525	3,2 x 10 ⁻¹⁰	7,30	0,17	4,31 x 10 ⁻⁶

1.1. HAP como contaminantes

Los HAP tiene una distribución muy amplia, son contaminantes ubicuos en el medio ambiente, es decir, se encuentran en todas partes. Su amplia distribución viene dada gracias a sus propiedades fisicoquímicas que permiten que los mismos se degraden lentamente.

Los HAP son emitidos principalmente a la atmósfera, y se pueden encontrar ya sea en el aire o en la materia particulada, esta distribución dependerá principalmente de la volatilidad de estos compuestos, aquellos que poseen dos o tres anillos aromáticos, son emitidos a la fase gaseosa

mientras que aquellos con cinco o más anillos se encuentran en la materia particulada, correspondiente entre el 80% y 100% de los HAP (Barrado, 2013). Destacando, que los HAP de menor peso molecular se adsorben más rápidamente (Quijano y Meléndez, 2014).

La baja solubilidad de estos compuestos, los hace muy móviles a través del ambiente, es por ello, que una vez que han sido liberados en el medio ambiente, los mismos se distribuyen entre el aire, agua y suelos (Manciulea y Dumitresco, 2013; Quijano y Meléndez, 2014; Sánchez y Alcántara, 2005), mediante diferentes mecanismos de dispersión de los HAP en la atmósfera, como la deposición, la transformación física, y la descomposición, predominando el transporte atmosférico (Meléndez *et al.*, 2012).

1.1.1. Los HAP en el aire

En el aire están presentes como vapores o gases, generalmente, esta contaminación viene dada por una mezcla de compuestos, que una vez que se encuentren en el aire están expuestos a sufrir procesos de oxidación o degradación, favorecidos por la presencia de otros contaminantes y de la radiación ultravioleta solar. Frecuentemente son producto de emisiones por combustible (Agudo, 2010).

1.1.2. Los HAP en el agua y suelos

Los HAP se encuentran en las aguas producto de las descargas industriales o vertidos contaminantes (aguas de refinerías, vertidos de petróleo, etc.) y del tratamiento de aguas residuales y en los suelos por descarga de desechos peligrosos o por deposición atmosférica (García, 2005; Barrado, 2013). Los microorganismos son los principales responsables de la degradación de los HAP en aguas y suelos, pero suele durar semanas e incluso meses en degradarlos (Agudo, 2010).

1.1.3. Los HAP en los seres vivos

Las plantas y los animales, son contaminados con los HAP, ya que se encuentran en contacto directo con la tierra y el agua, sin embargo, el contenido de HAP resulta mayor que el medio, es decir, que en la tierra y en el agua, debido a que las concentraciones de los HAP se incrementan en la cadena trófica, por su carácter lipofílico, adhiriéndose a los tejidos grasos produciendo así, una bioconcentración (Agudo, 2010).

1.2. Exposición, toxicidad de los HAP y sus efectos sobre la salud.

1.2.1. Exposición

En función de la forma en que se producen los HAP, existen cuatro maneras diferentes en el que las personas puedan estar expuestas a los mismos, entre ellas se tiene; la exposición ambiental, la dietética, la ocupacional y la del humo de tabaco (Agudo, 2010).

La vía de exposición ambiental es básica y principalmente la vía respiratoria, por donde penetran al organismo los gases y sustancias emitidas por los vehículos, las calefacciones, los incendios forestales, la incineración de desechos agrícolas, domésticos e industriales y la combustión de madera (Agudo, 2010). Así como también los seres humanos se ven expuestos al humo de tabaco que, a través de la inhalación, transporta a los pulmones una cantidad apreciable de HAP (Atkinson, 2001). Cabe mencionar, que la contribución de las fuentes naturales, es mínima comparada con las emisiones causadas por el ser humano (Mastandrea *et al.*, 2005).

Otra vía de exposición a los HAP, la constituyen los alimentos que los contienen y que son consumidos por las personas, considerada como vía de exposición digestiva. Algunos de estos alimentos pueden contener trazas y otros tener una concentración más significativa, así se tiene que los vegetales cultivados en suelos contaminados, alimentos a base de cereales y lácteos pueden contener trazas (Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo, 1998), mientras que las carnes y otros alimentos cocidos a altas temperaturas o mediante la técnica de ahumado contienen mayores concentraciones (Agencia Internacional para la investigación sobre el cáncer, 2010). Al exponer a los alimentos a estas altas temperaturas se aumentan los niveles y el contenido en benzo(a)pireno, uno de los HAP más tóxicos, sobre todo cuando se emplean técnicas tradicionales (Agudo, 2010). La presencia de ciertos HAP ha sido limitada debido a su toxicidad mediante la legislación de control ambiental (Pérez y Morales, 2016). Destacando, que en la población no fumadora el 70% de la exposición a estos compuestos se atribuye a la dieta (Armendáriz *et al.*, 2006)

La legislación establecida por el Reglamento de la Unión Europea (UE) 835/ (2011), que modifica el R(CE)1881/2006 referente al contenido de HAP, establece contenidos máximos en ciertos alimentos. La Tabla 1.2. expone estos contenidos máximos:

Tabla 1.2. Contenidos máximos de HAP en alimentos (Sierra, 2014)

Productos Alimenticios	Contenidos Máximos (ug/kg)	
Benzo(a)pireno		Suma de Benzo(a)pireno
Benzo(a)antraceno	Benzo(a)pireno	Benzo(a)antraceno
Benzo(b)fluoranteno		Benzo(b)fluoranteno
Criseno		Criseno
Carnes y productos cárnicos ahumados	2,0	12,0
Pescado y producto pesqueros ahumados	2,0	12,0
Espadines ahumados y ahumados en conserva, moluscos bivalvos (frescos, refrigerados o congelados), carnes y productos cárnicos tratados térmicamente	5,0	30,0
Moluscos bivalvos ahumados	6,0	35,0

Por otro lado, la exposición ocupacional se debe principalmente por inhalación de gases y partículas, sin embargo, también se debe a la manipulación de sustancias que contienen un elevado nivel de HAP. Puede ser considerado una exposición ambiental pero la diferencia es que las concentraciones de exposición laboral son mayores, alrededor de 10 a 100 µg/m³, cuando en el ambiente las concentraciones están en el orden de los ng/m³. Suelen ser en siderúrgicas, industrias metalúrgicas, en donde se produce asfalto, entre otras (Agudo, 2010). También se han establecidos límites para la exposición de los HAP en las jornadas laborales. El Instituto Nacional para la Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH, por sus siglas en inglés “National Institute for Occupational Safety and Health”) de los EEUU estableció 0,1mg/m³ como concentración promedio ponderado de tiempo para productos de alquitrán de hulla en jornadas laborales de 10 horas para una semana de trabajo de 40 horas. La Conferencia Americana de Higienistas Industriales del Gobierno (ACGIH, por sus siglas en inglés “Association Advancing Occupational and Environmental Health”) establece una exposición de 0,2mg/m³ para productos de alquitrán de hulla en jornadas de 8 horas de trabajo para una semana de 40 horas laborales (Agudo, 2010).

1.2.2. Toxicidad de los HAP y sus efectos sobre la salud

La exposición prolongada a estos compuestos puede producir cáncer de escroto, cara, broncogénico y de vejiga, además de leucemia y linfoma. Los efectos tóxicos de algunos HAP sobre la piel están asociados con dermatitis aguda y crónica, pudiendo causar pigmentación en las zonas de la piel expuesta. Muchas de estas sustancias también tienen efecto negativo sobre el sistema inmunológico, característica que parece estar asociada a la capacidad carcinogénica (Mastandrea *et al.*, 2005)

García (2005) explica que la actividad cancerígena de los HAP depende principalmente de su estructura, siendo más importante para moléculas entre 4 y 6 anillos que, para las pequeñas de 2, 3 y las mayores de 7. Adicionalmente, si la estructura es angular su actividad cancerígena es mayor que si la estructura es lineal (García, 2005). En la Tabla 1.3 se muestra cómo se clasifican los HAP según la Agencia Internacional para la investigación del cáncer. El grupo 1 está conformado por compuestos cancerígenos para humanos, el grupo 2A aquellos probablemente cancerígenos para humanos, el grupo 2B posiblemente cancerígenos para humanos y el grupo 3 no clasificado como cancerígenos para humanos.

Tabla 1.3. Clasificación de los HAP en función de su poder cancerígeno (García, 2005).

Grupo 1	Grupo 2A	Grupo 2B	Grupo 3
Benzo(a)pireno. Gasificación de carbón, producción de coque, destilación de alquitrán de carbón, deshollinador de chimeneas, pavimentado con alquitrán, producción de aluminio	Ciclopenta(c,d)pireno, benzo(a,h)antrcenio, dibenzo(a,l)pireno, creosota, manufactura de carbón mediante electrodos	Benzo(a)antrcenio, benzo(b)fluoranteno, benzo(f)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(c)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,i)pireno, inden(1,2,3-c,d)pireno, 5-metilcriseno	Acenafteno, antraceno, benzo(b)criseno, benzo(g)criseno, benzo(a)fluoranteno, benzo(g,h,i)fluoranteno, benzo(a)fluoreno, benzo(b)fluoreno, benzo(c)fluoreno, benzo(e)pireno, coroneno, benzo(g,h,i)perileno, dibenzo(a,c)antraceno, dibenzo(a,i)antraceno, fluorante, fluoreno, etc

García (2005) y Barrado (2013) coinciden en que se sospecha que es mediante la biotransformación a reactivos intermedios enlazables covalentemente con el ADN que se provoca una mutación debido al rompimiento de sus cadenas. Los metabolitos que produzcan indica su potencial mutágeno y carcinógeno (Barrado, 2013). Este proceso de biotransformación involucra un grupo de enzimas que convierten a los HAP y a otros compuestos xenobióticos lipofílicos en compuestos solubles en agua, durante este proceso de transformación se da la inserción de un átomo de oxígeno en la estructura del compuesto en forma de epóxido, transformándose en diol, producto de la hidrólisis, de esta manera los HAP tienen la capacidad de unirse al ADN, llevando a cabo un proceso de mutación y la posterior formación de un tumor. No obstante, cabe mencionar que esta posible formación lleva un tiempo y que aún no se conoce con profundidad este mecanismo (García, 2005; Armendáriz *et al.*, 2006). A este respecto, la carcinogenicidad de los HAP se ha asociado, entonces, a la complejidad de la molécula, el peso molecular, el carácter lipofílico, la activación metabólica del diol-epóxido reactivo ya la capacidad de unirse covalentemente al ADN (Armendáriz *et al.*, 2006).

No obstante, se sabe que la aparición del cáncer es un proceso que involucra varias etapas y se ve a su vez, influenciado por ciertos factores, tales como; la susceptibilidad individual, la edad, el sexo, el estado de salud, la genética, la nutrición, entre otros pero en general, una mayor concentración de aductos HAP-ADN se encuentra en personas ocupacionalmente expuestas (Mastandrea *et al.*, 2005).

1.3. Formación y fuentes de los HAP

1.3.1. Formación de los HAP

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos se producen debido a la combustión incompleta o pirólisis de compuestos orgánicos, como lo son los aceites, maderas, carbón, el petróleo, la basura, etc. (García, 2005; Agudo, 2010). En las reacciones de combustión los átomos de carbono e hidrógeno que conforman la materia orgánica reaccionan con el oxígeno formando agua y dióxido de carbono, sin embargo, debido a la carencia del mismo, cierta parte no reacciona con él completamente y se forman productos como el monóxido de carbono y radicales libres que reaccionan entre sí obteniendo los HAP (Barrado, 2013). La cantidad de HAP que se obtendrán dependen de los compuestos orgánicos y las condiciones en la que se lleva a cabo la combustión, por ejemplo, la formación de HAP será favorecida mientras menor sea la disponibilidad de oxígeno en el ambiente para completar la combustión (García, 2005). Un indicador de presencia

de HAP durante la combustión es el humo, mientras más humo negro se produzca mayor será la presencia de éstos. (Agudo, 2010). En la Figura 1.2 se puede observar un posible mecanismo de formación del benzo(a)pireno.

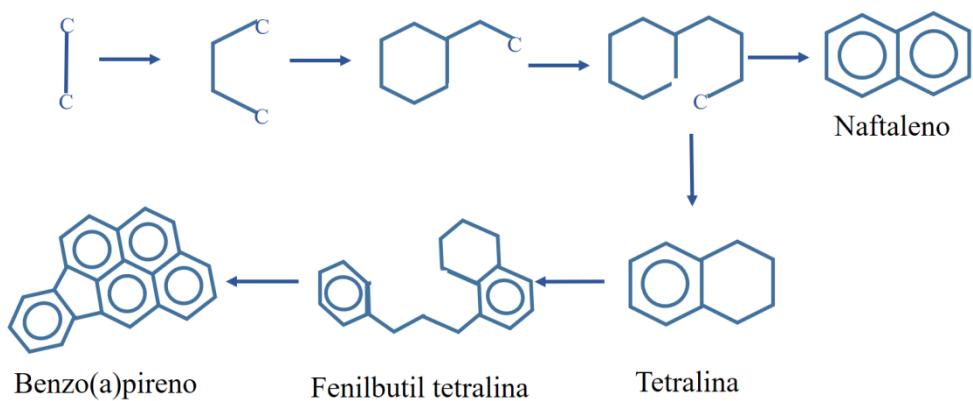


Figura 1.2. Mecanismo de formación del benzo(a)pireno (Barrado, 2013)

Otra vía de formación de los HAP es la formación geológica de combustibles fósiles, en donde los materiales biológicos que originan carbón y petróleo evolucionan sometidos a altas presiones y temperaturas relativamente bajas, por debajo de 200 °C. Estas condiciones permiten la formación de ciertas cantidades de HAP. En este caso, los alquil-sustituidos son más abundantes en combustibles crudos y en materiales derivados de los mismos. También se pueden formar a partir de la síntesis biológica, aunque en menor cantidad que en los otros métodos (Barrado, 2013), ya que, los organismos son capaces de sintetizar moléculas orgánicas que contienen anillos bencénicos unidos y a pesar de que muchos de ellos no son HAP debido a que tienen otros sustituyentes, estos pueden dar lugar a HAP producto de que los mismos se reducen fácilmente (García, 2005).

1.3.2. Fuentes de los HAP

Se distingue dos tipos de fuentes encargadas de la presencia de los HAP en el ambiente según el tipo de emisión, que son las fuentes naturales y las fuentes antropogénicas, siendo estas últimas las de mayor contribución (Barrado, 2013).

1.3.2.1. Fuentes naturales

Los HAP se pueden formar en la naturaleza a partir de tres formas distintas: pirólisis de materiales orgánicos a alta temperatura, biosíntesis directa mediante microorganismos y plantas y diagénesis de material orgánico sedimentado a baja temperatura donde se forma combustible fósil. Por ello, los HAP se encuentran presentes en erupciones volcánicas, incendios forestales y en combustibles fósiles como el petróleo (Barrado, 2013; Agudo, 2010; Armendáriz *et al.*, 2006; Fagernäs *et al.*, 2012). A su vez, se pueden generar mediante la síntesis de bacterias y algas (Manciulea y Dumitrescu, 2013). Los aportes a través de estas fuentes son difíciles de estimar debido a su naturaleza esporádica (García, 2005).

1.3.2.2. Fuentes antropogénicas

Las fuentes antropogénicas son aquellas derivadas de la actividad humana. Existen cuatro principales fuentes antropogénicas, ellas son: las fuentes domésticas, las móviles, las industriales y las agrícolas (Barrado, 2013). En el caso de las fuentes domésticas, la combustión incompleta de madera, gases y otros combustibles que se utilizan en las calefacciones son una fuente importante de los HAP. En cuanto a las fuentes móviles, las emisiones de la gasolina y motores diesel de los vehículos son uno de los principales responsables en la producción de HAP. En los procesos industriales, a su vez, se liberan los HAP al ambiente por el funcionamiento de las plantas que generan energía eléctrica, la industria metalúrgica e incineradoras de residuos agrícolas y domésticos, o al emplear productos que los contengan como el petróleo, el asfalto, el carbón, el alquitrán, la brea, la creosota, entre otros (García, 2005). Otro de los procesos industriales que producen estos HAP es la pirólisis antropogénica, que se ha utilizado, por ejemplo, en el caso de la destilación de la madera o pirólisis de la madera (Pérez, 2016).

Además de las fuentes mencionadas, también se emiten estos compuestos en el humo de tabaco, encontrándose presentes tanto en el humo que inhala el consumidor como en el que exhala, y en la cocción a altas temperaturas de alimentos, debido a la pirólisis de los carbohidratos, aminoácidos y ácidos grasos (Agudo, 2010). Así pues, también resultan fuentes antropogénicas muchos alimentos, especialmente carnes, elaborados a la parrilla o la barbacoa y aquellas donde la cocción se produce a elevadas temperaturas y en contacto directo con la llama, formándose HAP en la superficie de los mismos (Fagernäs *et al.*, 2012). Otra fuente son los procesos de tostado a elevada temperatura de productos derivados de cereales, como el pan y la

pizza y también durante los procesos de ahumado de pescado o carnes. (Agudo, 2010; Barrado, 2013).

1.4. Los HAP como subproducto de los procesos de pirólisis

Como se mencionó anteriormente, una de las fuentes principales de los HAP es la pirólisis antropogénica. En atención a ello, se hace necesario el estudio y revisión del proceso termoquímico de la pirólisis, sus tipos y las tecnologías disponibles, al igual que las variables que afectan tanto la producción de los mismos, como los rendimientos de los productos.

1.4.1. Pirólisis

La pirólisis es un proceso termoquímico que convierte la materia orgánica en productos con diversas utilidades, con un alto rendimiento, mediante calentamiento a temperaturas moderadamente altas alrededor de 350-650 °C (Urien, 2013) y en ausencia o carencia de oxígeno (Pérez, 2016; Urien, 2013). Durante la pirólisis, las grandes moléculas de hidrocarburos de biomasa se descomponen en moléculas más pequeñas y más simples de gas (biogas), líquido (bioaceite) y sólido (biocarbón). En la Figura 1.3 se muestra como se descompone una molécula de hidrocarburo durante el proceso de pirólisis (Ledesma, 2017).

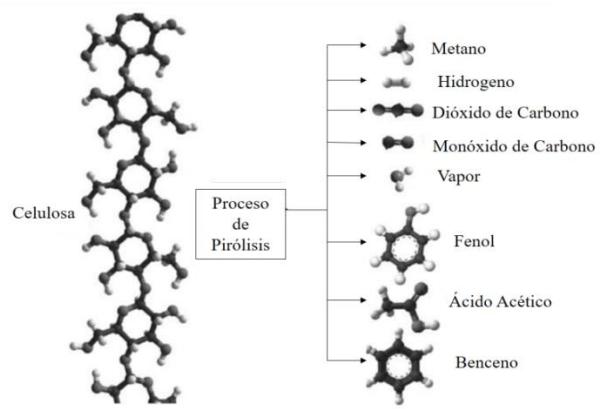


Figura 1.3. Proceso de descomposición de una molécula de hidrocarburo durante la pirólisis (Ledesma, 2017).

En un proceso de pirólisis se llevan a cabo una serie de reacciones en las que influyen diversos factores, que condicionan el rendimiento de los productos y las concentraciones de los HAP, entre ellos se encuentran; la estructura y composición de la materia prima, la tecnología

utilizada, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, y la temperatura del proceso (Urien, 2013).

Los distintos tipos de pirólisis se clasifican atendiendo a la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura del reactor. En función a ello se pueden encontrar; la pirólisis lenta o convencional, la pirólisis rápida, la carbonización y la torrefacción. En la Tabla 1.4 se ilustra la subdivisión de la pirólisis con sus respectivos rendimientos en productos (Montoya *et al.*, 2014).

Tabla 1.4. Tipos de pirólisis y su distribución en productos (Montoya *et al.*, 2014).

Procesos	Tiempo residencia	Vel. de calentamiento (°C/s)	Temp final (°C)	Líquido (%)	Carbón (%)	Gas (%)
Rápida	< 1s	>1000	~500	75	12	13
Intermedia	1-10s	1-1000	400-500	50	25	25
Torrefacción	30min	1	290	0-5	77	23
Carbonización	Horas-Días	1	400-500	30	35	35

La Tabla 1.4 refleja que una temperatura de proceso menor de 400 °C y tiempos de residencia de incluso días favorece la producción del biocarbón. Una alta temperatura y un elevado tiempo de residencia aumentan la producción de gas a partir de la biomasa y una temperatura moderada (~ 500 °C) y tiempo de residencia corto del vapor (< 2 s) son óptimos para la producción de líquidos (Montoya *et al.*, 2014). La pirólisis es, por tanto, un proceso flexible que permite, mediante el uso de la tecnología adecuada, favorecer la producción de gases, líquidos y sólidos (Urien, 2013).

1.4.1.1. Productos de la pirólisis

Los productos de la pirólisis, están conformados por gases condensables (bioaceite), gases no condensables (CO, CO₂, H₂ y CH₄) y sólido (carbonizado o biocarbón), ver reacción (1.1). Estos resultan de la descomposición producida mediante reacciones homogéneas en fase gas y

reacciones heterogéneas gas-sólido. En las reacciones en fase gas, el vapor condensable da lugar a moléculas más pequeñas de gases no condensables, como CO y CO₂ (Ledesma, 2017).

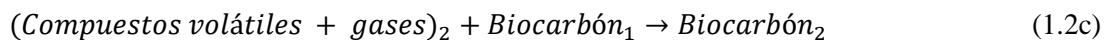


Sólidos (Biocarbón)

El producto sólido de la pirólisis se denomina biocarbón o carbonizado y está compuesto principalmente por carbono (~85%) y puede contener algo de oxígeno e hidrógeno (Ledesma, 2017). El biocarbón es un residuo carbonoso que se denomina así por su uso como mejorador de suelos (Pantoja, 2015). El mismo, tiene una estructura heterogénea, amorfa y porosa (Pérez, 2016).

Demirbaş *et al.* (2000) sugiere las siguientes etapas de formación del biocarbón durante el proceso de pirólisis. En la etapa 1, reacción (1.2a), se elimina la humedad de la biomasa, en la etapa 2, reacción (1.2b), tras una rápida volatilización de los compuestos orgánicos y la generación de gases, se produce el biocarbón primario, (biocarbón)₁, y en la etapa 3, reacción (1.2c), se produce la formación de sólidos residuales con alto contenido en carbón fijo denominados biocarbón secundario (biocarbón)₂, producto de la descomposición del biocarbón primario. Indicando, que en el proceso de pirólisis rápida solo se llevan a cabo las dos primeras etapas, debido al interés de favorecer la producción de volátiles. Una etapa posterior, es decir, la tercera etapa, promueve la formación de biocarbón, con lo que se estaría realizando un proceso de pirólisis lenta, donde el interés de la misma radica en la obtención de carbonizado (Urien, 2013).





En cuanto a las utilidades del biocarbón, el mismo puede ser usado para acondicionar el suelo, reteniendo el CO₂ y enriqueciendo su composición, al mismo tiempo, como precursor de carbón activado, siendo este uno de sus usos más extendidos, ya que posee una gran capacidad de adsorción, con un alto grado de porosidad y una elevada superficie específica (Pérez, 2016).

Gases no condensables

La descomposición primaria de la biomasa produce gases condensables y gases no condensables. Los gases no condensables son aquellos de menor peso molecular como dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano y etileno. Estos son una alternativa a los combustibles fósiles convencionales (Ledesma, 2017; Montoya *et al.*, 2014). La producción de estos gases ocurre en varias etapas, tales como; la formación de metano, reacción (1.3), la formación de óxidos, reacciones (1.4) y (1.5), y la formación de un gas de síntesis (H₂ y CO), reacción (1.6), todos estos a partir del carbono del biocarbón.



Las reacciones descritas anteriormente, son de naturaleza endotérmica. Los gases de pirólisis pueden quemarse directamente para suministrar calor en el mismo proceso u otros

procesos, adicionalmente, pueden ser usados en equipos de conversión secundaria, cuyo objetivo es la producción de electricidad o potencia electromotriz, como los motores de combustión interna, las turbinas de gas o calderas (Pérez, 2016). Por otro lado, el gas de síntesis generado ($H_2 + CO$), puede ser empleado directamente como combustible gaseoso (Urien, 2013) y también en la industria para la obtención de hidrógeno, síntesis de amoníaco, metanol y de combustibles líquidos (Pérez, 2016).

Gases condensables (Bioaceite)

Los líquidos que se obtienen en la pirólisis debido a la condensación de los gases del proceso, se les conoce por diversos términos; bioaceites, aceites pirolíticos, ácidos piroleñosos, aceites biocombustibles, destilados de madera y líquidos de madera. Estos aceites obtenidos durante el proceso de pirólisis resultan una mezcla compleja de compuestos químicos, que poseen alto contenido de oxígeno, agua y tienen como característica un elevado peso molecular, estos bioaceites contienen principalmente compuestos aromáticos, alifáticos, hidrocarburos y compuestos oxigenados como fenoles, furanos, alcoholes, ácidos, éteres, aldehídos, y cetonas (Urien, 2013; Campoverde, 2016). Estos líquidos están conformados por un 20-25% de agua, 20-25% compuestos derivados de la lignina, 5-10% hidrocarburos, 10-25% de compuestos no oxigenados (Campoverde, 2016). Sobre la base de las ideas expuestas Urien (2013), Ledesma (2017) y Pérez (2016), coinciden en que en los líquidos de la pirólisis se distinguen dos fases: una acuosa constituida por una gran variedad de compuestos orgánicos oxigenados de bajo peso molecular y una fase no acuosa que contiene compuestos orgánicos insolubles, principalmente, aromáticos de alto peso molecular (Tabla 1.5). La aparición del biocarbón en el producto líquido recogido enfriado contribuye a problemas de inestabilidad, acelerando los procesos de polimerización lenta, los cuales se manifiestan a través de la viscosidad. Tiene un color típico marrón, aunque el alto contenido en nitrógeno puede hacerlo verde oscuro (Ledesma, 2017).

Tabla 1.5. Composición del bioaceite (Ledesma, 2017).

Grupo principal	Componentes	Masa (%)
Agua		20-30
Fragmentos de lignina	Lignina pirolítica insoluble	15-30
Aldehídos	Formaldehído, acetaldehído, hidroxi acetaldehído, gioxal, metiglixal	10-20
Ácidos carboxílicos	Fórmico, acético, propiónico, butírico, pentanoico, hexanoicoglicólico	10-15
Carbohidratos	Celobiosa, α-D-levoglucosano, oligosacáridos	5-10
Fenoles	Fenol, cresol, guaiacol, siringol	2-5
Furfurales		1-4
Alcoholes	Metanol, etanol	2-5
Cetonas	Acetato, 1-hidroxi-2-propanona, ciclopentatona	1-5

Como se evidencia en la Tabla 1.5 la composición del bioaceite es compleja y, por ende, su análisis se dificulta debido a la gran cantidad de compuestos presentes. El mismo es altamente oxigenado y es un reflejo de la composición de la materia prima de donde proviene. El rango de los pesos moleculares y el tipo de funcionalidades de oxígeno (ácidos, azúcares, alcoholes, cetonas, aldehídos, fenoles y derivados, furanos y otros) es muy amplio. En estos se encuentran compuestos de bajo peso molecular que pueden ser cuantificables a través de la cromatografía de gases hasta compuestos poliméricos de alto peso molecular que resultan difíciles de identificar (Müller *et al.*, 2013).

El bioaceite contiene fragmentos moleculares de celulosa, hemicelulosa y polímeros de lignina. La humedad original en la materia prima, así como las reacciones de deshidratación que ocurren durante la pirólisis provoca la aparición de agua en el bioaceite. Dependiendo de la

materia prima y las condiciones del proceso el contenido de agua varía en el intervalo de 15-35% (Ledesma, 2017). En la Tabla 1.6 se describen las características de los bioaceites.

Tabla 1.6. Características del bioaceite (Ledesma, 2017)

Propiedades físicas	Valor típico	Notas
Contenido de humedad	25% en peso	Entre 15 y 35 %
pH	2,5	El pH bajo proviene de ácidos orgánicos
Densidad	1,20 kg/L	Relativamente elevada (1,2 kg/L) en comparación con el combustible ligero (0,85 kg/L)
Composición		Típica: C(57%) H(6,0%), O(37%), N(bajo contenido) en peso
Miscibilidad		La adición de agua puede tolerarse hasta aproximadamente el 35% en peso. El bioaceite es miscible con disolventes polares como metanol, pero totalmente inmiscible con combustibles derivados del petróleo.
Olor		Olor distintivo a ahumado
Apariencia		Típicamente un líquido de color marrón oscuro
Ceniza	0 % en peso	Toda la ceniza está contenida en los sólidos
Poder calorífico superior	18 MJ/kg	El bioaceite tiene un poder calorífico de 18 MJ/kg con aproximadamente 25% en peso de agua que no se puede separar.
Velocidad dinámica (a 40°C y 25°C humedad)	50 cP	Puede variar desde 20 cSt hasta 1000 cSt dependiendo principalmente de la alimentación y la humedad (viscosidad cinemática)
Sólido (Biocarbón)	0,2% en peso	
Residuo de destilación al vacío	50 % en peso	No puede ser completamente vaporizado. El calentamiento a 100 °C provoca la producción de un residuo sólido de aproximadamente el 50% del líquido original y el destilado que contiene compuestos orgánicos volátiles y agua.

El bioaceite tiene diversos usos, es empleado para diversas áreas en la industria química, como combustible generando calor, electricidad y para transporte. Se hace atractivo por su fácil almacenaje y manipulación (Onay, 2007; Ledesma, 2017). Se recurre a éste para fabricar fertilizantes biodegradables, insecticidas, fungicidas, entre otros (Fagernäs *et al.*, 2012). Sirven para la síntesis de antibióticos, aditivos alimentarios y aditivos combustibles, en la síntesis de resinas o como agentes espumantes (Pérez, 2016). Una fracción acuosa del bioaceite, conocida como “humo líquido”, se emplea en el ahumado controlado y artificial de las carnes (Müller *et al.*, 2013).

1.4.1.2. Efecto de las condiciones operacionales del proceso de pirólisis sobre la concentración de HAP

El estudio de los HAP presentes en los productos es un tema de interés, que varios investigadores han desarrollado. Diversos estudios han arrojado que, dependiendo de las condiciones en las que se lleve a cabo la pirólisis, la presencia de éstos varía significativamente (Williams y Besler, 1994). Por ello, resulta pertinente estudiar cómo varían las concentraciones de los HAP según las condiciones de operación en el proceso de pirólisis y, a su vez, cómo afectan los rendimientos de los productos.

Temperatura

En la pirólisis de la materia orgánica la temperatura afecta tanto en el rendimiento como la distribución de los productos de pirólisis. Aumentos en la temperatura favorecen la formación de gases no condensables mientras que disminuye la producción de carbonizado (Blanco, 2014). Esto se debe, a que 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 (Hernández, 2011).

De acuerdo con Scott (1988) estudios realizados comprobaron que existe un comportamiento parabólico del rendimiento del bioaceite en función de la temperatura. Entre 400-450 °C el rendimiento aumenta debido a que la tasa de desvolatilización de la biomasa aumenta (se ve reflejado en la disminución del biocarbón) y en temperaturas mayores a 450 °C éste disminuye debido a que parte de los volátiles generados se descomponen en gases no condensables (se ve reflejado en el aumento del rendimiento de gases no condensables). Blanco (2014) y Ledesma (2017) afirman que el máximo rendimiento de bioaceite es alrededor de 500 °C donde se favorece la conversión y se minimiza el craqueo de gases condensables. Montoya *et*

al. (2014) establece que el máximo rendimiento del bioaceite se obtiene en un intervalo de temperatura entre 500-520 °C.

Así mismo, la temperatura afecta la concentración de los HAP obtenidos en los diferentes productos de la pirólisis. Según Williams y Besler (1994) en la pirólisis rápida a bajas temperaturas el bioaceite no contenía HAP. Sin embargo, a temperaturas mayores de los 700 °C producía elevadas concentraciones de HAP, entre ellos; naftaleno, fluoranteno, pireno, benzoantracenos, benzopirenos y fenantreno, lo cual concuerda con lo expuesto por Sharma y Hajaligol (2003) que indican que en la pirólisis lenta o convencional se obtuvo mayor rendimiento de HAP a temperaturas mayores de 770 °C alcanzando su máximo a 870 °C. En relación con lo antes expuesto, investigadores del Centro de Cooperación Internacional en Investigación Agrícola para el Desarrollo (CIRAD, por sus siglas en francés “Centre de Cooperation International en Recherche Agronomique pour le Developpement”) encontraron que, típicamente, los bioaceites obtenidos a temperaturas mayores de 550 °C en pirólisis rápida tenían una mayor presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos con concentraciones de, aproximadamente, 23 ppm a 600 °C. Por otro lado, muestras obtenidas a 425 °C fueron las que presentaron las concentraciones más bajas de HAP (Garcia-Pérez, 2012). La Tabla 1.7 muestra la ruta de formación del bioaceite (Basu, 2006), que además está en concordancia con la ruta propuesta por Garcia-Pérez (2012).

Tabla 1.7. Ruta de la formación de HAP (Basu, 2006)

Compuestos	Temperatura (°C)
Oxigenados mixtos	400
Éteres fenólicos	500
Alquil fenólicos	600
Éteres heterocíclicos	700
HAP	800
HAP largos	900

En el biocarbón la concentración de HAP es bastante variada con un rango de 0,1-10000 mg/kg. Estudios realizados por Hale *et al.* (2012) donde cuantificaron la cantidad de HAP en alrededor de 50 muestras de biocarbón producidos en temperaturas de 250-900 °C de varias biomasas arrojaron que la sumatoria de la concentración de los 16 HAP establecidos por la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés “Environmental Protection Agency”) estaba entre 0,07 y 3,27 mg/kg. Sin embargo, en contraparte, han habido varios estudios como el que realizó Fabbri *et al.* (2013), donde el total de la concentración de los 16 HAP rondaba entre 1,2 y 19 mg/kg en 11 biocarbones obtenidos en pirólisis de diferentes biomasas a temperaturas de 350°C hasta 850°C.

La influencia de la temperatura sobre la presencia de HAP en el biocarbón ha sido muy ambigua por parte de los investigadores, en donde algunos, como McGrath *et al.* (2001) y Keiluweit *et al.* (2012) afirman que los HAP aumentan con el aumento de la temperatura. Por el contrario, Brown *et al.* (2006), Hale *et al.* (2012) y Spokas, (2012) han concluido que a mayor temperatura menor presencia de HAP en el biocarbón.

Por lo general, la generación de los HAP aumenta con la temperatura hasta un máximo en el que luego comienza la destrucción de éstos (Esperanza, 2000).

Por otra parte, estudios realizados por Wang *et al.* (2017) y Keiluweit *et al.* (2012) han concluido que la presencia de HAP en función de la temperatura ha tenido un comportamiento parabólico en donde la mayor cantidad de HAP se obtuvo a temperaturas intermedias de 400-500 °C y por encima y debajo de éstas la presencia ha sido menor. Así mismo, la temperatura de reacción no solo influye en la presencia de HAP si no, también, en la composición de éstos. Temperaturas altas producen HAP de elevado peso molecular, temperaturas bajas producen HAP de bajo peso molecular (Garcia-Pérez, 2012; Ledesma *et al.*, 2000).

Velocidad de Calentamiento

Al igual que la temperatura, la velocidad de calentamiento afecta tanto la composición como el rendimiento de productos. Una alta tasa de calentamiento aumenta el rendimiento de bioaceite mientras que bajas tasas favorecen la formación de producto sólido. Aunque es difícil medir y controlar esta variable, en la literatura se reportan tasas entre 1-100 °C/min para pirólisis lenta y >1000 °C/min para pirólisis rápida (Blanco, 2014).

Altas tasas de calentamiento, minimizan el tiempo de residencia de los volátiles en el interior de la partícula, razón por la cual no se favorecen las reacciones secundarias de craqueo de gases condensables, logrando de esta manera altos rendimientos de bioaceite y baja producción de biocarbón. A pesar de que son muy limitados los estudios, la tasa de calentamiento también juega un papel importante sobre la calidad del líquido y la estructura del sólido obtenido. Se pueden producir bioaceites con menor contenido de humedad a mayores tasas de calentamiento, debido fundamentalmente a la inhibición de reacciones secundarias de deshidratación y de craqueo de volátiles, además las fracciones solubles en agua (ácido fórmico, metanol, ácido acético, etc.), fracciones pesadas (ricas en fenol y sus derivados), el contenido de CO y CO₂ también incrementa a altas tasas de calentamiento. El contenido de cetonas, levoglucosan, fenol, tolueno, aumentan con la tasa de calentamiento. Por otra parte, con altas tasas de calentamiento, se obtiene un biocarbón con menores volúmenes de poros y área superficial específica (Montoya *et al.*, 2014).

De igual forma, la velocidad de calentamiento afecta la producción de HAP. Investigaciones realizadas por Zhou *et al.* (2014) en donde analizaron la influencia de la tasa de calentamiento de pirólisis de lignina a 800 °C en la producción de HAP, compararon la pirólisis lenta a 10 °C/min con la pirólisis rápida. Determinaron que a bajas velocidades de calentamiento, caso de la pirólisis lenta, los rendimientos de HAP, en función de la muestra, son menores que a altas tasas de calentamiento, caso de la pirólisis rápida. Sin embargo, al hacer la comparación en función del peso total de los HAP detectados en el bioaceite, la pirólisis lenta tuvo un mayor porcentaje de HAP de dos anillos, pero un bajo porcentaje de HAP de tres y cuatro anillos en comparación con la pirólisis lenta.

Tamaño de partículas

La pirólisis rápida ocurre en pocos segundos donde, tanto la cinética de la reacción química, como los fenómenos de cambio de fase y los procesos de transferencia de calor y masa ejercen una notable influencia. El objetivo es llevar la partícula de biomasa a la temperatura óptima del proceso y minimizar su exposición a las temperaturas más bajas que favorezcan la formación de biocarbón (García *et al.*, 2012). En otras palabras, el tamaño de las partículas está limitado por la transferencia de calor, ya que, la conductividad térmica de la biomasa es baja y su efecto está ligado a la velocidad de calentamiento. Partículas grandes tienen bajas tasas de calentamiento mientras que las de menor tamaño se calientan rápidamente y permiten que la salida de los

vapores sea más sencilla (Blanco, 2014). Un estudio realizado arrojó que partículas mayores de 0,5 mm parecen no ser completamente pirolizadas, contrario a lo que ocurre en partículas de tamaño entre 0,25 y 0,355 mm, a 1000 °C (Septien *et al.*, 2018). Biomassas de gran tamaño no son transformadas por completo, debido a las limitaciones de la transferencia de calor, disminuyendo la eficiencia del proceso y aumentando el rendimiento del biocarbón (Trubetskaya, 2016; Pantoja 2015). Entonces, a medida que aumenta el tamaño de la partícula aumenta la producción de biocarbón y disminuye la del bioaceite (Gaston *et al.*, 2011)

Puesto que, las biomassas son pobres conductoras del calor, la influencia del tamaño y forma de las biomassas afectan el tiempo de residencia de los volátiles en el interior de la partícula, favoreciendo reacciones de craqueo que disminuyen el rendimiento de gases condensables. Entre más fina sea la partícula de biomasa, menor es la resistencia al escape de los volátiles condensables, lo que se traduce en mayores rendimientos de bioaceite recuperado. Partículas con grandes tamaños, facilitan las reacciones secundarias entre el biocarbón y los volátiles, lo cual disminuye el rendimiento de bioaceite y aumenta el del biocarbón (Basu, 2010).

Un estudio realizado para investigar el efecto del tamaño de la partícula de pirólisis en lecho fluidizado de biomasa a 500 °C usando tamaños de 0,18-5,6 mm para determinar los rendimientos y composición del bioaceite concluyeron que el aumento de tamaño de 0,3 a 1,5 mm disminuyó la producción de bioaceite y que partículas más grandes no generaban mayor disminución del bioaceite. Por otra parte, al aumentar el tamaño de la biomasa disminuía la fracción pesada y aumentaba la fracción liviana (Shen *et al.*, 2009). Sin embargo, en estudios realizados de pirólisis de biomasa a 550 °C a rangos de tamaño de biomasa <0,5; 0,5-1,4; 1,4-2,4 y 2,4-4,4 mm arrojaron que el rango óptimo de producción de bioaceite fue de 0,5-1,4mm (Aguilar *et al.*, 2015). También, Nurul *et al.* (2019) al realizar un proceso de pirolisis rápida de la cáscara de palma para tamaños de partículas de 0,150; 0,318 y 0,750 mm, obtuvo rendimientos de bioaceites de 28; 26; 25% en peso respectivamente. Resultados similares fueron obtenidos en otros experimentos realizados a 500 °C en donde se obtuvo un máximo rendimiento de bioaceite entre 0,18 - 0,85 mm (Şensöz *et al.*, 2000).

En general, el tamaño de partícula está directamente ligado con la tasa de calentamiento de las mismas, para los procesos de pirólisis rápida, la formación de bioaceites es favorecida con altas tasas de calentamiento, las cuales son obtenidas con tamaños pequeños de partícula (<1 mm). En la literatura no hay consenso acerca del tamaño de partícula ideal para incrementar la

producción de bioaceites, los resultados han estado sujetos al tipo de biomasa y tecnología empleada en la pirólisis (Montoya *et al.*, 2014). Sin embargo, se pueden emplear partículas pequeñas como, por ejemplo, en los reactores de lecho fluidizado (Ledesma, 2017).

Por otro lado, el tamaño de la partícula afecta la producción de los HAP. En experiencias realizadas de pirólisis biomassas de tamaños entre 0,025 - 0,925 mm el mayor rendimiento de compuestos aromáticos fue a tamaños intermedios entre 0,363 mm y 0,513 mm (Suriappara y Vinu, 2017).

Pruebas realizadas en biomasa de 6, 13, 18 y 25 mm a diferentes temperaturas desde 500-900°C afirmaron que a medida que aumenta el tamaño de las partículas aumenta la formación de HAP (Gaston *et al.*, 2011)

El efecto del tamaño de partícula en la pirólisis de biomasa, resultó en una disminución del rendimiento del hollín en tamaños más grande. La disminución del hollín está relacionada con la disminución de los precursores de los HAP (Trubetskaya, 2016)

A pesar de que el tamaño de la partícula de biomasa sea uno de los factores influyentes en la obtención de los HAP en la pirólisis, el mismo no ha sido ampliamente estudiado ni reportado en la literatura.

Tiempo de Residencia

El tiempo de residencia es otra variable importante en el proceso de pirólisis y se define como el tiempo promedio que una molécula permanece en el reactor, y es función del flujo de gas de arrastre y el volumen del reactor. El tiempo de residencia es función del volumen del reactor y el caudal de gas. Se calcula con la (1.7).

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (1.7)$$

Estudios experimentales encontraron un aumento en la producción de bioaceite a tiempos de residencia cortos debido a la reducción de las reacciones secundarias que, de lo contrario, se fomentan las reacciones de craqueo de los compuestos de elevado peso molecular que pasan a formar parte de los gases no condensados. Contrario a los gases, altos tiempos de residencia de

las partículas garantizan la conversión de la biomasa (Blanco, 2014; Castillo, 2008). Es importante tomar en cuenta el tiempo de residencia de los volátiles y de los sólidos en el reactor para garantizar altos rendimientos del bioaceite.

Estos tiempos están directamente ligados con las condiciones de operación (flujo de gas de arrastre) y la tecnología empleada en el proceso de pirólisis; por ejemplo, en los reactores de lecho fijo el tiempo de residencia de los sólidos es alto mientras que en un reactor de arrastre el tiempo de residencia de sólidos y volátiles es el mismo y tiende a ser muy corto (pocos segundos) dependiendo de la altura del reactor y flujo de gas de arrastre (Montoya *et al.*, 2014).

Desde el punto de vista operacional, el tiempo de residencia de los volátiles y sólidos es manipulado con el flujo de gas de arrastre o manteniendo presiones de vacío en el reactor (tecnología Pyrovac). Tiempos de residencia de volátiles muy cortos en el reactor, pueden ser contraproducentes por varias razones, en primer lugar puede favorecer el arrastre de los sólidos y, por tanto, disminuir la conversión hacia volátiles, y además puede propiciar la obstrucción de los ciclones e incluso contaminar el bioaceite recuperado en las etapas de condensación, aparte de esto no se lograrían altas tasas de calentamiento de la partícula y puede también enfriar por convección el interior del reactor (Montoya *et al.*, 2014).

En cuanto a la producción de los HAP, un estudio realizado por Mohseni-Bandpei *et al.* (2019) en donde evaluó la variación de las concentraciones para tiempos de residencia comprendidos entre 100 s y 190 s, determinando que la concentración de los HAP aumentó hasta los 145 s y por encima de este tiempo de residencia se observa una ligera disminución la cual depende de la temperatura.

Para Sánchez *et al.* (2012) el tiempo de residencia puede ser un tema muy importante, ya que potencialmente determina en gran medida la conversión de pequeños hidrocarburos a HAP y el crecimiento del hollín. En concordancia con Mohseni-Bandpei *et al.* (2019), Sánchez *et al.* (2012) en su estudio, observa diferentes comportamientos para los HAP total, para temperaturas de 799,85 °C y 899,85 °C, se sigue una misma tendencia, un aumento de concentración de HAP a medida que aumenta el tiempo de residencia. No obstante, para una temperatura de reacción de 949,85 °C, la tendencia es totalmente diferente, la concentración de los HAP aumenta desde el tiempo cero hasta los 1,28 s, a partir de este momento decrece ligeramente hasta los 2,28 s en donde comienza un ligero aumento. Esta disminución puede sugerir una posible reacción de la HAP, que tiende a convertirse en otros productos que evolucionan a compuestos más estables,

como hollín o HAP aún más pesados, los cuales no fueron identificados. Por otro lado, la concentración de HAP a 799,8 °C, disminuyó después de los 2,28 s lo que sugiere que incluso si el tiempo de residencia es largo, se necesitan temperaturas más altas para mantener los procesos de pirosíntesis para la formación de HAP. Por lo tanto, a esta temperatura, el largo tiempo de residencia tiene una influencia limitada en la formación de HAP más ligera, que podría convertirse en productos estables de mayor peso molecular, como HAP más pesada. A partir de este trabajo, se concluye que, para los experimentos realizados a la temperatura de reacción más baja, los tiempos de residencia prolongados muestran una influencia limitada en la formación de los HAP, mientras que, para las temperaturas intermedias, el tiempo de residencia del gas tiene un fuerte efecto en los HAP formados. Para temperaturas de reacción más altas, la HAP disminuye debido a su conversión en otros productos como el hollín. Por esta razón, una gran cantidad de hollín se encuentra en estas condiciones.

Factor de Oxígeno

Según un estudio realizado por Zhou *et al.* (2014) en donde comparó los rendimientos de los productos para un proceso de pirólisis en ausencia y carencia de oxígeno, denominándose esta última también como gasificación. Observó un aumento en los rendimientos de los gases y una disminución en los rendimientos de residuos sólidos en el proceso de gasificación, esto debido a la reacción del carbón con el oxígeno. Lo cual concuerda por lo expuestos por Onal *et al.* (2017) en donde informa que la presencia de vapor durante la pirólisis conduce a un aumento considerable en los rendimientos de los productos líquidos y gaseosos.

A su vez, Zhou *et al.* (2014) determinó que la pirólisis con presencia limitada de oxígeno generó más bioaceite en comparación con la pirólisis sin presencia de oxígeno. En concordancia con lo informado por Gordillo y Annamalai (2010), quienes indican que un aumento de éste produce un aumento en el rendimiento de bioaceite, debido a que la participación de O₂ promueve la formación de compuestos orgánicos oxigenados y estos, a su vez, promueven aún más las reacciones de oxidación (CO₂ o CO) lo que produce un aumento adicional del mismo. Sin embargo, Yu *et al.* (2014) reporta resultados diferentes donde el rendimiento del bioaceite disminuye con el exceso de oxígeno en un reactor de flujo arrastrado. En concordancia con lo expuesto por Ledezma (2014) quien muestra una disminución del rendimiento de los líquidos en presencia parcial de oxígeno.

Por otro lado, la presencia de O₂ durante la pirólisis resulta un factor de importancia para la producción de HAP. Rey-Salgueiro *et al.* (2004) indica que no se observaron HAP en las cenizas al emplear la cantidad mínima de O₂ en la entrada. De acuerdo con McGrath *et al.* (2003) la presencia del 5-10% de O₂ en el gas de arrastre durante la pirólisis reduce las concentraciones de HAP. El estudio realizado por Zhou *et al.* (2014b) deja en evidencia la disminución de los HAP con el factor de oxígeno. Por otro lado, se obtuvo que a elevadas concentraciones de O₂ el rendimiento de los HAP disminuyó, de acuerdo a su destrucción por oxidación (Ledesma *et al.*, 2000). En contraste, estudios realizados por Kuo *et al.* (2010) exponen, que las concentraciones de los HAP aumentan con el factor de oxígeno, este fenómeno se debe en parte a que el aumento en la proporción de oxígeno puede causar un aumento en la temperatura del lecho y, por ende, acelerar la tasa de craqueo. Del mismo modo, Sharma y Hajaligol (2003) exponen que una atmósfera oxidante incrementa los rendimientos de los HAP pero, a su vez, también puede darse la oxidación de algunas de las especies reactivas o de sus precursores antes de ser convertidos en HAP.

Un aumento en la concentración de oxígeno propicia que los mecanismos oxidativos se favorezcan. La adición de oxígeno podría potencialmente causar tres efectos: el primer efecto es la promoción de la producción de HAP, debido al aumento en la concentración del conjunto de radicales; la segunda es la producción selectiva de HAP cuyas vías de formación involucran oxígeno; y el tercer efecto es la disminución de los rendimientos de HAP debido a la oxidación (Ledesma *et al.*, 2000).

Biomasa

La composición y el tipo de biomasa son otras de las variables que influyen tanto en el rendimiento de los productos como en las concentraciones de los HAP. Las biomasas son todos aquellos residuos procedentes de actividades forestales, agrícolas y ganaderas hasta aquellos residuos domésticos e industriales (Pérez, 2016). La biomasa lignocelulósica es el tipo principal y más abundante de la misma, se encuentra constituida mayoritariamente por componentes estructurales; celulosa, hemicelulosa y lignina, y minoritariamente por componentes no estructurales (Pérez, 2016) y según la proporción en la que se encuentren estos compuestos, influyen significativamente en los productos que se pueden obtener de esta (Montoya *et al.*, 2014; Esperanza, 2000). En la Figura 1.4 se muestran los productos que se obtienen de la pirólisis de los distintos constituyentes del material lignocelulósico.

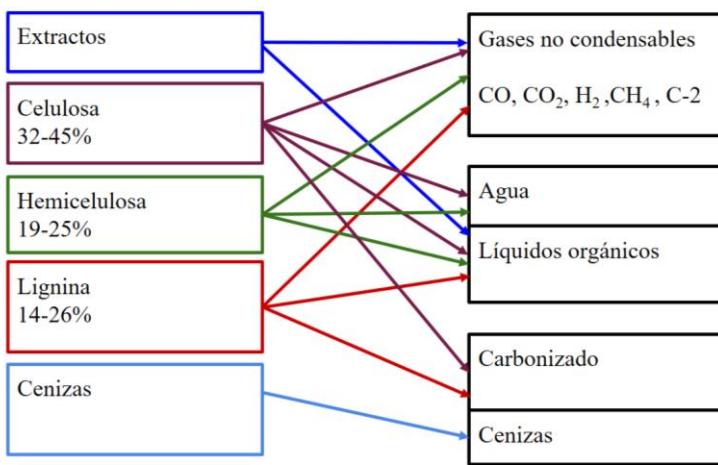


Figura 1.4. Producto de la Pirólisis de Biomasa (Montoya *et al.*, 2014).

Según estudios realizados por Zhou *et al.* (2014a) en donde se analizó las interacciones de los constituyentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) durante pirólisis rápida a 800°C de cada componente individual y de mezclas entre los componentes, evaluando los rendimientos de los productos y las composiciones de los HAP en el bioaceite. Se determinó que altos contenidos de lignina promueven la formación de biocarbón, mientras que la celulosa favorece la formación de gases y la hemicelulosa la producción de líquidos.

A su vez, al realizar los estudios de las concentraciones de los HAP producto de la pirólisis rápida de cada componente de forma individual, se obtuvo que la pirólisis de la hemicelulosa y de la lignina generó en el bioaceite HAP de 2 a 4 anillos, mientras que la concentración de los HAP encontrados en el bioaceite producto de la pirólisis de la celulosa fue bajo. A su vez, se determinó que la pirólisis de la lignina produjo mayores concentraciones de HAP que la de hemicelulosa y la de celulosa. El naftaleno fue el HAP más abundante en la pirólisis de la lignina. Los altos rendimientos de HAP en la pirólisis de esta pueden deberse a las unidades fenilo-propapano que son estructuras que no han sido encontrada en los otros constituyentes de la biomasa (Zhou *et al.*, 2014a). Véase Tabla 1.8.

Tabla 1.8. Concentraciones de HAP producidos en pirólisis rápida por los constituyentes de la biomasa (Zhou *et al.*, 2014)

HAP (ppm)	Xileno	Celulosa	Lignina
Naftaleno	16,1	7,7	143,8
1-metilnaftaleno	32,8	0,0	79,0
2- metilnaftaleno	33,6	0,0	103,9
Acenaftileno	19,9	6,4	102,0
Acenafteno	2,9	0,0	3,1
Fluoreno	19,6	6,7	33,0
Fenantreno	21,6	34,5	50,9
Antraceno	4,1	3,7	7,9
Floranteno	0,0	0,0	0,0
Pireno	5,5	0,0	6,7
Criseno, benzo(a)antraceno	0,0	0,0	10,7
Total	156,2	59,1	541,0

Al analizar las interacciones de los constituyentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) de mezclas entre los componentes, se obtuvo que la distribución de los productos obtenidos de las interacciones entre la celulosa y la hemicelulosa fueron similares a los resultados esperados, sin embargo, la producción de HAP en el bioaceite se incrementó, esto debido, a que según estudios reportados por Zhou *et al.* (2014a) la interacción de estos dos componentes durante la pirólisis rápida aumentan los rendimientos de los fenoles que son considerados como precursores de los HAP. El efecto de la interacción de la lignina y la hemicelulosa no fue significativa pero la concentración de HAP obtenido en el bioaceite disminuyó. La pirólisis rápida de la mezcla de celulosa y lignina muestra una mayor influencia en la interacción entre estas, con una disminución en el rendimiento de los gases no condensables y del biocarbón y en consecuencia, produjo un aumento del rendimiento del bioaceite. El análisis realizado para el bioaceite en este caso mostró que las cantidades de 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno y pireno aumentaron mientras que el naftaleno, acenaftileno, criseno y benzo(a)antraceno disminuyeron, esto debido a las interacciones entre la celulosa y la lignina es compleja.

1.4.1.3. Tecnologías disponibles para el proceso de pirólisis rápida

Existen diversas tecnologías con las que se puede llevar a cabo el proceso de pirólisis rápida. Dentro de las que se pueden mencionar están los reactores de lecho fijo, lecho fluidizado,

lecho circulante, caída libre, cono rotatorio, por abrasión, al vacío, entre otras. Los reactores de lecho fluidizado, en conjunto con los de caída libre, son los más reportados en la literatura y los que más aceptación han tenido en la industria debido a sus beneficios en costos de construcción y operación (Montoya *et al.*, 2014; Blanco, 2014; Martínez *et al.*, 2010; González *et al.*, 2010).

Reactores de lecho fluidizado

Esta tecnología es utilizada ampliamente en la industria tanto de procesos químicos como de petróleo desde hace más de 50 años. Las variables de diseño de este tipo de reactores son el tiempo de residencia, el flujo de gas de arrastre, la velocidad de calentamiento, el tamaño de partícula, entre otras (Faxas *et al.*, 2009). Las investigaciones han demostrado que entre las características de estos reactores se puede mencionar que tienen un alto rendimiento de conversión de biomasa, con tiempos de residencia comprendidos entre 0,5-2 s, el tamaño de la partícula recomendado es menor a 2,3 mm y los mecanismos de transferencia de calor son conducción, ya sea, a través de serpentines y/o chaquetas con un 94%, seguido de la convección producto del fluido del gas de arrastre con un 4% y por último la radiación con un 1% (Montoya *et al.*, 2014). En la Figura 1.5 detalla el esquema de un pirolizador de lecho fluidizado.

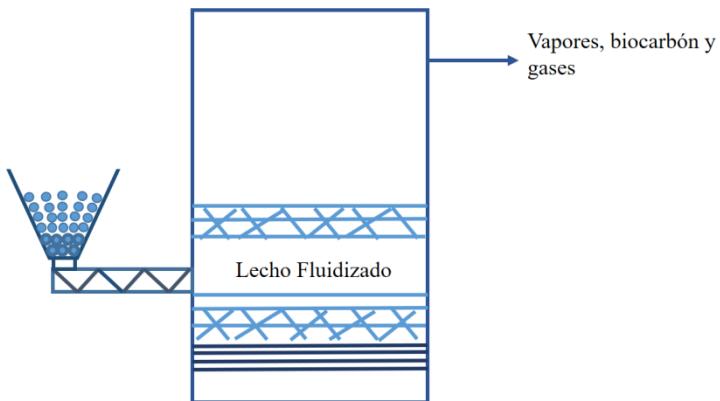


Figura 1.5. Esquema del reactor de pirólisis rápida en lecho fluidizado (Montoya *et al.*, 2014).

Generalidades del lecho fluidizado

El lecho fluidizado es un conjunto de partículas sólidas dispuestas en un volumen y mediante el paso de un fluido; gas, líquido o una combinación de ambos, a través del lecho se produce la suspensión de éstas. En este punto la fuerza de fricción entre el fluido y las partículas

se equilibra con el peso de éstas, desapareciendo la componente vertical de la fuerza de compresión entre partículas adyacentes. De este modo, la pérdida de carga a través de un volumen determinado de lecho es igual al peso de las partículas existentes por unidad de área.

Los beneficios que trae consigo emplear la tecnología de reactor de lecho fluidizado son (Barreira, 2007; Martín *et al.*, 2011):

- Las partículas no estén en permanente contacto, sino que logra un efecto de mezclado que favorece el contacto entre las fases presentes logrando una alta conversión y eficiencia.
- El comportamiento fluido que adquieren las partículas, que facilita las operaciones.
- La agitación y mezcla perfecta de sólidos conduce a condiciones constante de temperatura en el lecho.
- Es apto para operaciones a gran escala.
- La velocidad de transferencia de masa y calor es más elevada en los sistemas fluidizados que en otros tipos de sistemas de mezclado.
- Resiste, eficientemente, las rápidas variaciones de temperatura. Responde lentamente a los cambios bruscos en las condiciones de operación y ofrece un gran margen de seguridad, evitando pérdidas de temperatura en reacciones altamente exotérmicas.

Regímenes de fluidización

Durante el proceso de fluidización se presentan tres velocidades de fluidización (Marcelo *et al.*, 2017). La velocidad mínima de fluidización (U_{mf}) es la velocidad superficial mínima necesaria para que se dé inicio a la fluidización. Se produce una leve expansión del lecho asemejándose a las propiedades de los líquidos (Flores y Posada, 2007). Esta se caracteriza por la vibración de algunas partículas que se encuentran en la superficie más alta del lecho (Marcelo *et al.*, 2017) en donde se iguala la pérdida de carga con las fuerzas de empuje en las partículas producidas por el paso del gas (Martínez *et al.*, 2010; Montes, 2010). Depende de la forma, tamaño y densidad de la partícula que conforma el lecho, como se observa en la Ecuación(1.8). Para facilitar el cálculo teórico de la misma se ha hecho uso del número adimensional Reynolds (Re), Ecuación(1.9), que es función del diámetro de la partícula (d_p), la densidad del gas (ρ_g), la viscosidad del gas (μ_g), la densidad de la partícula (ρ_p), la aceleración de gravedad (g) y de unas constantes, a_1 y a_2 , que han sido calculadas por varios autores (Martín *et al.*, 2011).

Seguidamente, se tiene la velocidad de fluidización, que son aquellas velocidades en las cuales las partículas se mueven sin una trayectoria definida y su valor no es fijo, sino que se encuentra comprendido entre la velocidad mínima de fluidización y la velocidad terminal (Marcelo *et al.*, 2017).

Por último, la velocidad terminal, es la velocidad a la cual una partícula puede ser arrastrada por el paso de la corriente de un fluido, haciendo que el lecho llegue a ser menos denso. A ésta velocidad la resistencia por rozamiento ejercida en una partícula por el gas ascendente se iguala a la fuerza de gravedad (peso efectivo) (Conesa, 2015) y se puede calcular mediante la Ecuación(1.10).

$$U_{mf} = \frac{Re \times \mu g}{dp \times \rho g} \quad (1.8)$$

$$Re = (al^2 + \frac{a2 \times (dp^3 \times \rho g \times g \times (\rho p - \rho g))}{\mu g^2})^{0.5} - al \quad (1.9)$$

$$U_t = \left(\frac{4 \times g^2 \times (\rho s - \rho g)^2}{225 \times \mu g \times \rho g} \right)^{1/3} dp \quad (1.10)$$

Dependiendo de la velocidad del gas se distinguen diferentes regímenes de fluidización, donde por orden creciente de velocidad se conoce:

El lecho fijo, en este caso la velocidad no ha superado la velocidad mínima de fluidización y por ende, no se produce la fluidización de las partículas (Montes, 2010). Posteriormente, se pasa al estado en comienzo de fluidización, donde la velocidad alcanza la velocidad mínima de fluidización y en este estado, las partículas se encuentran suspendidas por el flujo ascendente del fluido (Barreira, 2007). Seguidamente, se presenta el régimen burbujeante, donde la velocidad es superior a la velocidad mínima de fluidización, y aparecen a través del lecho burbujas de gas que ascienden, debido a las inestabilidades de este régimen (Montes, 2010). Además, el lecho no se

expande mucho más de su volumen de mínima fluidización (Barreira, 2007). Finalmente, se alcanza el régimen turbulento al operar por encima de la velocidad terminal de algunas o de todas las partículas que conforman el lecho (Montes, 2010). En este, se produce la coalescencia de burbujas de gas y el crecimiento de las mismas a medida que asciende por el lecho (Barriera, 2007).

Fundamentos hidrodinámicos

Cuando un gas se mueve de forma ascendente a través de un lecho fijo de partículas, el mismo experimenta una pérdida de carga debido a la resistencia por fricción, la cual incrementa por el aumento de la velocidad. Sin embargo, se llega un punto donde las partículas se encuentran sustentadas en el gas, aumentando la separación entre ellas y comenzando a fluidizar el lecho, de modo que el empuje del gas sobre las partículas se iguala con el peso aparente del lecho. La pérdida de carga se puede definir como la ecuación (1.11)

$$\text{pérdida de carga en el lecho} = \frac{\text{peso aparente de las partícuas del lecho}}{\text{sección transversal del lecho}} \quad (1.11)$$

En la Figura 1.6 se observa como varía la pérdida de carga en función de la velocidad, obteniendo una curva que presenta una histéresis con el cambio de dirección del flujo de gas. Si la velocidad del gas es ascendente es el trayecto (O'ABC) y si es descendente es el tramo (ODC). Como se evidencia, cuando el gas tiene sentido ascendente, existe una mayor pérdida de carga en el tramo (O'AB) ya que en este caso hay que vencer las fuerzas de atracción entre las partículas del lecho, a medida que se incrementa la velocidad del gas desde cero. Mientras que cuando el gas tiene sentido descendente, no se observa el mismo comportamiento ya que se está partiendo de un lecho fluidizado y ya se ha vencido las fuerzas de atracción entre las partículas.

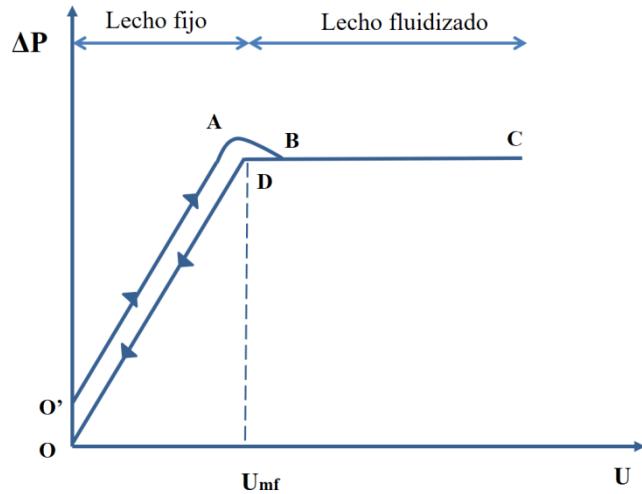


Figura 1.6. Pérdida de carga en el lecho con respecto a la velocidad superficial del gas (Barreira, 2007).

Ahora bien, en cualquiera de los casos ya sea en sentido ascendente o descendente, se observan dos tramos bien diferenciados entre sí; un tramo que corresponde al estado de lecho fijo definido por los segmentos $O'A/OD$, donde la pérdida de carga aumenta con la velocidad superficial del gas, y otro tramo que corresponde al estado de lecho fluidizado, donde la pérdida de carga permanece constante frente al aumento de la velocidad superficial del gas, definido por los segmentos BC/DC (Barreira, 2007).

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describe la metodología empleada para la realización de los objetivos planteados, que se puede observar Figura 2.1. Este proyecto fue llevado a cabo en tres fases, la fase I, consistió en el acondicionamiento del material lignocelulósico, en la fase II, se procedió a la realización del montaje experimental, para lo cual fue necesario la realización de cálculos previos en cuanto a la hidrodinámica de la biomasa se refiere y, por último, en la fase III, se procedió a la caracterización de los productos.

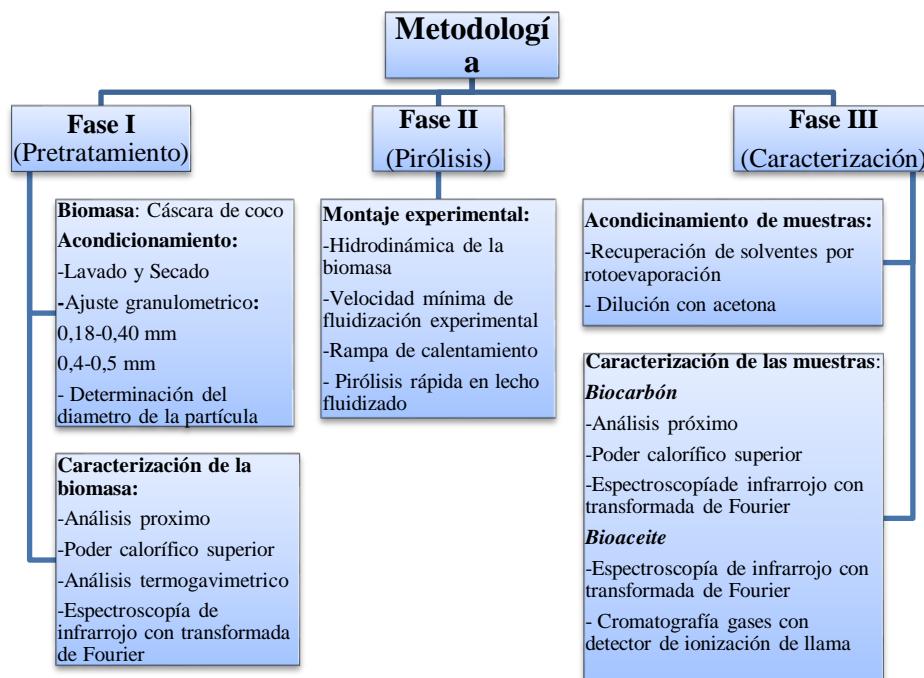


Figura 2.1. Esquema general de la metodología experimental propuesta.

2.1. Fase I. Pretratamiento de la muestra

Para llevar a cabo la investigación se empleó como material lignocelulósico la cáscara (endocarpio) de coco que fue recolectado en las costas de Venezuela. Se lavaron para remover la tierra y cualquier impureza. Seguido, se colocaron en una estufa a 110 °C por 24 horas aproximadamente para retirar el exceso de agua y humedad.

2.1.1. Ajuste granulométrico

Para obtener las muestras de ensayo de la investigación se efectuó la trituración y tamizado de la cáscara de coco hasta obtener las granulometrías deseadas de 0,18-0,4 mm y 0,4-0,5 mm. Se trituró con un molino corona Mora & CIA, LTDA y se emplearon tamices marca Prüfsieb.

2.1.2. Diámetro de la cáscara de coco

Para el cálculo de la hidrodinámica de la biomasa fue necesario determinar el diámetro promedio de cada una de las granulometrías empleadas.

2.1.2.1. Descripción del equipo empleado para determinar el diámetro de la partícula

El diámetro de la muestra empleada en la pirólisis se determinó usando el Software ImageJ V 1.50. Las imágenes digitales se obtuvieron usando un microscopio Leica CTR 6000 colocando como características un objetivo 10x, con método de contraste IL-BF y con ajuste de iluminación con una apertura de 7, campo de 2 e intensidad fina de 1 y un aumento total de 100 μm .

2.1.2.2. Procedimiento realizado para determinar el diámetro de la partícula

Para determinar el diámetro de las partículas de cáscara de coco se usó el microscopio para obtener las imágenes digitales. Se colocó la muestra en una lámina portamuestra. Se tomó la foto de cada partícula individualmente. Posteriormente, se analizaron usando el software ImageJ V 1.50. Para poder procesar las imágenes y determinar sus medidas, se colocaron en 8-bit y estableciendo fondo negro. Se pusieron en binario y se completaron las partículas rellenando los hoyos. Se hizo uso de un macro para analizar todas las imágenes de la misma forma, ver Apéndice A.

2.1.3. Ensayos de caracterización de la materia prima

2.1.3.1. Análisis próximo

El análisis próximo permite determinar los porcentajes de humedad, carbón fijo, cenizas y materia volátil.

Se realizó el análisis próximo a la muestra de cáscara de coco y a los bioarbones, según la norma ASTM D7582-10, en una termobalanza modelo TGAQ500. El método trabajó con nitrógeno como gas de arrastre grado de alta pureza (AP) y aire como gas oxidante.

Humedad

La humedad de la biomasa es representada como la cantidad de agua por unidad de masa de sólido seco. El contenido de humedad de ésta se clasifica como humedad libre, que hace referencia a la humedad que se encuentra absorbida en la parte externa de la biomasa, la cual es lograda por el equilibrio de difusión del agua entre el aire atmosférico y la partícula sólida; y la humedad ligada que está asociada al contenido de agua que se encuentra en el interior de los capilares y poros de las estructuras celulares, adicionalmente al agua unida por puentes de hidrógeno con otros compuestos presentes en la biomasa.

Material volátil

El contenido de material volátil se refiere a los compuestos orgánicos condensables y no condensables que son liberados a la atmósfera cuando esta es calentada. La liberación del material volátil está relacionada con la temperatura y la tasa de calentamiento.

Carbón fijo

El porcentaje de carbón fijo es la masa de materia orgánica que queda luego de que se ha liberado el material volátil y la humedad. No existe una forma directa para determinar el porcentaje de carbón fijo. Es por ello, que el mismo fue determinado por la diferencia de 100% de la suma de los valores de humedad, cenizas y material volátil

Cenizas

El contenido de cenizas es el residuo inorgánico que queda luego de que la biomasa ha sido sometida a la combustión completa. Los principales elementos presentes en las cenizas son el Na, K, Ca, Si, Fe, Mg, Mn, Cl, Cr.

2.1.3.2. Poder calorífico superior

El poder calorífico superior (PCS) hace referencia a la cantidad de energía por unidad de masa que se puede desprender de una reacción de oxidación (Demirbaş, 2000). Se calculó a través de la ecuación (2.1), que depende del porcentaje de carbón fijo (CF) y del porcentaje de material volátil (MV) de la muestra (Cordero *et al.*, 2001). Se calculó para la biomasa y para los biocarbonos.

$$PCS = 354,3 \times CF + 170,8 \times MV \quad (2.1)$$

2.1.3.3. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés “Thermogravimetric Analysis”) es una técnica termoanalítica que se basa en medir el cambio de peso de un material en relación al aumento progresivo de la temperatura en función del tiempo en una atmósfera controlada (Hernández, 2011).

Para el análisis se empleó una termobalanza, modelo TGAQ500. Se introdujo la muestra a la termobalanza en modo dinámico con una rampa de calentamiento de 50°C/min. Inicialmente, se calentó la muestra hasta $(150,00 \pm 0,01)$ °C, una vez que se estabilizó este valor, se aumentó hasta $(890,00 \pm 0,01)$ °C y se mantuvo a esta temperatura durante $(1,00 \pm 0,01)$ min, posteriormente se bajó la temperatura a $(500,00 \pm 0,01)$ °C. Se empleó nitrógeno como gas de arrastre grado AP.

Del análisis se obtuvo una curva de pérdida de peso respecto a la temperatura y una curva de la derivada de la misma donde se muestra los picos máximos de descomposición.

El análisis se hizo para la cáscara de coco y los biocarbonos obtenidos.

2.1.3.4. Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier

La espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés “Fourier Transform Infrared”) es una técnica de caracterización química para determinar los enlaces presentes en el compuesto en estudio y poder deducir grupos funcionales. Se basa en la

absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá energía cuando ésta sea igual a la necesaria para que se produzca una transición vibracional de la molécula (Urien, 2013).

Se realizaron en un espectrofotómetro FTIR del modelo Nicolet iS5 de Thermo Scientific, USA; equipado con un accesorio de reflectancia atenuada. Este análisis se realizó tanto a la biomasa como al bioaceite.

2.2. Fase II. Montaje Experimental para la pirólisis

Previo a la realización del montaje experimental para el proceso de pirólisis en lecho fluidizado, se procedió a realizar el cálculo de la hidrodinámica de la biomasa y, además, se determinó la velocidad mínima de fluidización experimentalmente con la caída de presión en el lecho.

2.2.1. Hidrodinámica de la biomasa

Previo a la determinación de la velocidad mínima de fluidización de forma experimental, se realizaron los cálculos teóricos que definen la hidrodinámica de la biomasa en el lecho fluidizado, empleando las ecuaciones (1.8), (1.9) y (1.10).

2.2.1.1. Obtención de la velocidad mínima de fluidización

Para hallar la velocidad mínima de fluidización se empleó un método empírico. Se realizaron una serie de mediciones experimentales de la pérdida de carga en el lecho para diversos valores de la velocidad superficial del gas, en un rango comprendido desde el régimen de lecho fijo hasta el lecho fluidizado. Se estableció una dependencia entre las dos variables, como se puede observar en la curva representada en la Figura 1.6. La velocidad mínima de fluidización (U_{mf}) corresponde a la intersección entre las rectas de pérdida de carga (ΔP) en los regímenes de lecho fijo y lecho fluidizado (Barreira, 2007).

Descripción del montaje experimental para medir la caída de presión del lecho

Se midió la caída de presión para las dos granulometrías. En la Figura 2.2 se muestra el montaje experimental empleado para dicho fin.

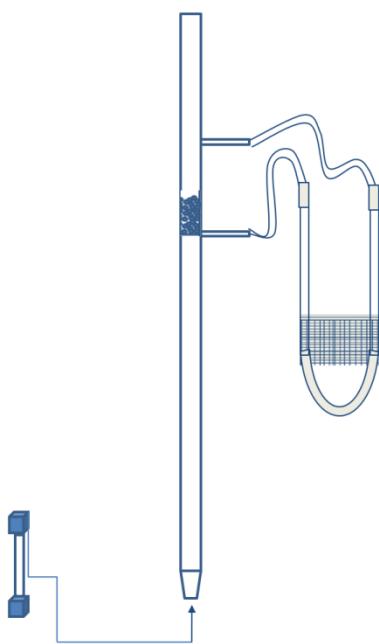


Figura 2.2. Montaje experimental utilizado para medir la caída de presión en el lecho.

El montaje experimental constaba de un reactor de cuarzo de $(1,00 \pm 0,01)$ cm de diámetro y $(45,0 \pm 0,1)$ cm de longitud el cual disponía de dos tubos capilares a un lado del reactor separados entre sí por una distancia de $(10,0 \pm 0,1)$ cm, con ambos extremos abiertos. Estos se encontraban conectados a través de dos mangueras a un tubo de vidrio en forma de U, de aproximadamente 1mm de diámetro y $(27 \pm 0,1)$ cm de longitud, al que se le introdujo hexano, ya que por su baja densidad permitía el desplazamiento del mismo dentro del tubo capilar con el flujo de nitrógeno que iba entrando en el reactor. Para cuantificar este desplazamiento se dispuso de un papel milimetrado en la parte posterior del tubo capilar. Dentro del reactor se colocó a la altura del primer capilar $(25,0 \pm 0,1)$ cm un distribuidor que consiste en una malla de cobre a la cual se le dio una forma cilíndrica con diámetro aproximado de $(1,00 \pm 0,01)$ cm. Para medir el flujo de nitrógeno que se introduce en el reactor a través de una manguera, se emplea un rotámetro de vidrio, marca Lab-Crest Div F&P. CO Meter Tube Cat No. 448-225. El cual fue previamente calibrado con un flujómetro marca Supelco de diámetro interno $(1,0 \pm 0,1)$ cm y volumen de 25 mL. Para suministrar el nitrógeno (N_2) se empleó un cilindro de ultra alta pureza (UAP), con una capacidad de 6 m^3 y se trabajó a una presión de 206,842 kPa a 25°C . Este cilindro estaba

conformado por una válvula de presión para regular la salida del N₂, sin embargo, en el mismo se instaló una válvula de tipo aguja para controlar en mejor medida la salida de flujo a introducir en el reactor.

Procedimiento para medir la caída de presión

Para la medición de la caída de presión se pesó aproximadamente ($1,0000 \pm 0,0001$) g de muestra y se introdujo la misma dentro del reactor. Se procedió a abrir toda la válvula del cilindro de nitrógeno, con la válvula de aguja totalmente cerrada y, posteriormente, se comenzó a abrir la misma de forma controlada, midiendo el flujo con la escala del rotámetro. A medida que se iba avanzando en la escala del mismo, se iba cuantificando el desplazamiento producido en el tubo capilar debido a la caída de presión del lecho. Este procedimiento se realizó por triplicado para las dos granulometrías.

De este modo, con los datos obtenidos durante la experimentación, se procedió a graficar la caída de presión en función de la velocidad superficial del gas, tal como se aprecia en la Figura 1.6, y a identificar el punto en donde se tiene la máxima caída de presión, correspondiente a la velocidad mínima de fluidización.

2.2.2. Determinación de la rampa de calentamiento del horno

Se procedió al cálculo de la rampa de calentamiento del reactor, debido a que se conoce que existe un gradiente de temperatura entre el horno y el lecho.

2.2.2.1. Descripción del montaje experimental para obtener la rampa de calentamiento del horno

Para ello se realizó el siguiente montaje, Figura 2.3, que constaba de un reactor (A) de cuarzo de ($1,0 \pm 0,1$) cm de diámetro y ($21,3 \pm 0,1$) cm de longitud con un distribuidor a una altura de ($2,0 \pm 0,1$) cm de la parte inferior y un tubo capilar a una distancia de ($1,5 \pm 0,1$) cm del extremo superior y de longitud ($4,675 \pm 0,001$) cm con extremo abierto. Se introdujo una termocupla tipo K por el extremo superior del reactor. El reactor se colocó dentro de un horno tubular de ($11,7 \pm 0,1$) cm de longitud, diámetro interno ($2,50 \pm 0,01$) cm, resistencia de ($30 \pm 0,01$) Ω que trabaja hasta un máximo de temperatura de 1000°C, capaz de alcanzar tasas de calentamiento por encima de los 1000 °C/s, y contaba con un refractario interno y una termocupla tipo S. Además, se colocó un refractario entre el horno y el reactor. Se dispuso el horno en un soporte universal con un elevador que facilita su desplazamiento vertical, conectado a un

controlador de temperatura de marca Mypin, modelos TA4 operado manualmente. Se usó un rotámetro de vidrio marca Lab-Crest Div F&P. CO Meter Tube Cat No. 448-225 previamente calibrado con un flujómetro marca Supelco de diámetro interno de $(1,00 \pm 0,01)$ cm y volumen de 25 mL. El rotámetro, que permitía controlar el flujo, estaba conectado al reactor y a los cilindros de oxígeno y nitrógeno, a través de mangueras. El cilindro de oxígeno tenía capacidad de 10m^3 y se trabajó a una presión de 206,842 kPa a 25°C . De igual forma, se le instaló con una válvula de tipo aguja para un mejor control del flujo.

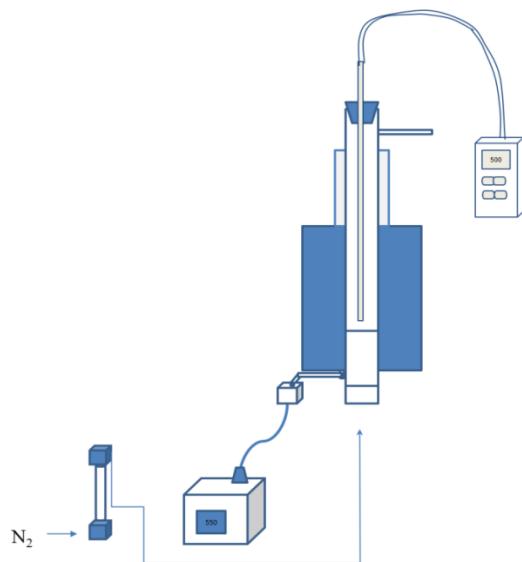


Figura 2.3. Montaje experimental utilizado para medir la rampa de calentamiento en el reactor.

2.2.2.2. Procedimiento para obtener la rampa de calentamiento en el reactor

Para la obtención de la rampa de calentamiento en el reactor inicialmente se abrió la válvula del cilindro de nitrógeno regulando el flujo previamente establecido. Luego, se aumentó la temperatura del horno $100^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura evaluar. Se realizó para las temperaturas de 500°C y 600°C . Una vez alcanzada la temperatura deseada, se procedió a bajar el horno hasta el distribuidor y se registró el tiempo cada vez que la temperatura indicada por la termocouple alcazaba 100°C .

2.2.3. Variables operacionales de la Fase II

Se propone un diseño experimental de 2^3 con una matriz experimental de 8 combinaciones posibles, realizadas por duplicado. La nomenclatura que se empleó para identificar las diferentes

combinaciones operacionales evaluadas en las muestras correspondientes a la fase de carbonización tiene la siguiente forma

XYZ

Se evaluaron tres variables operacionales: granulometría (X), temperatura (Y) y composición del gas (Z), estableciendo dos valores para cada uno, como se muestra en la Tabla 2.1 donde se indica de forma detallada el significado de los caracteres alfabéticos empleados.

Tabla 2.1. Variables involucradas en el proceso de pirólisis rápida en lecho fluidizado.

Código	Granulometría (mm)	Código	Temperatura (°C)	Código	Composición del gas
P	0,18-0,4	500	500	N	100% N ₂
G	0,4-0,5	600	600	S	95% N ₂ 5% O ₂

Ejemplo: P500N, lo que indica granulometría 0,18-0,4 mm, temperatura de 500 °C y composición del gas 100% N₂.

2.2.4. Pirólisis rápida en lecho fluidizado

2.2.4.1. Descripción del Montaje Experimental para la pirólisis en lecho fluidizado.

Para la obtención de los gases condensables resultó necesaria la realización de un montaje experimental que cubriera los parámetros y condiciones que implica llevar a término un proceso de pirólisis rápida.

Se realizó el mismo montaje experimental del Apartado 2.2.2.1 y, adicionalmente, se conectaron dos trampas de gas de 125 mL de capacidad en serie a través de unas mangueras de neopreno y codos de plástico. La primera trampa contenía (50 ± 1) mL de diclorometano y la otra contenía (50 ± 1) mL de tolueno, disolventes que fueron seleccionados por su afinidad con los HAP que se estudiaron (Armendáriz *et al.*, 2006). La trampa de diclorometano recibía los gases directamente desde el reactor y los gases que no eran absorbidos en esta trampa pasaban a la trampa de tolueno, la cual estaba abierta a la atmósfera para dar salida a los gases cuyos componentes no fueron absorbidos. Véase Figura 2.4.

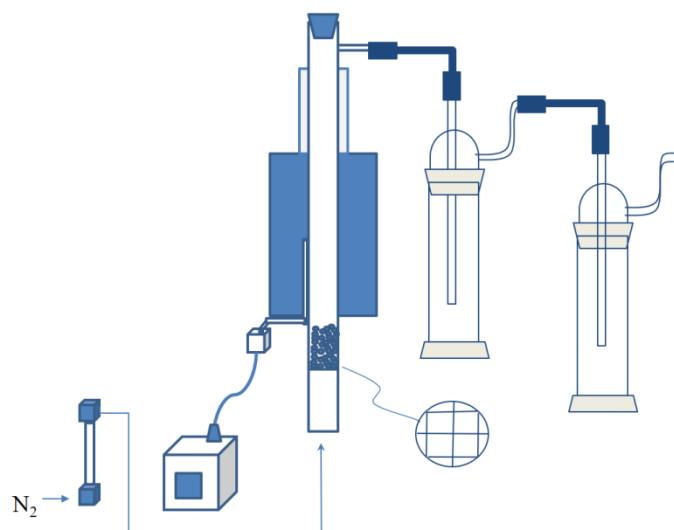


Figura 2.4. Montaje experimental utilizado para la reacción de pirólisis rápida en lecho fluidizado.

2.2.4.2. Procedimiento de pirólisis rápida en lecho fluidizado.

Para llevar a cabo la pirólisis se introdujo al reactor aproximadamente ($1,0000 \pm 0,0001$) g de muestra, cerrando la salida de la parte superior del reactor con un tapón de goma, al cual previamente se le colocó grasa de alto vacío para evitar fugas. Se procedió a abrir la válvula del cilindro de nitrógeno y la de oxígeno según fuese el caso de estudio, y se reguló el flujo usando las válvulas de agujas de acuerdo a lo que indicaba el rotámetro. Seguido, se procedió a aumentar la temperatura del horno $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta llegar a la temperatura deseada. Luego, se bajaba el horno hasta un ($1,0 \pm 0,1$) cm del extremo inferior del reactor, altura que permitía que toda la muestra se encontrase en una zona efectiva de transferencia de calor. Luego de 10 min se subía el horno hasta el tubo capilar, se procedía a cerrar las válvulas del gas, a apagar el horno y se dejaba enfriar el reactor. Posteriormente, se extraía el carbonizado para ser pesado. Por otro lado, los gases absorbidos en las trampas eran trasvasados a balones aforados de 25 mL, las cuales, previamente, se limpiaban y curaban. Los balones aforados se almacenaron en la oscuridad para evitar la degradación de los compuestos obtenidos. Se repitió el procedimiento para las distintas condiciones a evaluar.

2.3. Fase III. Caracterización de los productos de pirólisis

Para analizar hidrocarburos aromáticos policíclicos se tomaron en cuenta dos etapas, la etapa de concentración y la etapa de cromatografía.

2.3.1. Acondicionamiento de los productos de pirólisis

2.3.1.1. Descripción del montaje experimental

Para la concentración del bioaceite se empleó un rotoevaporador marca Yamato BM500 Water Bath. Dentro de los instrumentos y equipos empleados para este procedimiento, se empleó un balón de fondo redondo y una bomba de vacío marca Shimadzo, modelo GDH 60, de 200 W de potencia, 115 V y 1400-1680 RPM. En la Figura 2.5 se observa el montaje experimental empleado.

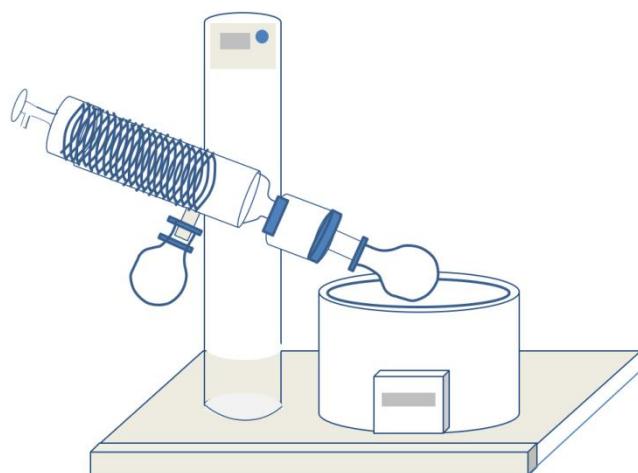


Figura 2.5. Montaje experimental para la rotovaporación del solvente y concentración del bioaceite.

2.3.1.2. Procedimiento

Se concentraron las muestras obtenidas en la Fase II en los balones aforados de 25 mL empleando el rotoevaporador. En primer lugar, se procedió a rotovaporar el diclorometano, debido a que el punto ebullición de este compuesto es de 40 °C (IPCS, 2005). Consecutivamente, para la recuperación de la fracción en tolueno, el cual posee un punto de ebullición de 111 °C, se trabajó a presión de vacío. Destacando que gracias a la diferencia de los puntos de ebullición

entre estos solventes y los de los HAP, se garantizó que no se evaporaran estos últimos. Véase Tabla 1.1.

Una vez pesadas las fracciones de biocateite y recuperado el solvente, las fracciones se pasaron a balones aforados de 10 mL, empleando acetona como disolvente, debido a la alta miscibilidad en disolventes orgánicos que presentan los HAP (Armendáriz *et al.*, 2006). En concordancia, con la metodología empleada por Mohseni-Bandpei *et al.* (2019) quien empleó acetona para analizar mediante GC-FID muestras de aceites pirolíticos.

Seguidamente, se transvasaron en viales de 1,5 mL, los cuales se sellaron con septum de silicona y se almacenaron refrigerados.

2.3.2. Análisis de las muestras

2.3.2.1. Cromatografía

Dentro de los métodos más comunes para analizar HAP se encuentran la cromatografía de gases con detectores de ionización de llama (GC-FID, por sus siglas en inglés “Gas Chromatography – Flame Ionization Detector”) (Díaz, 2006)

La cromatografía de gases se emplea cuando los componentes de la mezcla de interés son volátiles o semivolátiles y térmicamente estables a temperaturas de hasta 350-400°C. Se suele emplear para confirmar la presencia de un compuesto en una muestra determinada. Sin embargo, puede haber diferentes compuestos que presenten el mismo comportamiento cromatográfico bajo condiciones idénticas. Por tanto, las mejores técnicas de análisis cualitativo son las que combinan la capacidad de separación de la cromatografía con la capacidad de la identificación de técnicas como la espectroscopia de masas y de ionización de llama, que son técnicas acopladas. Otro de sus usos es la cuantificación de cada uno de los componentes presentes en la mezcla mediante el empleo de curvas de calibración de cada uno de los patrones. (Gutiérrez y Droguet, 2002).

Cromatografía de gases con detectores ionización de llama

Por otro lado, el detector de ionización de llama se basa en el principio de que la conductividad eléctrica de un gas es directamente proporcional a la concentración de las partículas cargadas dentro del gas. Cuando un compuesto orgánico se quema en una llama H₂-aire se generan iones y electrones que conducen electricidad. La cantidad de iones producidos es proporcional a la cantidad de átomos de carbono reducidos en la llama por unidad de tiempo (Araque y Ruíz, 2017).

Para los análisis por CG-FID se empleó un equipo marca Hewlett Packard 6890, con una columna modelo Restek Rti-5ms Capilar 30 m x 250 microm x 0,25 microm nominal, de temperatura máxima de 320 °C y flujo constante. Para la rampa de calentamiento, inicialmente, la temperatura se fijó a 45 °C durante 1min, luego se aumentó a 150 °C a 20 °C/min, seguidamente se alcanzó una temperatura de 270 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min y por último con una rampa de calentamiento de 5 °C/min se alcanzó los 300°C y se mantuvo durante 5 min. El gas de arrastre empleado fue nitrógeno de UAP. El volumen de inyección fue de 3 µL a 290 °C, 77,77 kPa y 59,1 mL/min. La temperatura del detector de ionización de llama se fijó a 300 °C.

El análisis se realizó para 8 muestras de bioaceite y se empleó un patrón madre de 18 HAP, catalogo N° Z-014G-FL disuelto con 50% de diclorometano y 50% de benceno. Los analitos presentes en este patrón se pueden observar en la Tabla 2.2. El patrón madre se diluyó hasta obtener concentraciones de 1, 2, 3 y 4 ppm respectivamente, lo que permitió, el análisis cualitativo y cuantitativos los HAP presentes en el bioaceite.

Tabla 2.2. Analitos presentes en los patrones empleados en CG-FID.

Analitos	Tiempo de Retención
Naftaleno	7,85
2-Metilnaftaleno	8,97
1-Metilnaftaleno	9,13
Acenaftileno	10,45
Acenafteno	10,75
Fluoreno	11,61
Fenanreno	13,22
Antraceno	13,31
Fluoranteno	15,23
Pireno	15,61
Benzo(a)antraceno	17,66
Criseno	17,72
Benzo(b)fluoranteno	20,15
Benzo(k)fluoranteno	20,15
Benzo(a)pireno	21,05
Indeno(1,2,3 CD)pireno	25,74
Dibenzo(a,h)antraceno	25,74
Benzo(g,h,i)pirileno	26,82

Con los diferentes espectros de las muestras y los patrones, se procedió a identificar los HAP, los cuales venían dados por los tiempos de retención correspondientes para cada pico y, a su vez, se determinó el área de los mismos.

Posteriormente, para el cálculo de la concentración de los HAP presentes en el bioaceite, se realizó curvas de calibración con los patrones para cada analito basada en el cambio de área en función de la concentración. De esta forma, con el área del pico, se obtuvo la concentración de los HAP identificados.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados de esta investigación se presentan en función de la metodología experimental. En la fase I se presenta la caracterización de la biomasa, en la fase II se dan los resultados hidrodinámicos, teóricos y experimentales, necesarios para el montaje experimental para el proceso de pirólisis rápida y en la fase III se presenta la caracterización de los productos obtenidos a fin de determinar sus rendimientos y cómo varía su composición con las condiciones operacionales, de acuerdo al análisis proximal, ensayos espectroscópicos de infrarrojo. Además, se realizaron análisis por cromatografía de gases en el bioaceite estudiando la presencia de los HAP.

3.1. FASE I. Caracterización de la biomasa

Se procedió a la caracterización de la biomasa. Para ello, se realizó el análisis proximo, se determinó el poder calorífico y se efectuó el análisis de infrarrojo por transformada de Fourier.

3.1.1. Análisis próximo y poder calorífico

En la Tabla 3.1 se evidencia que la cáscara de coco tiene un alto contenido de materia volátil (MV). Comparando el análisis próximo de las granulometrías, se observa que la G tiene mayor cantidad de MV como también de humedad que para la de P a diferencia del porcentaje de cenizas y carbón fijo (CF) que resultó ser mayor para ésta. La diferencia de estos valores puede deberse a que, el ajuste granulométrico de la biomasa, puede influir sobre la proporción de la celulosa, hemicelulosa y lignina en los distintos cortes, debido a la heterogeneidad de la biomasa y diferencias de rigidez de los distintos componentes en la misma al ser llevado a las dos granulometrías de trabajo. Al realizar el análisis próximo para cada componente estructural de la biomasa Zhou *et al.* (2014a) observó que la celulosa tiene los mayores contenidos de materia volátil con un 97,94% en peso, seguido por la hemicelulosa con un 82,60% en peso y por último

la lignina que contiene el menor porcentaje en peso de material volátil con un 54,61%, por ser esta última una molécula más compleja y de mayor resistencia a la degradación térmica

No obstante, en cuanto al de carbón fijo, la lignina tiene el mayor contenido de este con un 29,25% en peso, mientras que la hemicelulosa y la celulosa tienen los menores porcentajes con 13,57% en peso y un 1,98% en peso, respectivamente. El mismo comportamiento se observa en la ceniza, donde la lignina contiene un 16,15% en peso, mientras que la hemicelulosa contiene un 3,83% en peso y la celulosa el menor porcentaje con un 0,07% en peso. El estudio anterior, permite inferir que la granulometría G tiene mayor cantidad de compuestos más pesados, como la lignina y una menor proporción de compuestos menos complejos, como la celulosa y hemicelulosa. Caso contrario para la granulometría P.

Tabla 3.1. Análisis próximo y poder calorífico de la cáscara de coco

Muestra ¹	Humedad (%)	MV (%)	Ceniza (%)	CF (%)	PCS (kJ/kg)
P	5,8 ± 0,1	74,14 ± 0,04	2,65 ± 0,01	17,38 ± 0,02	(1882± 2)x10 ¹
G	6,0 ± 0,1	81,6± 0,2	1,30 ± 0,00	11,18 ± 0,03	(1789 ± 2)x10 ¹

¹Los resultados corresponden al valor promedio y desviación estándar de las réplicas.

Al mismo tiempo, Zhou *et al.* (2014a) establece una relación entre los rendimientos de los productos de la pirólisis y las concentraciones de los HAP con las proporciones de la composición de la cáscara de coco de las moléculas complejas, como la lignina y menor complejas como la celulosa y hemicelulosa. Por lo que se podría esperar, un mayor rendimiento de bioaceite y gases y un menor rendimiento de biocarbón para la granulometría G. Comportamiento inverso para la granulometría P en la cual, se esperaría a su vez, mayores concentraciones de HAP.

Respecto al poder calorífico superior (PCS), Demirbaş (2000) expone que los rangos de este para el material lignocelulósico, varían entre 1758 (kJ/kg) y 22609 (kJ/kg), lo que coincide, a su vez, con el valor obtenido por Urien (2013) de 19879 (kJ/kg), quedando en evidencia que los valores obtenidos se encuentran dentro de los rangos esperados. De acuerdo con Demirbaş (2000)

y Montoya *et al.* (2014) a medida que aumenta el contenido de humedad, el poder calorífico disminuye linealmente. Este comportamiento también se observa en los resultados obtenidos.

De igual forma se compara el análisis próximo y poder calorífico con el reportado por Duarte *et al.* (2016) de la cáscara de coco de la región del Este de Paraguaná, quienes obtuvieron un contenido de cenizas de un 1,75%, un 75,25% de materia volátil, un contenido de humedad 5,1% y de carbón fijo de 17,9%, además de un poder calorífico 19263 kJ/kg. También el reportado por Iloabachie *et al.* (2018) con un porcentaje de humedad de 11,03%, el del material volátil de 66,71%, el de cenizas de 3,63%, lo que confirma que los resultados obtenidos están dentro de los rangos esperados.

Debido a que la biomasa en estudio, tiene un menor contenido de cenizas y un mayor contenido de carbón fijo, resulta una materia prima prometedora para las conversiones termoquímicas (Onäl, 2017). Además de poseer un contenido de humedad inferior al 10%, lo cual es requerido según Montoya *et al.* (2014) para el proceso de pirolisis.

3.1.2. Análisis termogravimétrico de la cáscara de coco

En el análisis termogravimétrico para la cáscara de coco de granulometría (0,4-0,5) mm, Figura 3.1(a), se observa la presencia de tres picos endotérmicos en 80,39 °C, 332,41 °C, 394,75 °C, correspondientes, respectivamente, a la liberación de la humedad superficial, a la degradación de la hemicelulosa y a la de la celulosa y lignina. Esto guarda relación con el estudio de las propiedades de la cáscara de coco por análisis termogravimétrico realizado por Tanchuling y De Leon, (2018), quienes observaron picos de hemicelulosa y celulosa a 291 °C y a 340 °C. A su vez Fran *et al.*, (2017) quien, de igual forma, estudió las propiedades de la cascara de coco mediante TGA, establece un orden sistemático para la descomposición térmica de los componentes principales de la biomasa, donde la hemicelulosa tiene un rango comprendiendo entre 200 y 280 °C, la celulosa entre 260 y 350 °C y la lignina entre 280 y 500 °C. En concordancia con lo obtenido por Tangsathitkulchai (2016) quien relaciona el primer pico, alrededor de los 120 °C, con la liberación de la humedad, entre de los 200 y 380°C con la descomposición de la hemicelulosa y entre 250 y 400 °C la descomposición de la celulosa. Adicionalmente, el autor agrega que la lignina usualmente se descompone en un amplio rango de temperatura correspondiente entre 160 y 900 °C. Por otro lado, en el tercer pico ocurre la mayor pérdida en peso relacionada con la mayor tasa de liberación de los volátiles, siendo la temperatura en donde se obtiene el mayor rendimiento de bioaceite (Triana y Jiménez, 2018). A temperaturas

superiores se podría esperar que disminuyan los rendimientos de los mismos, debido a reacciones de craqueo de volátiles que fomentan la producción de gases no condensable (Montoya, 2014).

Al comparar con el análisis termogravimétrico para la granulometría (0,18-0,4) mm, Figura 3.1(b), se observa que los picos presentan un desplazamiento hacia la derecha, así como también una intensificación en el tercer pico, lo que confirma lo inferido en el análisis próximo para esta granulometría que la misma tiene una mayor proporción de por moléculas más complejas.

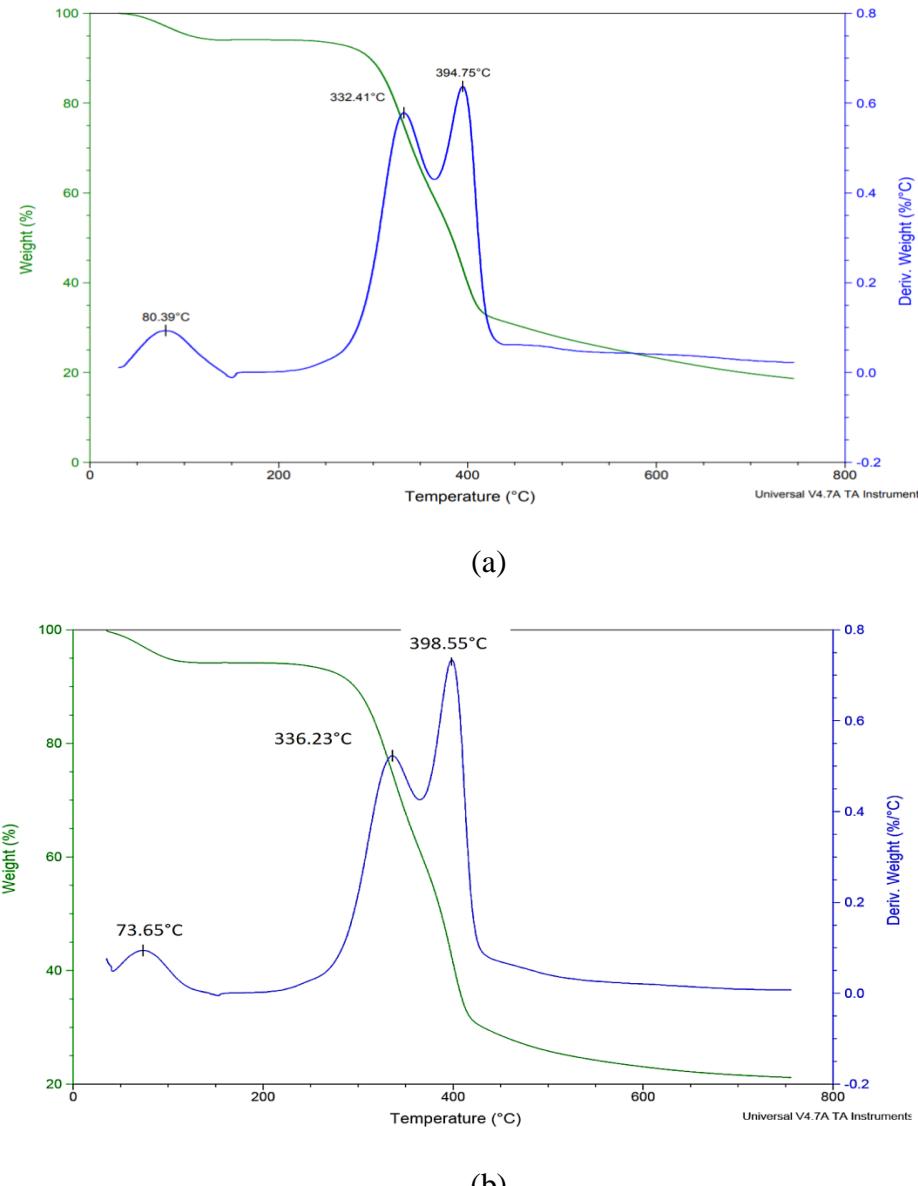


Figura 3.1. Análisis termogravimétrico de la cáscara de coco de (a) granulometría (0,4-0,5) mm y (b) granulometría (0,18-0,4) mm.

El análisis termogravimétrico realizado a la cáscara de coco que se empleó permitió conocer los rangos de temperatura donde ocurre la mayor pérdida de masa relacionado a la mayor tasa de liberación de volátiles para así conocer aproximados de temperatura donde la reacción de pirólisis podría arrojar los mejores resultados, en rendimientos de bioaceite (Triana y Jiménez, 2018) ya que según Montoya (2014) donde ocurre la mayor pérdida de peso (300-400 °C) se dan reacciones de formación del biocarbón, a temperaturas superiores de los 400 °C se da la degradación del biocarbón liberando CO, CO₂ y aromáticos, dando paso a la producción de bioaceite, que tiene su máximo rendimiento entre 400-500 °C. Sin embargo, a temperaturas superiores se espera que disminuya su rendimiento debido a reacciones de craqueo de volátiles que fomentan la producción de gases no condensables. Por lo que se esperaría que temperaturas superiores de éstas disminuyan los rendimientos de bioaceite.

3.1.3. Análisis de espectroscopia de infrarrojo para la cáscara de coco

En el espectro, Figura 3.2, se observa un pico amplio en 3355,23 cm⁻¹ que se debe a los grupos hidroxilo O-H de la celulosa, hemicelulosa y lignina, además de la humedad de la muestra. Los picos en la frecuencia de 2918 y 2854 cm⁻¹ son referentes a la vibración de estiramiento de C-H de los alkanos. Además, se observa el pico en 1727 cm⁻¹ que corresponde a grupos carboxilo C=O respectivos de la hemicelulosa que conforma la cáscara de coco. También se observan los picos en 1594 y 1506 de los grupos conjugados C-O del esqueleto aromático de la lignina como también los grupos C-H de ésta misma en 1458. De igual manera, se visualiza en 1423 cm⁻¹ un pico que se puede relacionar a la deformación de los grupos CH₂ de la celulosa o las deformaciones C-H de la lignina y, por otro lado, las deformaciones de los grupos C-H de la celulosa y hemicelulosa en 1374 cm⁻¹. Así mismo, se observan picos relacionados a la lignina en 1238 cm⁻¹ de los grupos C-O de grupos acetilo y en 700-900 cm⁻¹ de las vibraciones C-H. En 1163 el pico relacionado a los grupos C-O-C de la celulosa y hemicelulosa y entre 1150-1000 cm⁻¹ que corresponden a los grupos C-O-C y C-O principales carbohidratos de la celulosa y lignina (Chun *et al.*, 2013).

De acuerdo con Siengchum *et al.* (2013) la aparición de la banda en 1714 cm⁻¹ y en 1238 cm⁻¹ conjunto con las absorciones entre 1400 cm⁻¹ y 900 cm⁻¹ sugieren que la cáscara de coco está compuesta mayormente por lignina, debido a que estas bandas corresponden al grupo acetilo y aromáticos, característicos de esta molécula. Lo que está en línea con lo reportado en la literatura que afirma que está conformada por 34,9 % en peso de lignina, 24,7 % en peso de hemicelulosa y

24,2 % en peso de celulosa (Font, 2013). Por lo que se podría esperar que emplear éste tipo de biomasa pudiese favorecer los rendimientos de biocarbón.

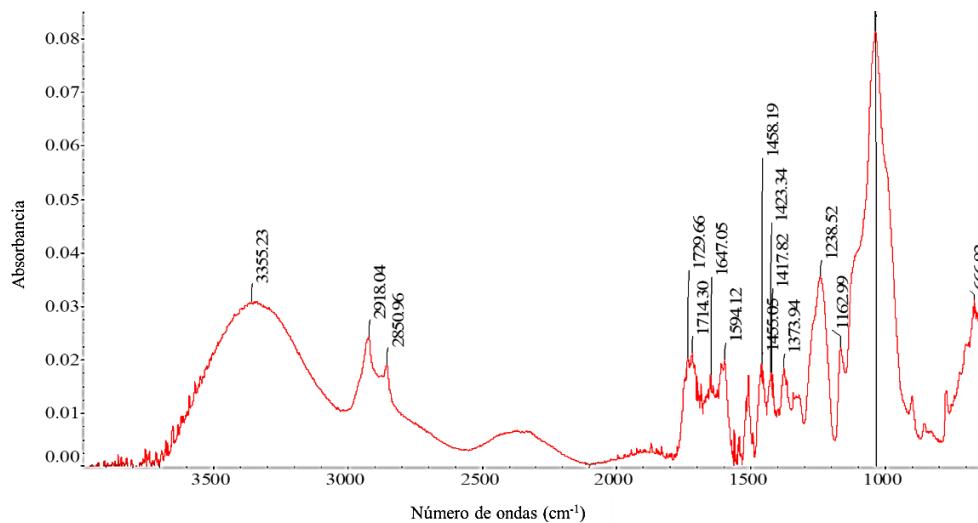


Figura 3.2. Espectro infrarrojo de la cáscara de coco.

Los picos característicos principales de la cáscara de coco se resumen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Grupos funcionales FTIR de la cáscara de coco (Chun *et al.*, 2013).

Enlace	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
-OH	3355,23	Hidroxilo
C-H estiramiento	2918 y 2854	Alcanos
C=O estiramiento	1727	Carboxilo del grupo acetilo
C-O	1594 y 1506	Aromáticos
C-H	1458	Alcanos
CH ₂ / C-H deformación	1423	-
C-H deformación	1374	Alcanos
C-O	1238	Acetilo
C-O-C	1150-1000	Carbohidratos
C-H vibración	900-700	Grupo

3.2. FASE II. Obtención de parámetros operacionales para el proceso de pirolisis rápida en lecho fluidizado

Luego de determinar las características de la biomasa a emplear, se realizaron los cálculos pertinentes para el montaje experimental del lecho fluidizado para lo que se determinó experimentalmente la velocidad mínima de fluidización mediante la caída de presión del lecho y

el aumento progresivo de la velocidad superficial del gas. Seguidamente, se determinaron los parámetros operacionales de la hidrodinámica del lecho teóricamente.

3.2.1. Hidrodinámica de la biomasa

La velocidad mínima de fluidización (U_{mf}) se determinó experimentalmente mediante la caída de presión en función del aumento de la velocidad superficial del gas, como se puede apreciar en la Figura 3.3. Se observa la dependencia de ambas variables, donde aproximadamente la caída de presión es proporcional a la velocidad del gas hasta superar la velocidad mínima de fluidización pasando a ser aproximadamente constante. De igual forma, se logra observar la transición de lecho fijo a fluidizado, donde la caída de presión es ligeramente mayor que la necesaria para soportar el peso de las partículas debido a como se encuentran empaquetadas, ya que se necesita una velocidad ligeramente más alta para romper esas pequeñas fuerzas de cohesión entre las partículas del lecho.

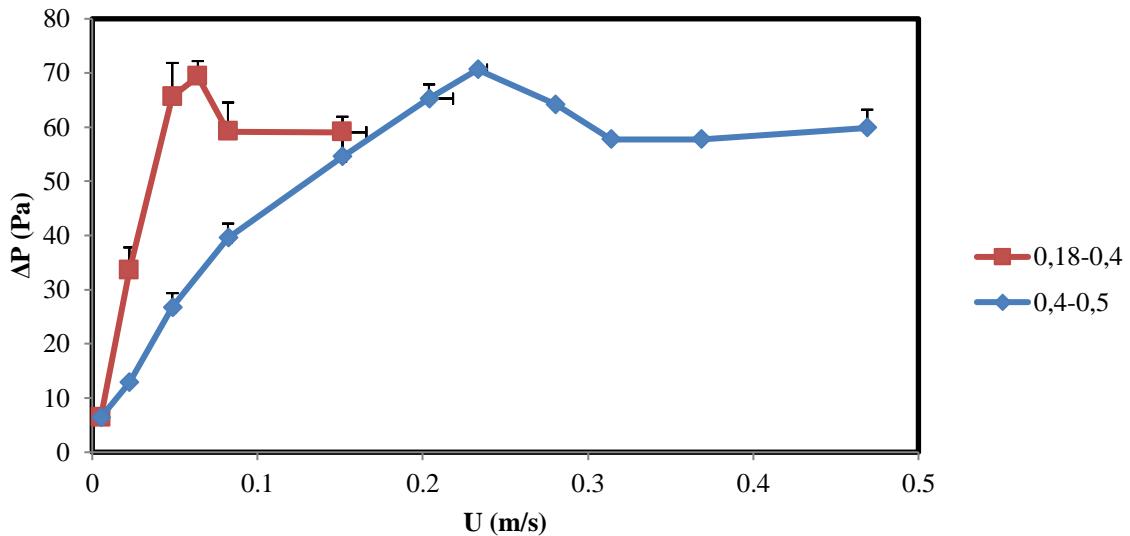


Figura 3.3. Caída de presión vs la velocidad del gas para las muestras de biomasa.

Se logró determinar la velocidad mínima de fluidización para cada granulometría. Para la menor fue de $(0,082 \pm 0,008)$ m/s y para la mayor de $(0,31 \pm 0,01)$ m/s, como se observa en la Tabla 3.3. La granulometría P requirió una menor velocidad superficial del gas para vencer las fuerzas de atracción entre las partículas y para igualar el peso aparente del lecho con las fuerzas de empuje, lo que puede estar relacionado con su menor tamaño.

Tabla 3.3. Hidrodinámica de la cáscara de coco

Granulometría (mm)	U_{mfT} (m/s)	U_{mf} (m/s)	U_T (m/s)	τ_T (s)	τ (s)
0,18-0,4	$0,18 \pm 0,04$	$0,082 \pm 0,008$	$1,7 \pm 0,9$	$2,91 \pm 0,04$	$1,8 \pm 0,2$
0,4-0,5	$0,2 \pm 0,1$	$0,31 \pm 0,01$	$3,6 \pm 0,6$	$1,2 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,02$

Se determinaron las características de fluidización teóricas para cada una de las granulometrías empleadas en la pirólisis rápida en lecho fluidizado. Se usaron las ecuaciones (1.8), (1.9) y (1.10) para calcular la velocidad mínima de fluidización teórica, U_{mfT} , y la velocidad terminal teórica U_T , respectivamente, Tabla 3.3, destacando que para la granulometría P la velocidad terminal resultó ser aproximadamente 9 veces mayor que la mínima de fluidización y en el caso de la granulometría G la velocidad terminal resultó ser aproximadamente 18 veces más que la mínima de fluidización. En vista de que la U_{mfT} es la velocidad mínima superficial del gas para que comience la fluidización del lecho (Flores y Posada, 2007) y U_T es la velocidad donde ocurre el arrastre de las partículas (Conesa, 2015) resulta conveniente que la velocidad superficial del gas empleado en la pirólisis rápida esté dentro de este rango. Sin embargo, se sabe que a medida que transcurre la reacción, la biomasa va perdiendo densidad por el proceso de desvolatilización (Berruti, 1988) y por ello se estableció la velocidad del gas como la mínima de fluidización. En vista de que se alcanza rápidamente la temperatura de operación, por las altas tasas de calentamiento, el lecho es fluidizado en segundos por la pérdida de peso de las partículas. Ello ocasionó el arrastre de ciertas partículas, lo cual se observó experimentalmente.

Es importante resaltar el hecho de que, generalmente, la velocidad mínima de fluidización se calcula experimentalmente o a través de correlaciones. Sin embargo, de ésta última forma se presentan desviaciones importantes de aproximadamente el 35% por lo que es común usar el método experimental para su determinación. Por ello, se tomaron los valores obtenidos experimentalmente para la realización del montaje del lecho fluidizado (Martín *et al.*, 2011).

El tiempo de residencia del gas tanto teórico (τ_T) como experimental (τ) disminuye conforme aumenta la velocidad del mismo (Berruti, 1988) tal como se puede observar en la Tabla 3.3. Lo que guarda relación con la ecuación(1.7). Es por ello que el tiempo de residencia resultó

menor para la biomasa de granulometría 0,18 – 0,4 mm en comparación con la biomasa de granulometría 0,4 – 0,5 mm.

El estudio hidrodinámico solo se realizó para el flujo de gas de arrastre de nitrógeno y no para el gas sintético con 5% oxígeno, debido a que este porcentaje se consideró despreciable, aproximándolo a los valores obtenidos con nitrógeno puro.

3.2.2. Rampa de calentamiento del horno

A una temperatura de 500 °C se obtuvo la rampa de calentamiento del horno, Figura 3.4, donde se obtuvo la ecuación de la recta de $y = 7,6216x + 139,49$ con un valor de R^2 de 0,884, mientras que para la temperatura de 600 °C se obtuvo $y = 10,212x + 161,53$ con un valor de R de 0,872. Con estas ecuaciones de las rectas se pudo determinar que la velocidad del calentamiento del horno puede llegar a alcanzar tasas de calentamiento de hasta 21,35 °C/s (1281 °C/min) para la temperatura de 500°C y de 13,57 °C/s (813,91 °C/min) para la temperatura de 600 °C. Por otro lado, tomando en cuenta la existencia del gradiente de temperatura entre el horno y el reactor y a las posibles disipaciones de calor que se pudieran presentar, se estableció que la temperatura del controlador del horno fuese de 550 °C y 650 °C para la temperatura de reacción deseada de 500 °C y 600 °C, respectivamente.

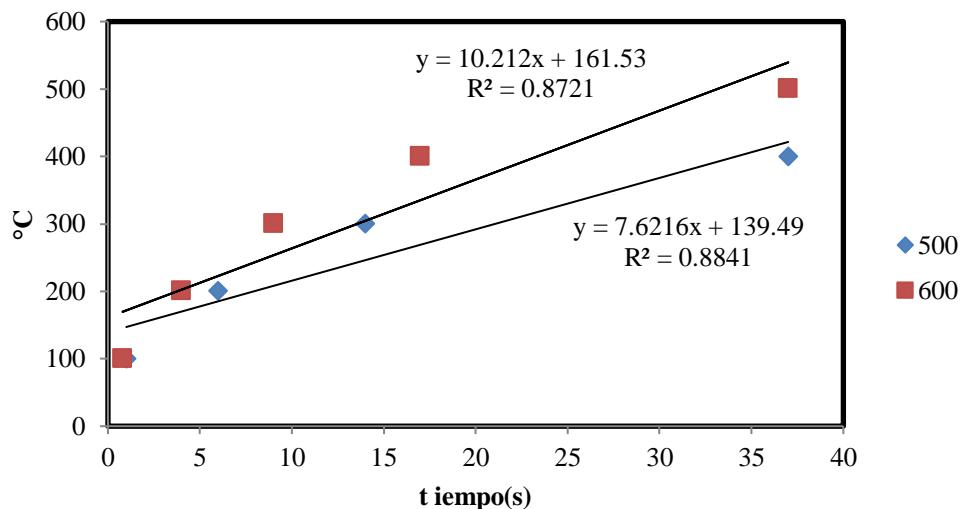


Figura 3.4. Rampa de calentamiento en el reactor a 500 °C y a 600 °C

3.3. FASE III. Caracterización de los productos de pirólisis

Una vez realizado el proceso de pirólisis y recolectados los productos, en el caso del bioaceite fue necesario un proceso de acondicionamiento para posteriormente caracterizarlo. Se realizó un análisis próximo al biocarbón, se determinó su poder calorífico y los grupos funcionales presentes mediante un análisis de espectroscopia de infrarrojo, este último también se le realizó al bioaceite obtenido y, adicionalmente, se realizó un análisis cuantitativo y cualitativo de los HAP presentes por cromatografía de gases con detector de llama (GC-FID). Los rendimientos de los productos obtenidos mediante la pirólisis también fueron determinados.

3.3.1. Análisis próximo y poder calorífico del biocarbón

En la Tabla 3.4 se comparan los resultados obtenidos en el análisis próximo de la biomasa de la cáscara de coco y de los biocarbones obtenidos del proceso de pirólisis.

Tabla 3.4 Análisis próximo y poder calorífico de la cáscara de coco y los productos sólidos.

Muestra ¹	Humedad (%)	MV (%)	CF (%)	Ceniza (%)	PCS (kJ/kg)
P	5,8 ± 0,1	74,14 ± 0,04	17,38 ± 0,02	2,65 ± 0,01	(1882 ± 2)x10 ¹
P500N	5,9 ± 0,3	24 ± 7	67 ± 7	3,38 ± 0,09	(28 ± 1)x10 ³
P500S	5,5 ± 0,2	29±6	62 ± 7	3,0 ± 0,6	(27 ± 1)x10 ³
P600N	6,6 ± 0,1	21,29 ± 0,0	70,1 ± 0,5	2,0 ± 0,3	(285 ± 2)x10 ²
P600S	7 ± 1	18,1 ± 0,8	72,1 ± 0,9	3 ± 1	(286 ± 2)x10 ²
G	6,0 ± 0,1	81,6 ± 0,2	11,18 ± 0,03	1,30 ± 0,00	(1789 ± 2)x10 ¹
G500N	6,9 ± 0,1	48 ± 2	44 ± 2	1,0 ± 0,4	(239 ± 5)x10 ²
G500S	10 ± 4	45 ± 10	44 ± 20	2± 2	(23 ± 4)x10 ³
G600N	3,3 ± 0,5	23 ± 5	66 ± 2	7 ± 7	(28 ± 1) x10 ³
G600S	7 ± 1	31,3 ± 0,8	59 ± 2	2,9 ± 0,1	(261 ± 5)x10 ²

¹Los resultados corresponden al valor promedio y desviación estándar de las réplicas.

Al comparar la humedad de la biomasa de cáscara de coco respecto a los carbonizados obtenidos se evidencia que, en general, se mantuvo constante, lo que se puede observar en la

Figura 3.5. Este comportamiento pudo deberse a que a las muestras absorbieron humedad durante su almacenamiento.

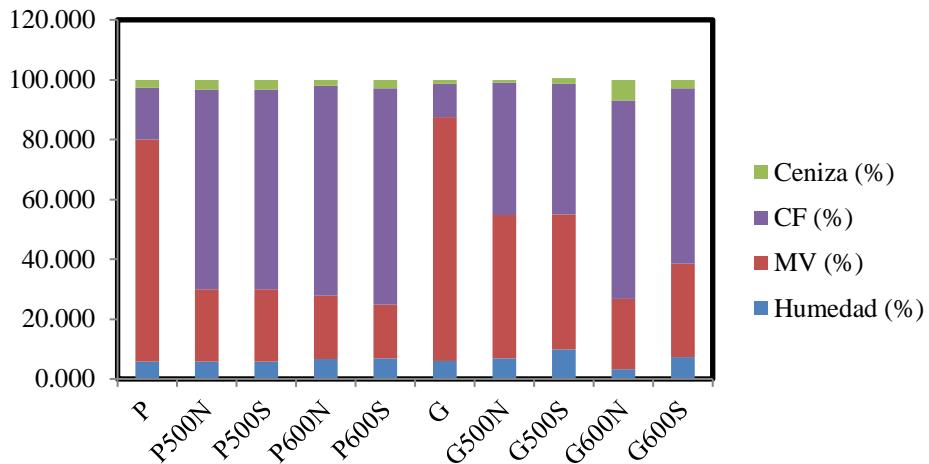


Figura 3.5. Análisis próximo de la biomasa y los biocarbones con cada una de las variables operacionales.

Se evidencia una disminución del material volátil (MV) en todas las muestras de la pirólisis, siendo mayor este descenso en los biocarbones obtenidos a temperatura de 600°C, debido a que aumentos de la temperatura favorecen aumentos de la tasa de volatilización. Las muestras de biocarbón obtenidas a partir de la granulometría P, como se observa en la Figura 3.5, fueron las que liberaron mayor porcentaje de MV en comparación con las muestras obtenidas a partir de la granulometría G. Este comportamiento puede deberse a que mientras mayor es el tamaño de partículas menor es su tasa de calentamiento, lo que dificulta la salida de los volátiles (Blanco, 2014). Por otra parte, el efecto del factor de oxígeno sobre el porcentaje de material volátil no fue significativo.

Además, se realizó un análisis estadístico para un diseño experimental factorial 2³ usando el software Minitab, que se encuentra detallado en el Apéndice A, con el cual se pudo determinar cuáles de los parámetros tuvieron un efecto significativo en el biocarbón obtenido en cuanto a sus porcentajes de humedad, MV, CF y cenizas con una confiabilidad del 95%. En la Figura 3.6 se indican los efectos principales de éstas variables donde se logra observar la sintonía con lo antes expuesto. Evidencia el efecto de la temperatura, que indica que mientras mayor sea su valor, menor es el material volátil que queda en las muestras con un valor de P de 0,007 (< 0,05),

verificando su efecto significativo, Figura 3.6(a). De igual forma, señala que mientras mayor es el tamaño de la partícula mayor es la retención de material volátil que, además, resultó ser el factor más significativo debido a que su valor de P fue de 0,003. Por otro lado, se encuentra el factor de oxígeno que no generó variaciones relevantes en la MV remanente en los biocarbonos, presentando un valor de P de 0,805 ($> 0,05$). Destacando que las interacciones entre los factores no tuvieron efecto significativo.

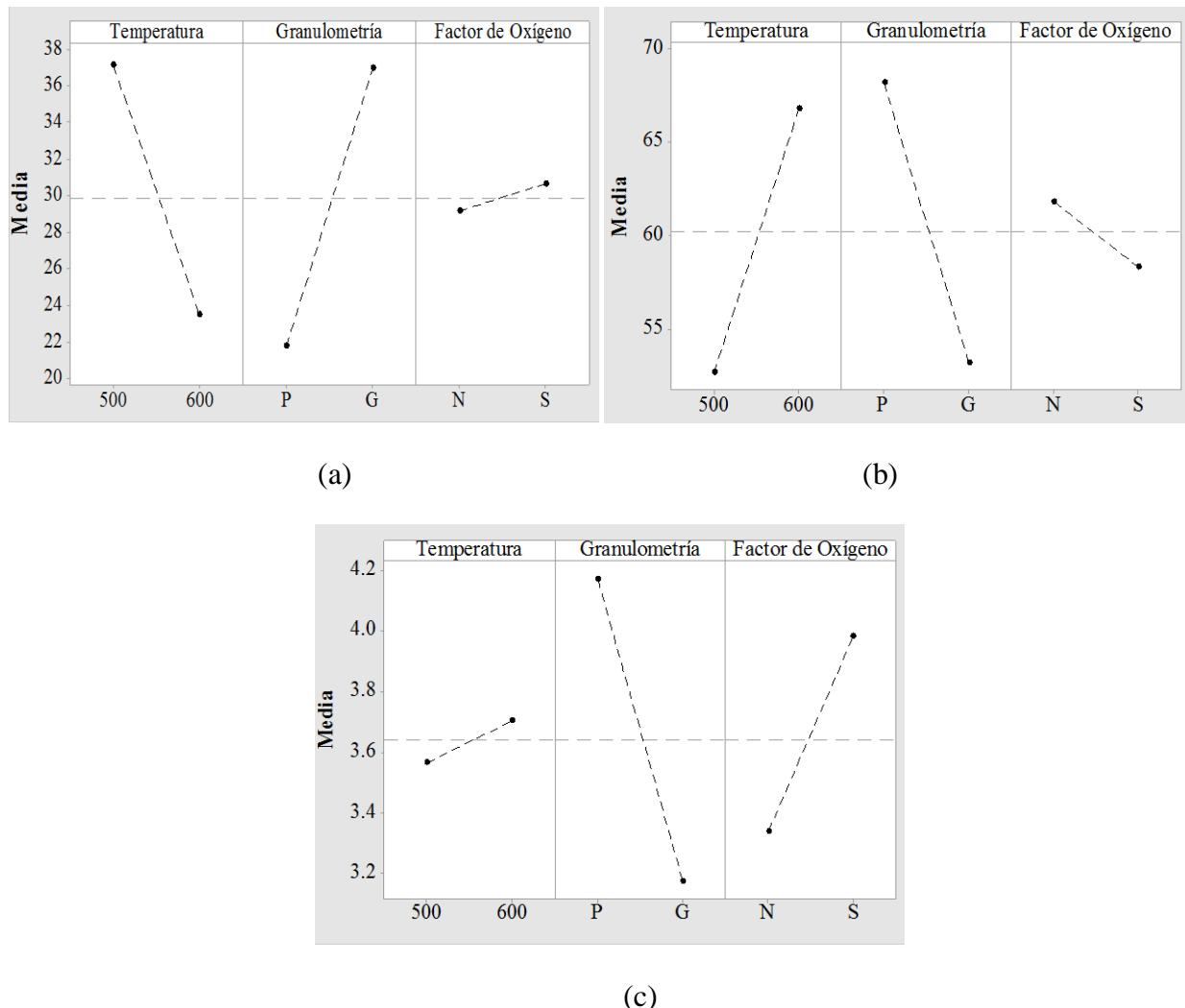


Figura 3.6. Efectos principales de las variables operacionales obtenidos por análisis estadístico para (a) material volátil, (b) carbón fijo, (c) ceniza.

El carbón fijo presenta un aumento significativo comparado con la muestra inicial, Figura 3.5. Para la granulometría P este aumento es mayor que en el caso de la granulometría G, Figura

3.6(b). Para éstas últimas se observa que el CF es mayor a temperaturas de 600 °C. Lo que se verifica con el valor de P, el cual es de 0,007 para la granulometría y 0,009 para la temperatura, donde las interacciones no influyen de forma significativa. El aumento de carbón fijo está relacionado con la disminución de materia volátil de las muestras, lo que explica el aumento de éste de las muestras en relación a la biomasa sin tratamiento térmico, ya que inicialmente tienen un alto contenido de MV y luego del proceso de pirólisis disminuye, aumentando el porcentaje de CF. Adicionalmente, guarda relación con lo indicado en el Apartado 3.1.2 donde se expuso que la biomasa de granulometría P tiene un mayor porcentaje de lignina, lo que a su vez se relaciona con elevado contenido de carbón fijo.

Los porcentajes de ceniza están dentro de un rango aceptable, aproximadamente entre 1 y 4%, lo que indica una baja cantidad de minerales en la biomasa ya que éstos son los que pasan a ser ceniza luego del tratamiento térmico (Brewer, 2012). Los resultados arrojados por el análisis estadístico indican una interacción significativa entre la temperatura y la granulometría con un valor de P de 0,02.

Cabe destacar que se establece una conexión entre el material volátil del biocarbón y su recalcitración en el suelo, es decir, su actuación como reservorio de larga duración de carbono que ayuda a mitigar el cambio climático. Generalmente, los biocarbones con bajo contenido de MV, son aquellos que tienen capacidades recalcitrantes. Mientras que los de alto contenido en MV se señalan de causar problemas de inmovilización de nitrógeno en suelos. Destacando, que se considera aceptable 20% de material volátil en el biocarbón para su aplicación en los mismos (Brewer, 2012). Por lo que se puede inferir que en general el biocarbón obtenido con la granulometría P cumple con estos requerimientos.

Se observa un aumento del poder calorífico el biocarbón en comparación con el de la biomasa inicial, con valores entre 23000 y 28000 kJ/kg, los cuales están dentro de los rangos esperados reportados en la literatura (Waqas, 2018). En el caso de la granulometría G se aprecia que el poder calorífico sigue la tendencia esperada, al disminuir la humedad, aumenta el valor del poder calorífico. Ver Figura 3.7.

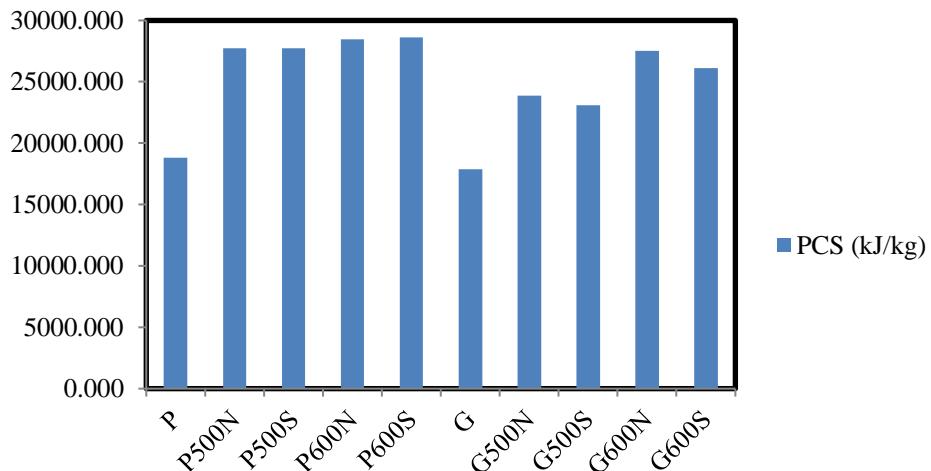


Figura 3.7. Poder calorífico de la biomasa y los biocarbones con cada una de las variables operacionales.

3.3.1.1. Análisis de espectroscopia de infrarrojo del biocarbón

En la Figura 3.8 se puede observar en el espectro de los biocarbones obtenidos en el proceso de pirólisis rápida las señales en 2921 y 2852 cm^{-1} referentes a los estiramientos del enlace C-H de los grupos saturados. De igual forma, se ve señalizado el estiramiento alrededor de 1700 cm^{-1} relacionado a cetonas y aldehídos. También se observa en 1587 cm^{-1} la señal atribuida a estiramientos de enlaces C=C que, conjunto a las señales entre 900 y 600 cm^{-1} , son indicativas de presencia de anillos aromáticos (Keiluweit *et al.*, 2010; Guo y Bustin, 1998). En 1257 cm^{-1} se aprecia una señal que puede relacionarse con elongaciones C-O, que da indicio de la presencia de unidades asociadas a la lignina. Adicionalmente, para el biocarbón G600S se visualizan en 1091 y 1014 cm^{-1} las señales C-O que corresponden a derivados ácidos, ésteres alifáticos y $-OH$ característicos de grupos funcionales oxigenados de celulosa y hemicelulosa, como también de grupos metoxilo en ligninas (Keiluweit *et al.*, 2010).

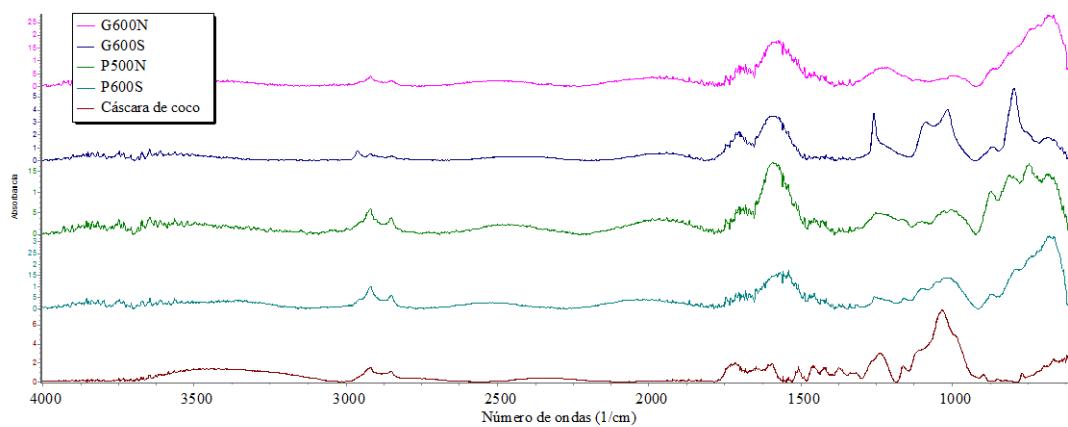


Figura 3.8. Espectro de infrarrojo con transformada de Fourier de biocarbones.

Se puede observar en la Figura 3.8 que luego del proceso de pirólisis rápida ocurre una reducción de las señales de estiramientos de C-H alifático y O-H, representativas de los grupos hidroxilos indicando la disminución de agua, alcoholes y fenoles en el biocarbón, producto de las reacciones de deshidratación. De la misma manera ocurre para los estiramientos del enlace C-H de los grupos saturados en 2921 y 2852 cm^{-1} , para los grupos carbonilos C=O, próximos a 1700 cm^{-1} y, en general, se observa el mismo comportamiento para los estiramientos de C-O de grupos aril-éteres relacionados a la lignina en 1241 cm^{-1} cuando se comparan estas señales con respecto a la biomasa de partida y como varían referidas a la señal de anillos aromáticos alrededor a 1600 cm^{-1} dentro de cada espectro. Sin embargo, en el biocarbón G600S ocurre un aumento de la señal a 1241 cm^{-1} , que se pudo deber a que el proceso de pirólisis no se llevó a cabo por completo, lo cual se puede verificar mediante el análisis próximo con el porcentaje de MV remanente, Tabla 3.4, a su vez, se observa la disminución de la señal en 1035 cm^{-1} , correspondiente a la degradación térmica de la biomasa, que causa la disminución de los grupos funcionales oxigenados y metoxilos de la misma. Por otro lado, se detalla la intensificación de las señales en 1587 , 876 , 807 y 750 cm^{-1} de las flexiones C-H de los anillos aromáticos, con lo que puede intuir que ocurrieron reacciones de aromatización. En la Tabla 3.5 muestran los grupos funcionales con sus respectivos números de onda.

Tabla 3.5. Grupos funcionales FTIR del biocarbón (Keiluweit *et al.*, 2010).

Enlace	Número de onda (cm^{-1})	Grupo funcional
-CH (estiramiento)	2921-2852	Alcanos saturados
C=O (estiramiento)	1722-1704	Cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos
C=C (estiramiento)	1587	Alquenos y aromáticos
C-O(estiramiento)	1257	Aril-esteres y fenólicos
C-O	1014	Oxigenados de celulosa y hemicelulosa y metoxilo de lignina
C-H (flexión)	876-750	Aromáticos

3.3.2. Rendimientos de los productos de pirólisis

En la Tabla 3.6 se muestran los porcentajes de rendimientos obtenidos para el biocarbón, el bioaceite y el rendimiento obtenido para los gases no condensables, el cual se calculó por diferencia, cerrando el balance de masa del sistema.

Tabla 3.6. Porcentaje de rendimiento para los productos obtenidos mediante pirólisis

Muestra	Biocarbón ($\pm 0,0002\%$)	Bioaceite (%)	Gases (%)
P500N	19,3818	16 \pm 2	65 \pm 2
P500S	25,0718	18 \pm 5	57 \pm 5
P600N	19,3114	15,779 \pm 0,003	64,910 \pm 0,003
P600S	20,6794	8 \pm 1	71 \pm 1
G500N	23,2838	16 \pm 1	61 \pm 1
G500S	16,8753	10 \pm 4	73 \pm 4
G600N	19,2428	13,9 \pm 0,1	66,9 \pm 0,1
G600S	12,9149	12 \pm 1	75 \pm 1

En la Figura 3.9 se destaca el efecto que tienen las distintas variables operacionales en cuanto a los rendimientos del biocarbón (a), bioaceite (b) y gases no condensables (c), obtenidos mediante el análisis estadístico, descrito previamente. Se observa que disminuyeron los rendimientos del biocarbón o carbonizado con el aumento de la granulometría y la temperatura, resultando los factores más significativos con un valor de P de 0,001 ($<0,05$), Apéndice E. El factor de oxígeno de 5% también disminuyó los rendimientos de carbonizado, sin embargo, su efecto fue menos significativo con un valor de P de 0,04. Los resultados obtenidos para la temperatura y la granulometría están en concordancia con Nurul *et al.* (1999), quien realizó pirólisis en lecho fluidizado y obtuvo que sus rendimientos de biocarbón disminuían con el aumento de la temperatura, donde su máximo rendimiento en peso fue de 35% a los 400 °C y el mínimo fue de 15% a 600 °C y, así mismo, obtuvo que para un tamaño de partícula de 0,150 mm, el rendimiento fue de 37%, para un tamaño de partícula de 0,318 mm el rendimiento de carbonizado disminuye a 26% y, al continuar aumentando el tamaño siguió reduciéndose el rendimiento, donde para partículas de 0,750 mm el rendimiento fue de 25%. De igual forma, el comportamiento en función de la granulometría está en sintonía con Aguilar *et al.* (2015), quienes concluyeron que para una granulometría 0,5 - 1,4 mm los rendimientos de biocarbón fueron los menos óptimos, obteniendo rendimientos mayores a una granulometría inferior de 0,5 mm. Ello se pudo ver atribuido al hecho de que la granulometría P tiene mayor porcentaje de CF, en comparación con la granulometría G, lo que se traduce en un mayor rendimiento de carbonizado (ver Tabla 3.1). Por otro lado, los rendimientos de biocarbón en función del factor de oxígeno fueron los esperados, ya que según lo expuesto por Zhuo *et al.* (2014b) la presencia de oxígeno disminuye la producción de biocarbón, debido a las reacciones que se dan con éste. Por otro lado la producción de bioaceite disminuyó al aumentar los valores de las variables operacionales estudiadas, lo que se observa en la Figura 3.9(b), siendo el factor de oxígeno el único que causó cambios significativos, presentando un valor de P de 0,038, ya que para la granulometría y la temperatura los valores de P fueron de 0,331 y 0,096, respectivamente.

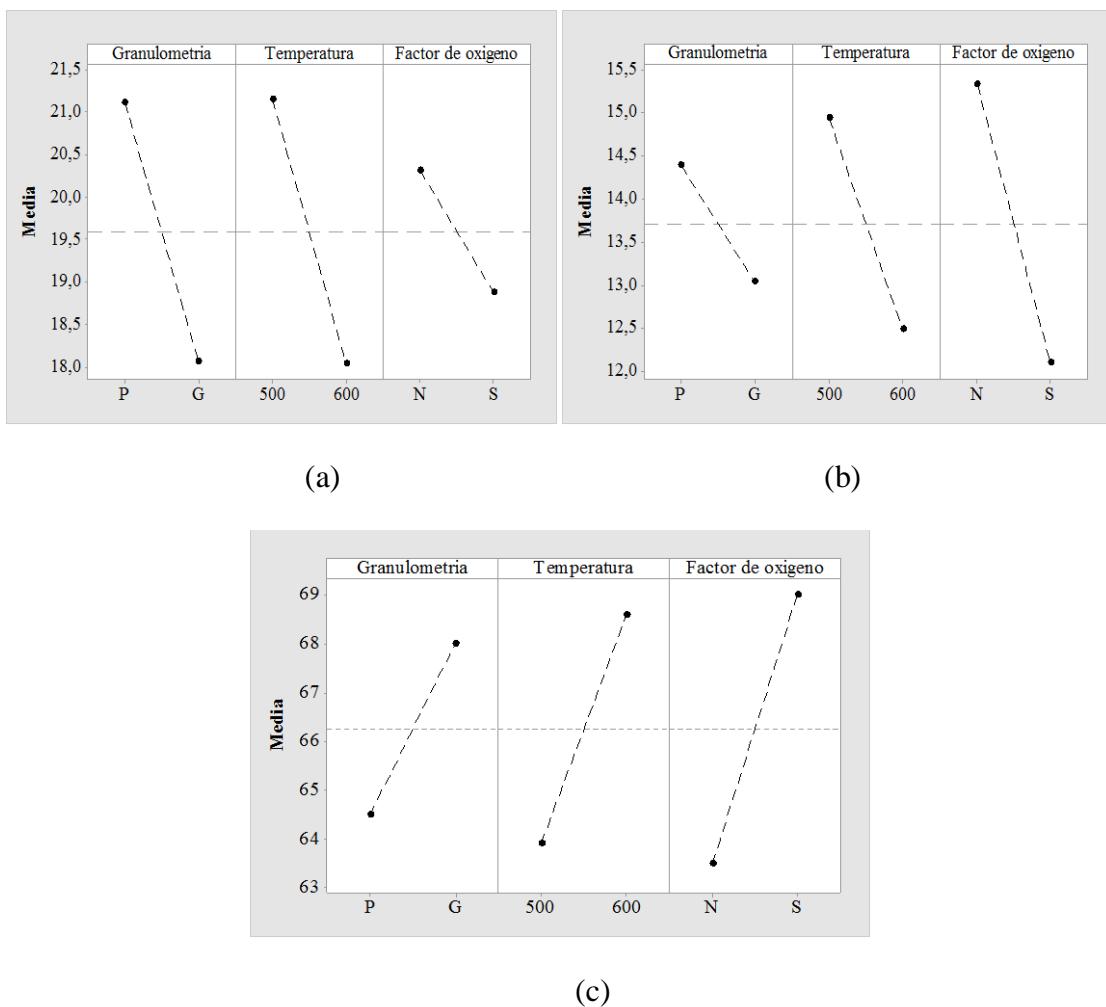


Figura 3.9. Efectos principales de las variables de operación para el rendimiento del (a) biocarbón (b) bioaceite y (c) gases no condensables.

Los rendimientos de bioaceite, en general, disminuyeron con el aumento de la temperatura lo que concuerda con lo expuesto por Scott (1998), quien indica que el rendimiento presenta un máximo a temperaturas alrededor de los 400 y 450 °C, lo que se debe al aumento de la tasa de desvolatilización de la biomasa y a temperaturas mayores disminuye debido a que parte de los volátiles generados se descomponen en gases no condensables. De igual forma, los resultados concuerdan con lo expuesto por Blanco (2014) y Ledesma (2017), quienes afirman que el máximo rendimiento de bioaceite se da aproximadamente a los 500 °C, ya que a esta temperatura se favorece la conversión y se minimiza el craqueo de los gases condensables.

Uno de los motivos que pudo ocasionar los bajos rendimientos para el bioaceite es que la máxima pérdida de material volátil, contemplada en el TGA de la biomasa Figura 3.1, se da a 394,75 °C y las temperaturas de reacción se encontraban entre los 500 y 600 °C, pudiendo fomentar las reacciones secundarias de descomposición de los gases condensables favoreciendo la producción de gases no condensables, reacciones que son llevadas a cabo por encima del lecho, en la zona de reacción.

El comportamiento de los rendimientos de los gases no condensables es proporcional a los valores de las variables operacionales. Tanto la temperatura como el factor de oxígeno fueron significativos, sin embargo, éste último resultó ser más influyente ya que su valor de P fue de 0,007 y para el caso de la temperatura de 0,015. Por otro lado, se destaca que dicho comportamiento se debe a que a medida que aumenta la temperatura se favorecen las reacciones de craqueo de los volátiles, aumentando la producción de gases no condensables y el comportamiento en función del factor de oxígeno concuerda con Beneroso *et al.* (2015) y Digman *et al.* (2009) quienes expresan que éste tiende a causar un aumento en la producción de gases debido a la reformación y craqueo de alquitranes e hidrocarburos livianos.

3.3.2.1. Análisis de espectroscopia de infrarrojo del bioaceite

Este análisis se realizó para todas las muestras de bioaceites obtenidas, las cuales mostraron espectros similares. En la Figura 3.9 se muestra el espectro correspondiente a la muestra G600N donde se evidencia el estiramiento de la banda de O-H entre 3400 y 3200 cm⁻¹ la cual corresponde a los grupos hidroxilos debidos al agua, alcoholes, fenoles o ácidos carboxílicos, (Ganapathy y Natarajanb, 2009). La cantidad de grupos O-H presentes se pudo deber a que, en el proceso de pirólisis, se favorece la formación del grupo carboxílico a temperaturas menores de 302 °C y a temperaturas comprendidas entre 302-455 °C se genera una mezcla de levoglucosan, anhídridos, oligosacáridos, agua y fenoles debido a la descomposición de la celulosa y lignina (Font, 2013). Por otro lado, se observa la vibración de estiramiento de los enlaces alifáticos de C-H a 3000-2800 cm⁻¹ y las vibraciones de deformación a 1475-1350 cm⁻¹, correspondientes a la presencia de enlaces C-H saturados. La presencia de grupos carbonilos debidos a cetonas, ácidos carboxílicos y aldehídos se observa por el estiramiento entre 1750 y 1650 cm⁻¹.

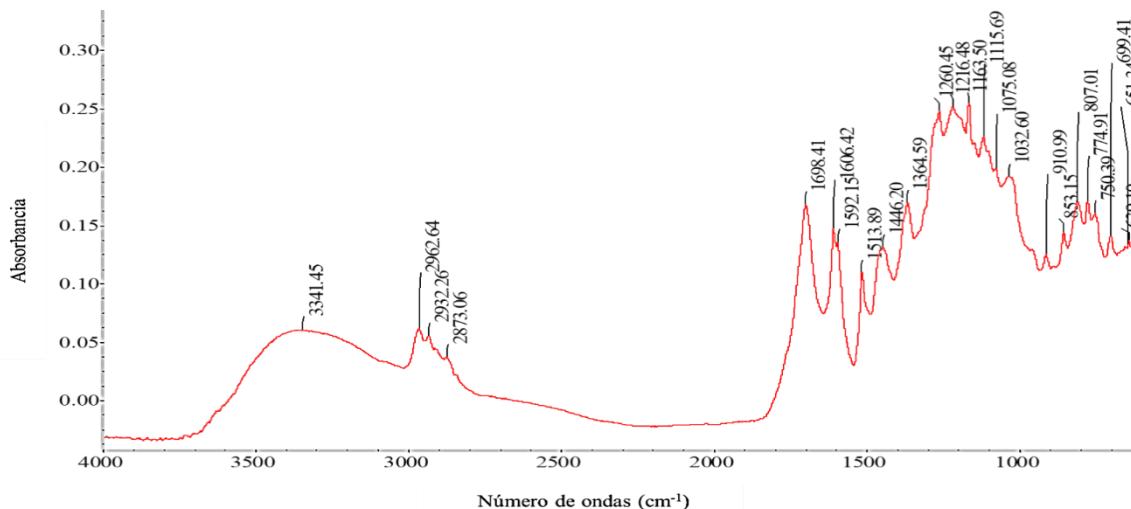


Figura 3.10 Espectro de infrarrojo con transformada de Fourier de la muestra G600N.

Las bandas observadas entre 1675 y 1575 son representativas de alquenos y aromáticos por las vibraciones de estiramientos de C=C y las comprendidas entre 1300-900 cm⁻¹ indica la presencia de compuestos carbonilos de alcoholes, esteres y ácidos carboxilos (Ganapathy y Natarajanb, 2009). Los grupos aromáticos monocíclicos, policíclicos y sustituidos, según lo expuesto por Hernández (2011) son indicados por las señales entre 900-700 y 1600-1400 cm⁻¹.

Se destaca que los grupos funcionales encontrados se asemejan a los reportados por Hernández (2011) quién estudió la fase polar del bioaceite de naranja, a su vez con los resultados obtenidos por Ganapathy y Natarajanb (2009) en el estudio del bioaceite obtenido en un proceso de pirolisis lenta y con Araque y Ruiz (2017) quienes identificaron los grupos funcionales para los condensables extraíbles en diclorometano obtenidos de diversos tratamientos termoquímicos de la concha de sábila. En la Tabla 3.7 se muestran los grupos funcionales del bioaceite.

Tabla 3.7. Grupos funcionales FTIR del bioaceite (Ganapathy y Natarajanb, 2009).

Enlace	Número de onda (cm⁻¹)	Grupo funcional
O-H (estiramiento)	3341	Hidroxilos
C-H (estiramiento)	2963-2873	Alcanos
C=O (estiramiento)	1698	Cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos
C=C (estiramiento)	1606-1592	Alquenos y aromáticos
C-H (deformación)	1446-1365	Alcanos
C-O(estiramiento)	1260-911	Alcohol, esteres y ácidos carboxílicos
O-H(estiramiento)	911-699	Aromáticos

Por su parte, en la Figura 3.11, se presentan los espectros de infrarrojo para varios hidrocarburos aromáticos policíclicos donde se aprecian las señales características de estos, tales como las próximas a 3100 cm^{-1} de las vibraciones de enlace C-H aromáticos, las señales en el rango de 1605 a 1545 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de enlaces C=C de anillos aromáticos y las señales entre 900 y 700 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de enlaces C-H de los grupos aromáticos sustituidos y las condensaciones aromáticas (Nurul *et al.*, 1999; García, 2017). En el mismo orden de ideas, Tomassini *et al.*, (2015) estableció que los fuertes picos de IR de los HAP se asocian generalmente con vibraciones de flexión de C-H colectivas fuera del plano y suelen ubicarse en 910 y 730 cm^{-1} . Por ende, la presencia de dichas señales en los espectros de los bioaceites podría ser un posible indicio de que los HAP podrían estar presentes.

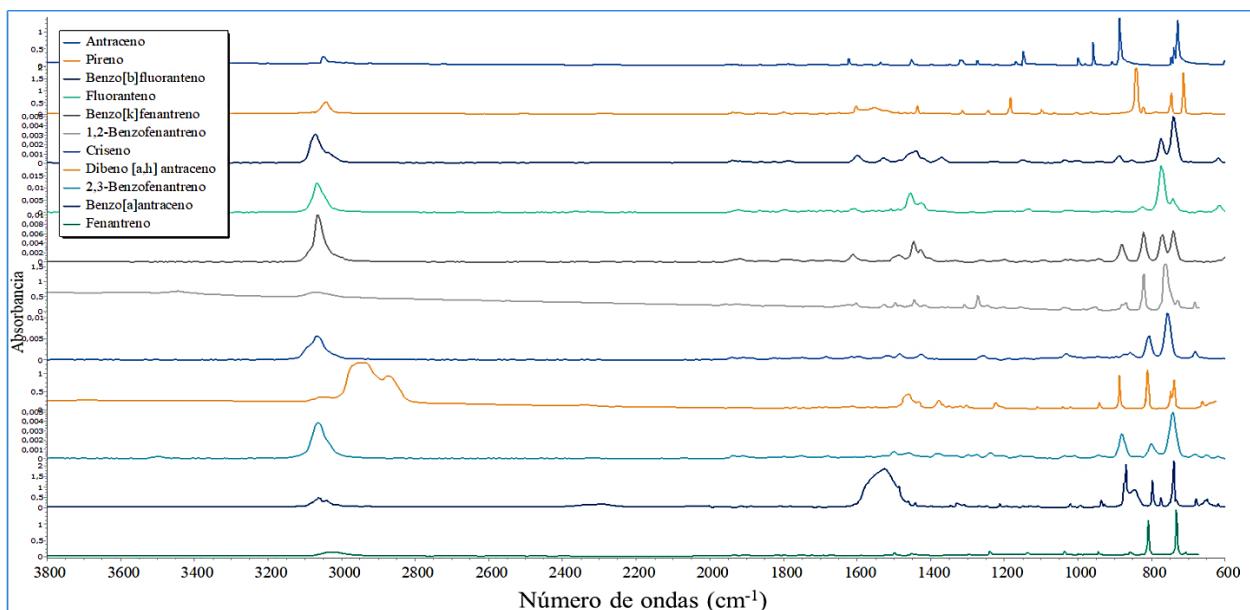


Figura 3.11 Espectro infrarrojo para distintos hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Al comparar los espectros obtenidos en la Figura 3.11 y Figura 3.12 se observa la aparición la de las señales características de los HAP en los espectros de los bioaceites, razón por la cual, se podría inferir la presencia de estos compuestos en los mismos.

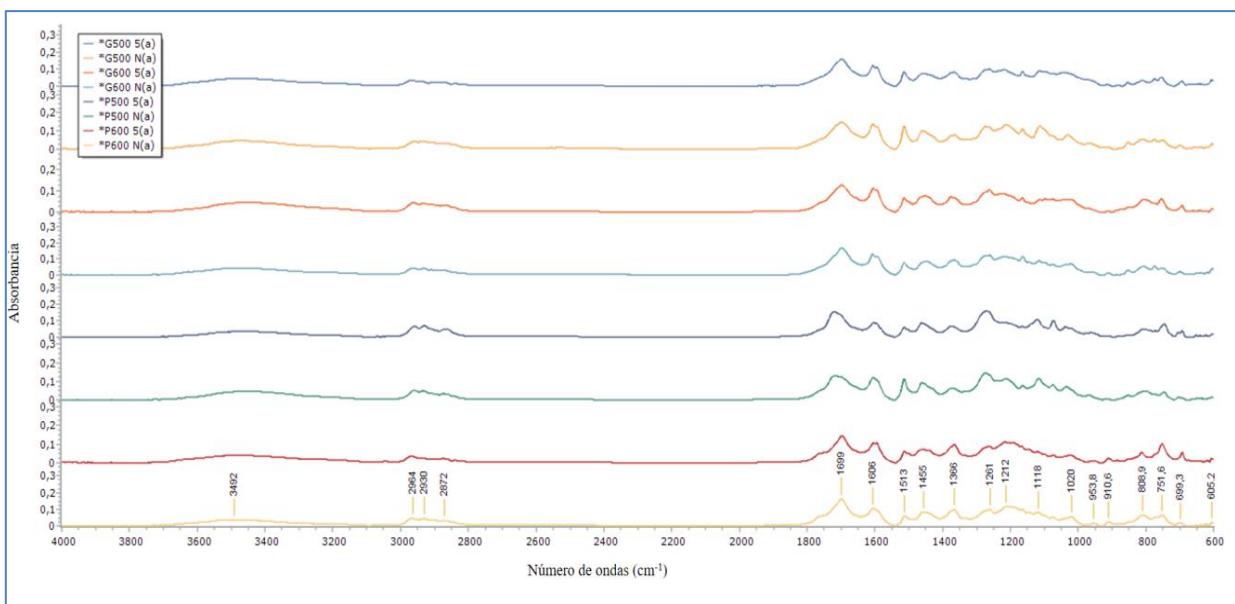


Figura 3.12. Espectros de infrarrojo obtenido para las distintas muestras líquidas obtenidas a partir de pirólisis.

Las diferencias en los espectros, observadas en las regiones de 900-700 y 1600-1400 cm^{-1} pueden ser debidas a las diferencias en la composición de los líquidos como consecuencia de las variaciones en las condiciones de operación, tanto de temperatura, factor de oxígeno y granulometría, en las que se llevó a cabo la pirólisis para la obtención de cada una de éstas. En atención a ello, se normalizaron las diversas intensidades de señales tanto alifáticas (de 2948 cm^{-1} y 2905 cm^{-1}) como aromáticas (de 805 cm^{-1} , 748 cm^{-1} y 700 cm^{-1}) con referencia a la señal de los anillos aromáticos de 1600 cm^{-1} de forma de clarificar los cambios observados en dichas señales, Figura 3.13. En general, la muestra de bioaceite que obtuvo mayores intensidades para ambos grupos funcionales fue P500S, seguida por P600N y posteriormente por P600S, observando una convergencia en la granulometría de menor tamaño, lo que guarda relación con lo inferido con anterioridad de que esta está conformada por moléculas más pesadas, promoviendo las reacciones de aromatización, sin embargo, se debe tener en cuenta que la composición de los bioaceites es compleja, tal como se aprecia en la Tabla 1.5 y, por tanto, las señales de diferentes grupos funcionales podrían solaparse, por ello resulta conveniente emplear otro tipo de técnicas de análisis que combinan la capacidad de separación e identificación para realizar este tipo de aseveraciones.

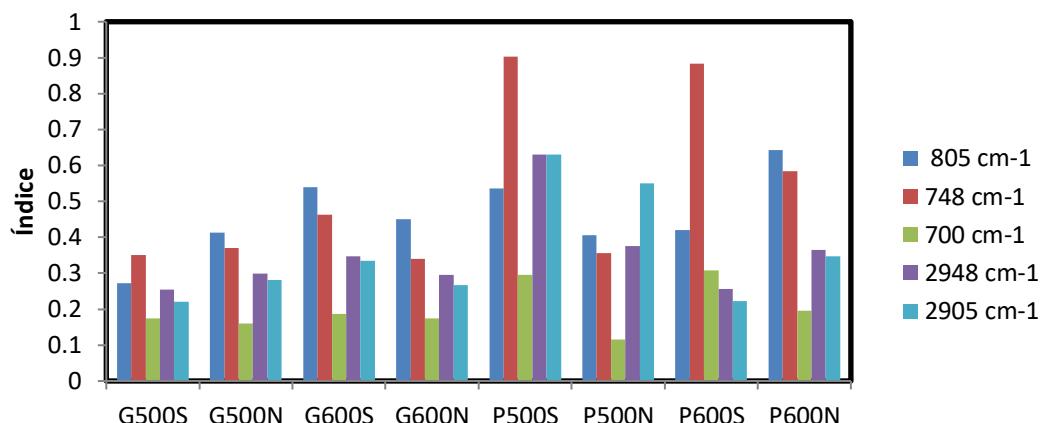


Figura 3.13. Índices de grupos característicos de señales alifáticas y aromáticas de los bioaceites a las diferentes condiciones de operación

3.3.2.2. Caracterización de los HAP por cromatografía de gases con detector de ionización de llama para el bioaceite

En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos por cromatografía de gases con detector de ionización de llama que se realizaron para las fracciones líquidas absorbidas en diclorometano y tolueno de la pirolisis rápida de la cáscara de coco a distintas condiciones de operación, para realizar el análisis cuantitativo y cualitativo de los HAP.

De acuerdo a los resultados obtenidos, Figura 3.14, en general las fracciones líquidas que presentaron mayor concentración de HAP fueron las que se obtuvieron con un factor de oxígeno de 5%. Donde las concentraciones totales de los HAP obtenidas para distintas condiciones se encuentran entre (19 ± 7) y (140 ± 20) ppm. Estos valores están en el orden de los expuestos por Horne y Williams (1996), quienes encontraron concentraciones inferiores a los 120 ppm en el bioaceite producto de pirólisis rápida de biomasa. Donde, la muestra P600S presentó la mayor concentración total de HAP con 140 ppm. En sintonía con lo indicado por Kuo *et al.* (2010) quienes expresaban que las concentraciones de HAP aumentaban con el factor de oxígeno, ya que, él mismo lo relacionan con aumentos de temperatura en el lecho, desencadenando reacciones de craqueo que favorecen la formación de HAP. Al mismo tiempo, la presencia de oxígeno se relaciona con el aumento en la concentración de radicales libres lo que promueve la producción de HAP, cuyas vías de formación involucran oxígeno (Ledesma *et al.*, 2000).

En cuanto a la granulometría, se conoce que las partículas de mayor tamaño tienen bajas tasas de calentamiento lo que dificulta la salida del material volátil, aunado al efecto de que podrían no pirolizar por completo si no se dejan el tiempo suficiente para que se lleve por completo este proceso. Además, se favorece la producción de la fracción liviana y disminuye la de la fracción pesada, en donde se suele encontrar la mayor cantidad de HAP, pudiendo ser una de las causas por las cuales las muestras de bioaceite de menor granulometría presentaron mayor cantidad de HAP que las de mayor granulometría. Lo cual concuerda con lo expuesto por Trubetskaya (2016) quien concluyó que el aumento del tamaño de la partícula disminuye la formación de potenciales precursores de HAP y a su vez, según lo expuesto por Shen *et al.* (2009) este aumento contribuye a la disminución de la fracción pesada.

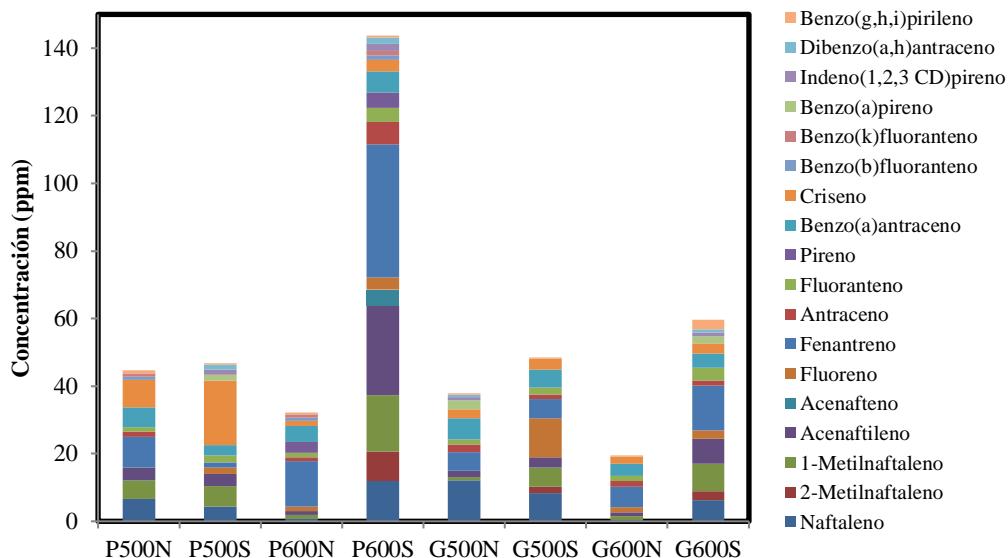


Figura 3.14. Concentración de los HAP en los bioaceites.

La concentración de HAP en función de la temperatura, varió dependiendo del factor de oxígeno. En el bioaceite obtenido con factor de oxígeno de 5% se obtuvo una mayor concentración total de HAP a altas temperaturas, de 600°C. Caso contrario ocurrió donde no había presencia de oxígeno, ya que se obtuvo una mayor concentración total de HAP en aquellas muestras obtenidas a menor temperatura, de 500°C.

Como se puede apreciar en las Figura 3.15 y Figura 3.16 la concentración de HAP de dos anillos disminuye con el aumento de la temperatura y la concentración de los de tres anillos

aumenta con el aumento de la temperatura, en concordancia con lo expuesto por Zhou *et al.* (2014b) que establece que el porcentaje de los HAP de dos anillos disminuye con el aumento de temperatura y que los de tres y cuatro anillos aumentan con la temperatura. Sin embargo, el comportamiento obtenido por los HAP de cuatro anillos no fue el esperado, ya que como se puede observar en la Figura 3.17, estos disminuyeron al aumentar la temperatura. Ello pudo deberse a la determinación de las áreas de éstos en el cromatograma obtenido debido a que los mismos se encontraban presentes en pequeñas cantidades por lo que área era poco apreciable y detectable, siendo una posible fuente de error. La pequeña cantidad de HAP de cuatro anillos presentes en los bioaceites concuerda con Horne y Williams (1996) y con Zhou *et al.* (2014b) donde alega que los HAP de dos anillos fueron los principales compuestos presentes en la pirólisis.

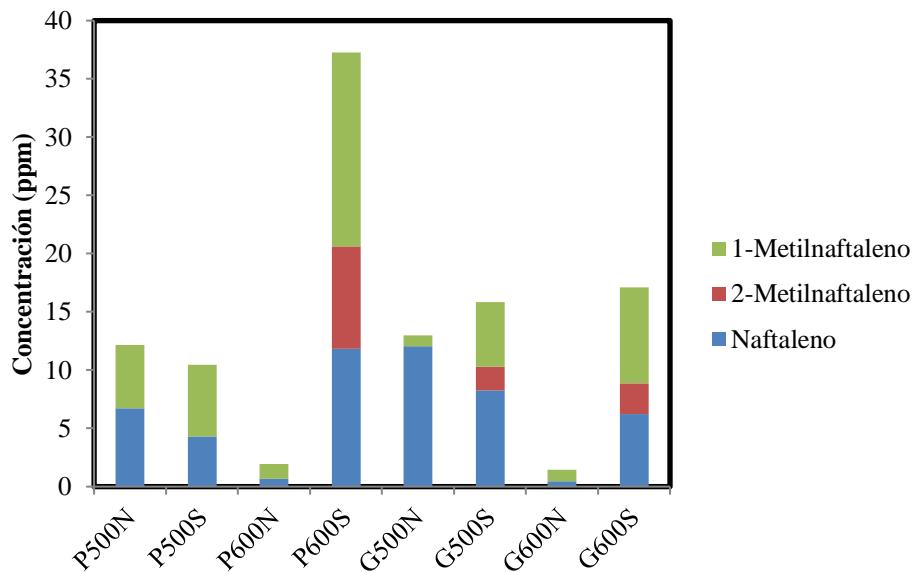


Figura 3.15. Concentración de los HAP de dos anillos en los bioaceites

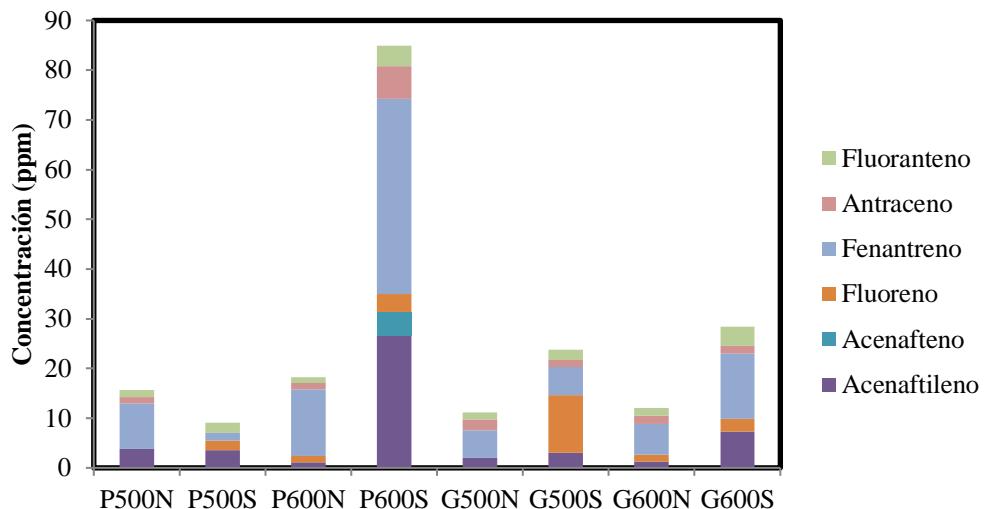


Figura 3.16. Concentración de los HAP de tres anillos en los bioaceites

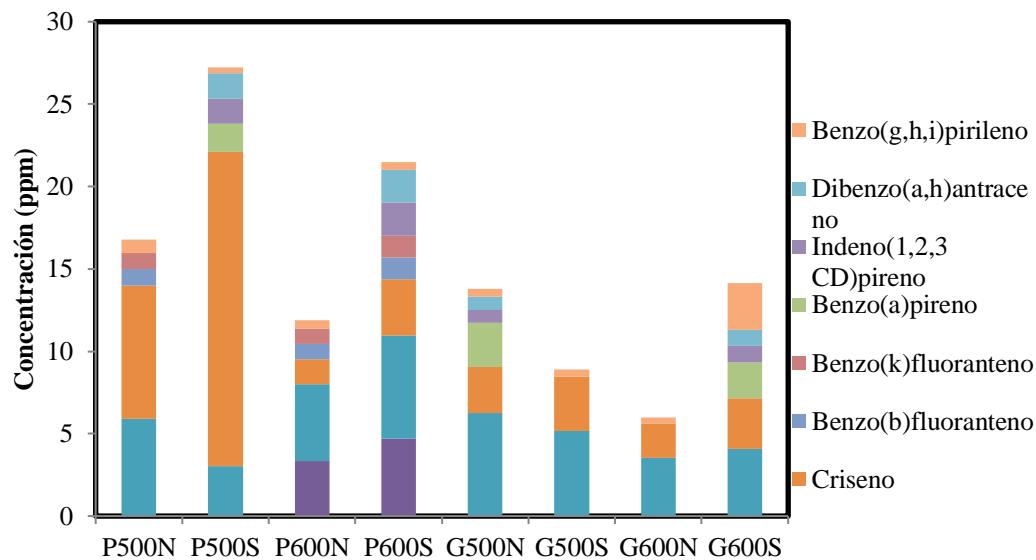


Figura 3.17. Concentración de los HAP de cuatro anillos en los bioaceites.

Como se mencionó en párrafos anteriores, las mayores concentraciones de HAP se obtuvieron en la muestra de granulometría P, sometida a temperaturas de 600 °C y un factor de oxígeno de 5%, es decir, la muestra P600S. Lo cual guarda una estrecha relación con los porcentajes de rendimientos de productos obtenidos. Para una granulometría P, se favorecen las

reacciones de craqueo producto del sobrecalentamiento de las partículas, lo cual no solo aumenta el porcentaje de carbonizado y enriquece la producción de gases, sino que también, fomenta la producción de los HAP. Destacando, que el factor de oxígeno está estrechamente relacionado con el aumento de radicales libres y el aumento en la temperatura del lecho.

Mediante el análisis de varianza se evaluó la significancia estadística de los efectos de cada factor en estudio a un nivel de significación de 5%, dicho análisis se puede observar en el Apéndice D. Como se puede observar en el diagrama de Pareto (Figura 3.18), se confirma en lo antes expuesto, donde se aprecia que la interacción de la temperatura con el factor de oxígeno resultó el factor más influyente, seguido de la granulometría, las interacciones de los tres factores y por último el factor de oxígeno. Destacando, que la temperatura no tuvo un efecto significativo.

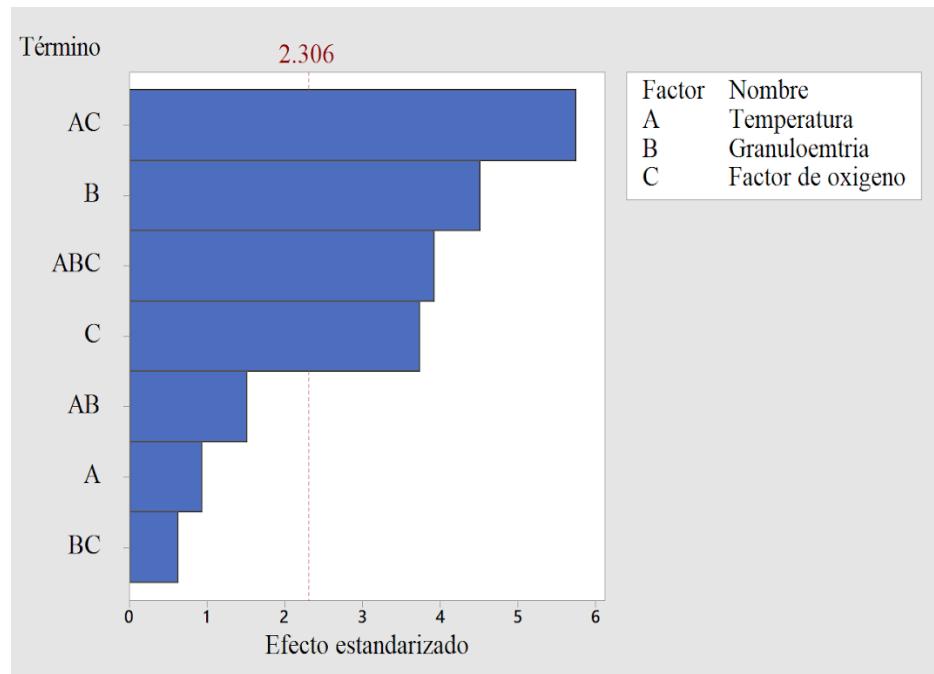


Figura 3.18. Diagrama de Pareto de las condiciones de operación respecto a las concentraciones de HAP.

Así mismo, en la Figura 3.19 se ilustra la relación de los valores de la concentración total de los HAP con los efectos de las variables en estudio mediante el gráfico de dispersión corroborando la interacción de la temperatura con el factor de oxígeno, así como también de estos dos con la granulometría empleada en el proceso de pirólisis rápida. Por otro lado, se logra

observar que la mayor concentración de los HAP se obtuvo a una temperatura de 600 °C y un factor de oxígeno del 5% con la menor granulometría, es decir, P600S como se mencionó con anterioridad.

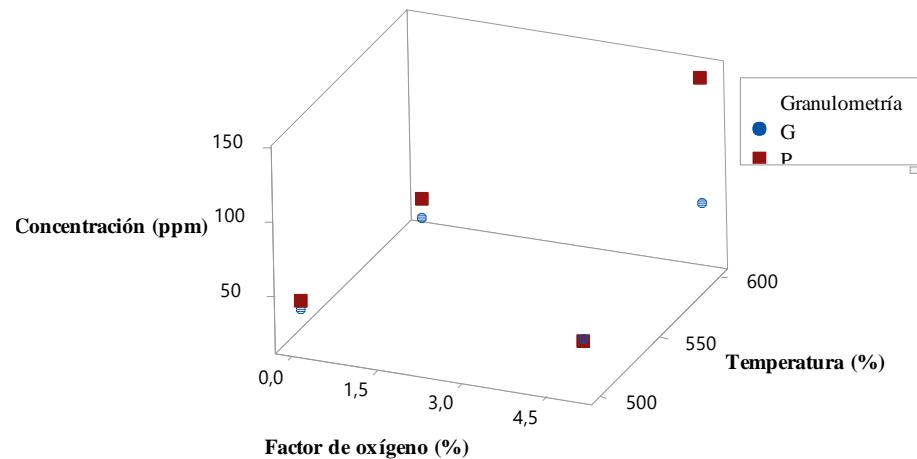


Figura 3.19. Efecto de las condiciones operacionales sobre la concentración total de los HAP

CONCLUSIONES

- Se realizó un montaje experimental que constó de un reactor de cuarzo de relación L/D= (21,3±0,1). Se trabajó con la velocidad superficial mínima de fluidización. Para la granulometría de (0,18 - 0,40) mm, de diámetro promedio de (0,2 ± 0,1) mm, fue de (0,082± 0,008) m/s, con un tiempo de residencia de (1,8 ± 0,2) s. Para la granulometría de (0,4 – 0,5) mm, de diámetro promedio de (0,6 ± 0,1) mm, la velocidad mínima de fluidización fue de (0,31± 0,01) m/s con un tiempo de residencia de (0,42 ± 0,02) s. La temperatura de trabajo del horno para alcanzar la temperatura de reacción de 500 °C fue de (550 ± 1) °C y para la de 600 °C fue de (650 ± 1) °C.
- Los rendimientos de los productos de pirólisis rápida de material lignocelulósico estaban comprendidos entre (12,9149 ± 0,0002)% y (25,0718 ± 0,0002)% para el biocarbón, entre (8 ± 1)% y (18 ± 5) % para los bioaceites y entre (61 ± 1)% y (75 ± 1) % para los gases.
- Los HAP que se encontraron en mayor concentración, en diferentes condiciones de operación, fueron el criseno, en un rango de (2 - 19) ppm, el pireno (3 – 5) ppm, el fluoranteno (1 – 4) ppm y el fenantreno (2 - 39) ppm. La mayor concentración de hidrocarburos aromáticos policíclicos se obtuvo para P600S con (144 ± 21) ppm, seguida de G600S con (60 ± 12) ppm y la menor concentración se obtuvo para G600N con (19 ± 7) ppm
- Los rendimientos de biocarbón disminuyeron con el aumento de la granulometría, la temperatura y, en menor medida, con el factor de oxígeno. La producción de bioaceite se vio afectada significativamente por el factor de oxígeno, donde un aumento de éste genera una disminución en sus rendimientos. La producción de los gases es proporcional factores estudiados.
- Las fracciones líquidas que presentaron mayores concentraciones de los HAP fueron las obtenidas con factor de oxígeno de 5% y granulometría de (0,18-0,40) mm. El efecto de la temperatura sobre los rendimientos de los HAP varió en función del número de anillos,

- disminuyendo la producción de los de dos anillos y aumentando la de tres anillos al incrementar la temperatura.
- Se obtuvieron biocarbones con poder calorífico superior entre $(1789 \pm 2) \times 10^1$ kJ/kg y $(28 \pm 1) \times 10^3$ kJ/kg.

RECOMENDACIONES

- Hacer uso de un ciclón que evite que el carbonizado entre en contacto con el bioaceite.
- Se recomienda emplear un reciclo para la muestra de biomasa sometida al tratamiento térmico para así liberar la mayor cantidad de materia volátil que permita favorecer los rendimientos de bioaceite.
- Trabajar a temperaturas de reacción comprendidas en el rango donde ocurre la máxima tasa de desvolatilización para evitar fomentar las reacciones de craqueo y, así, disminuir la producción de HAP y los rendimientos de gases no condensables. Para ello se recomienda realizar un TGA a la biomasa previo a definir las temperaturas de operación.
- Emplear un sistema de enfriamiento criogénico, para fomentar la condensación del bioaceite.
- Usar una biomasa que tenga mayor porcentaje de hemicelulosa y celulosa, para favorecer la producción de gases condensables.
- Emplear un material en el lecho que mejore la transferencia de calor en el mismo y que sea adecuado para las condiciones del proceso.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agencia Internacional para la investigación sobre el cáncer (IARC) (2010). *Algunos non-heterocyclic PAHs y algunas exposiciones relacionadas*, Monogrevalcarcinog riesgos Hum 92 (2010).
- Agudo, A. (2010). *Los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP). Acercamiento a su problemática como riesgo laboral*. Instituto Catalán de Oncología. Madrid: Edita Comisión Ejecutiva Confederal(UGT) y Fundación para la Prevención de Riesgos Laborales.
- Aguilar, G., Muley, P., Henkel, C., Boldor, Dorin. (2015). *Effects of biomass particle size on yield and composition of pyrolysis bio-oil derived from Chinese tallow tree (*TriadicaSebifera L.*) and energy cane (*Saccharum complex*) in an inductively heated reactor*. AIMS Energy, 3(4): 838–850
- Araque, M., & Ruiz, A. (2017). *Revalorización de Residuos de aloe vera por tratamiento de pirolisis y conversión hidrotermal*. Proyecto de Grado. Universidad Simón Bolívar, Venezuela.
- Atkinson, R. (2001). *La química atmosférica de compuestos orgánicos volátiles (COV) y el NOx*. Medio AmbienteAtmosférico 34: 2063- 2101.
- Barrado Olmedo, A.I. (2013). *Estudio sobre la determinación de compuestos aromáticos policíclicos en aire ambiente mediante cromatografía líquida de alta resolución y caracterización anual en el área de Madrid*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid. [Texto en línea]. Disponible: <https://eprints.ucm.es/17907/> [Consulta: Diciembre 12, 2018].
- Barreira, V. (2007). *Estudio Hidrodinámico de un lecho fluidizado*. Proyecto Fin de Grado. Universidad Carlos III de Madrid, España.
- Basu, P. (2010). *Pyrolysis and Torrefaction. Biomass gasification and pyrolisys*, pp. 65-96
- Blanco, L. (2014). *Modelado y simulación del proceso de pirólisis rápida de biomasa en un reactor de lecho fluidizado*. Medellín-Colombia: Universidad Nacional de Colombia.
- Beneroso, D., Bérnudez, J.M., Arenillas, A., de la Peña, F., García, J.L., Prieto, M.A., & Menédez, J.A. (2015). Oil fractions from the pyrolysis of diverse organic wastes: the different effects of conventional and microwave induced pyrolysis. Centro de Investigaciones Biológicas, España, pp.1-24
- Berruti, F., Liden, A. G., & Scott, D. S. (1988). *Measuring and modelling residence time distribution of low density solids in a fluidized bed reactor of sand particles*. Chemical Engineering Science, 43(4), 739–748. doi:10.1016/0009-2509(88)80068-x

- Brewer, C. (2012). Biochar characterization and engineering. Iowa State University Capstones, Graduate These and Dissertations. <https://lib.dr.iastate.edu/etd/12284>.
- Castillo M, E. F. (2008). *Potencial del proceso de pirólisis como alternativa para la valorización de los residuos de cosecha en el sector azucarero colombiano*. Tecnicaña, 16–21.
- Campoverde, X. (2016). *Obtención y Valoración de Combustible líquido por Medio de Pirolisis, a Partir de Residuos Sólidos Domésticos*. Universidad Salesiana, Ecuador. Disponible: <https://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/12769> [Consulta: diciembre 12, 2018]
- Canales, I. (2017). *Valorización de biocarbonos obtenidos mediante pirolisis de residuos orgánicos*. Trabajo de fin de master. Universidad Politécnica de Cartagena, España.
- Chun, K. S., Husseinsyah, S., & Azizi, F. N. (2013). *Characterization and Properties of Recycled Polypropylene/Coconut Shell Powder Composites: Effect of Sodium Dodecyl Sulfate Modification*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(3), 287–294. doi:10.1080/03602559.2012.749282
- Coblentz Society, Inc., "Evaluated Infrared Reference Spectra" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD,20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>, (retrieved June 16, 2019).
- Conesa Ferrer, J.A. (2015). *Reactores de lecho fluidizado. Diseño de reactores heterogéneos*. Trabajo de Grado. Universidad de Alicante-España.
- Cordero, T., Marquez, F., Rodriguez-Mirasol, J., & Rodriguez, J.J. (2001). Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. Fuel Elsevier 80, pp. 1567-1571.
- Demirbaş, A. (2000). *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*. EnergyConversion and Management, 42(11), 1357–1378. doi:10.1016/s0196-8904(00)00137-0
- Díaz, E. (2000). *Análisis de hidrocarburos policíclicos en agua potable mediante cromatografía de gases con detector selectivo de espectrometría de masas*. Proyecto de Grado. Universidad Autónoma de Nuevo León, México.
- Digman, B., Soo, H., & Kim, D. (2009). *Recent Progress in Gasification/ Pyrolysis Technologies for Biomass Conversion to Energy*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 1(28), pp. 47-51.
- Duarte, S., Lin, J., Alviso, D., & Rolón, J. (2016). *Effect of Temperature and Particle Size on the Yield of Bio-oil, Produced from Conventional Coconut Core Pyrolysis*. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2(7), pp. 102-108.
- Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo (1998). *Propiedades de los hidrocarburos aromáticos*. Madrid. Organización Internacional del Trabajo. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales – Subdirección General de Publicaciones. 1998. p. 310-9.
- Esperanza, M. (2000). *Combustión y Pirólisis de Residuos Orgánicos: Análisis de Contaminantes*. (Tesis). Universidad de Alicante, España.
- Fabbri, D., Rombolà, A.G., Torri, C., & Spokas, K.A., (2013). *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar and biochar amended soil*. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis 103, 60-67

- Fagernäs, L., Kuoppala, E., & Simell, P. (2012). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Birch Wood Slow Pyrolysis*. Energy&Fuels, (26), 6960–6970.
- Fan, Y., Fowler, G., & Norris, C. (2017). Potential of a Pyrolytic Coconut Shell as a Sustainable Biofiller for Styrene–Butadiene Rubber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b00405
- Faxas Escalona, R., Suárez Rodríguez J.A. y Beatón, J.A. (2009). *Reactores en Lecho Fluidizado*. Tecnología química Edición especial, 205-212 [Texto en línea]. Disponible: https://www.academia.edu/36531057/Reactores_Lecho_Fluidizado. [Consulta: Diciembre 15, 2018].
- Flores, D., & Posada, J. (2007). *Diseño conceptual de lecho fluidizado a escala laboratoriopara el tratamiento de aguas residuales*. Trabajo de Grado. Universidad EAFIT, Colombia.
- Font Palma, C. 2013. *Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review*. Applied Energy, 111, 129–141.
- Ganapathy, E., & Natarajan E. (2009). *Pyrolysis of Coconut Shell: An Experimental Investigation*. The Journal of Engineering Research (6) pp. 33-39.
- García, M. (2005). Los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos Asociados a Combustibles Fósiles. Caracterización, Análisis y Remediación. Tesis. Universidad Politécnica de Madrid, España.
- Garcia-Perez, M., Shen, J., Wang, X. S., & Li, C.-Z. (2012). Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends. *Fuel Processing Technology*, 91(3), 296–305. doi:10.1016/j.fuproc.
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A. G., & Bueno, J. L. (2012). *Characterization of Spanish biomass wastes for energy use*. Bioresource Technology, 103(1), 249–58.
- García, T., Veses, A., López, J. M., Puertolas, B., Pérez-Ramírez, J., & Callén, M. S. (2017). *Determining Bio-Oil Composition via Chemometric Tools Based on Infrared Spectroscopy*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5(10), 8710–8719. doi:10.1021/acssuschemeng.7b01483
- Gaston, K. R., Jarvis, M. W., Pepiot, P., Smith, K. M., Frederick, W. J., & Nimlos, M. R. (2011). *Biomass Pyrolysis and Gasification of Varying Particle Sizes in a Fluidized-Bed Reactor*. Energy&Fuels, 25(8), 3747–3757. doi:10.1021/ef200257k
- González, G., Luz, C., & Ciro, H. (2010). *Fluidodinámica de un lecho fluidizado Downer usando aproximación CBA*. Ingeniería E. Investigación 1(30), pp.35-40.
- Guo, Y., & Bustin, R. (1998). FTIR spectroscopy and reflectance of modern carcoals and fungal decayed woods: implications or studies of inertinite in coals. *International Journal of Coal Geology* 37(1-2), 29–53.
- Gutiérrez, M., Droguet, M. (2002). *La cromatografía de gases y espectometría de masas: identificación de compuestos causantes de mal olor*. Boletín Intexper (U.P.C.), N°122.
- Hale, S. E., Lehmann, J., Rutherford, D., Zimmerman, A. R., Bachmann, R. T., Shitumbanuma, V., & Cornelissen, G. (2012). *Quantifying the Total and Bioavailable Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Dioxins in Biochars*. Environmental Science&Technology, 46(5), 2830–2838. doi:10.1021/es203984k

- Hernández, N. (2011). *Pirólisis de biomasa para producir biocombustible*. Tesis. Universidad Autónoma de Nuevo León, Mexico.
- Horne, P. A., & Williams, P. T. (1996). *Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass*. Fuel, 75(9), 1051–1059. doi:10.1016/0016-2361(96)00081-6
- International Programme on Chemical Safety (IPCS) (2005). *Ficha internacional de seguridad química del diclorometano*. [Texto en línea]. Disponible: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0058.pdf>. [Consulta: Diciembre 27, 2019].
- International Programme on Chemical Safety (IPCS) (2005). *Ficha internacional de seguridad química deltolueno*. [Texto en línea]. Disponible: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0078.pdf>
- Keiluweit, M., Nico, P., Johnson, M., & Kleber, M. (2010). Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environ. Sci. Technol.*, 44(4), 1247–1253. doi: 10.1021/es9031419
- Keiluweit, M., Kleber, M., Sparrow, M. A., Simoneit, B. R. T., & Prahl, F. G. (2012). Solvent-Extractable Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Biochar: Influence of Pyrolysis Temperature and Feedstock. *Environmental Science & Technology*, 46(17), 9333–9341. doi:10.1021/es302125k
- Kumar, T. (2010). Pyrolysis of coconut Shell. Tesis. National Institute of Technology Rourkela, India.
- Kuo, J.-H., Lian, Y.-H., Rau, J.-Y., Wey, M.-Y., & Lin, C.-L. (2010). Effect of operating conditions on emission concentration of PAHs during fluidized bed air gasification of biomass. International Conference on Chemistry and Chemical Engineering. doi:10.1109/iccceng.2010.5560365
- Ledesma, I. (2017). *Diseño de una planta piloto de pirólisis rápida de la fracción orgánica de rechazo de RSU*. Trabajo Fin de Grado. Universidad de Sevilla, España.
- Londoño, C. (2012). *Combustión de carbón*. Universidad Nacional de Colombia, Colombia.
- Manciulea, I., & Dumitrescu, L. (2013). *Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs)*. Universidad de Transilvania. [Documento en línea]. Disponible: http://moodle.toxoer.com/pluginfile.php/3553/mod_page/content/1/U5_PAH%20SPA.pdf. [Consulta: diciembre 12, 2018].
- Marcelo, D., Bizzo, W., & García, R. (2017). Cálculo de las Velocidades de Fluidización y Caída de Presión en Gasificador de Lecho Fluidizado Burbujeante. Global Partnerships for Development and Engineering Education, Boca Raton Florida, Estados Unidos. <http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2017.1.1.211> ISBN
- Martín, I. (1995). *Diseño, construcción y operación de una planta piloto para la obtención de carbonos activados*. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, España.
- Martín, I., Salcedo, R., & Font, R. (2011). *Mecánica de Fluidos, Tema 4. Transporte cantidad movimiento sólido-fluido*. Universidad de Alicante, California, Estados Unidos.
- Martínez, J., Gissette, T., Vásquez, J., López, M. & Betancur, M. (2010). *Experimentos de combustión con cascarilla de arroz en lecho fluidizado para la producción de ceniza rica en*

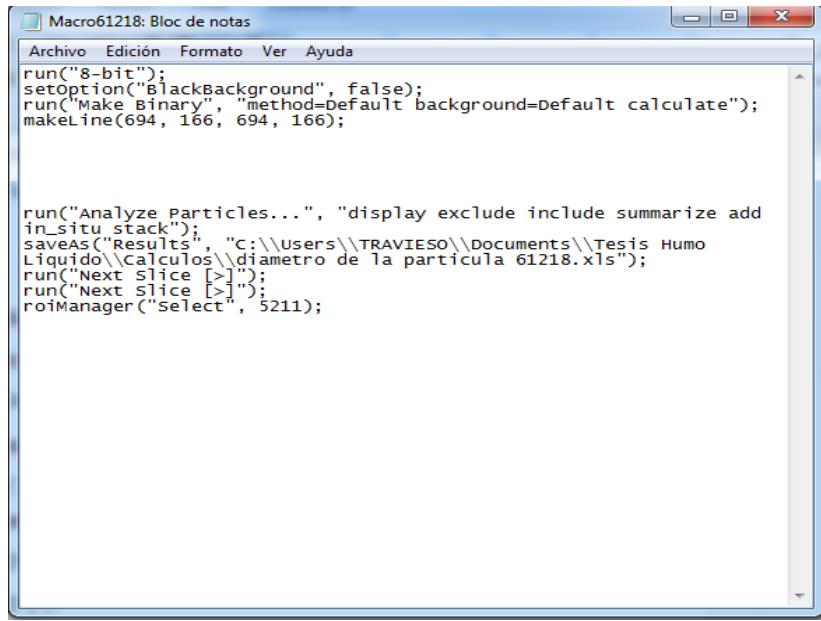
- sílice. Universidad Pontificia Bolivariana, Grupo de Investigaciones Ambientales, Circular 1 Revista de la Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia N.º 51 pp. 97-104. Febrero, 2010.
- Masih, J., Singhvi, R., Kumar, K., Jain, VK., &Taneja, A. (2012). *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India*. Chemosphere 65 (3), 449-456
- Mastandrea, C., Chichizola, C., Ludueña, B., Sánchez, H., Álvarez, H.,& Gutiérrez, A. (2005). *Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Riesgos para la salud y marcadores biológicos*. Acta Bioquímica Clínica Latinoamericana. 39 (1): 27-36.
- McGrath, T., Sharma, R.,&Hajaligol, M.(2001). *An experimental investigation into the formation of polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH) from pyrolysis of biomass materials*. Fuel, Elsevier, (80) pp. 1787-1797.
- Mohseni-Bandpei, A., Majlesi, M., Rafiee, M., Nojavan, S., Nowrouz, P., &Zolfagharpour, H. (2019). *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) formation during the fast pyrolysis of hazardous health-care waste*. Chemosphere. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.04.028
- Montes, L. (2010). *Modelado y simulación de un reactor de lecho fluido para la combustión de partículas de carbón*. Proyecto de Grado. Universidad de Sevilla, España.
- Montoya, A. Farid, J., Castillo, J., Acero E., Gómez, J., Sarmiento, C., Valdés, J., Garzón, C., Osorio, L., Tirado, J., Blanco, D., Moreno, A., Marrugo, N., &Aguirre, E. (2014). *Pirólisis rápida de biomasa*. Medellín: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Minas. Impreso y hecho en Medellín, Colombia.
- Müller, C. T., Segura, C., Grandón, H. &Berg, A. (2013). *Pirólisis rápida de biomasa*. [Texto en línea]. Disponible: https://www.researchgate.net/publication/309733974_Pirolysis_rapida_de_biomasa. [Consulta: Diciembre 18, 2018].
- Nurul, M., Zailani, R. & Nasir, F. 1999. *Pyrolytic oil from fluidised bed pyrolysis of oil palm shell and its characterisation*. Renewable Energy, 17 73-84
- Onal, O. (2007). *Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor*. Fuel Processing Technology, 88(5), 523–531.
- Pantoja, Díaz. (2015). *Participación en el diseño de un horno de pirolisis piloto de residuos agroindustriales con funcionamiento por etapas para producir biochar en el área de investigación y desarrollo I&D de la empresa innovativa ingeniería S.A.S*. Trabajo de Grado. Universidad de Nariño, Colombia.
- Pérez-Morales, G., Morales, P., & Haza Duaso, A. I. (2016). *Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (I): Toxicidad, exposición de la población y alimentos implicados*. Revista Complutense de Ciencias Veterinarias, 10(1).doi:10.5209/rev_rccv.2016.v10.n1.51869
- Pérez, L. (2016). *Valorización de residuos biomásicos de poda forestal en energy medio ambiente*. (Proyecto de Grado).Facultad de Química de la Universidad de Oviedo. España
- Petrus, L., &Noordermeer, M. (2006). *Biomass to biofuels, a chemical perspective*. Green Chemistry, 8(10), 861.

- Quijano, A., & Meléndez, I. (2014). *Cuantificación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) en el material particulado de una zona residencial de Pamplona, Colombia*: Revista Luna Azul, ISSN 1909-2474, (40) pp. 79-87.
- Rey-Salgueiro, L., Martínez-Carballo, E., Merino, A., Vega, J. A., Fonturbel, M. T., & Simal-Gandara, J. (2017). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Organic Horizons Depending on the Soil Burn Severity and Type of Ecosystem*. LandDegradation&Development, 29(7), 2112–2123. doi:10.1002/lde.2806
- Rubio Armendáriz, C., & Álvarez, R., & Hardisson de la Torre, A. (2006). *Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) en productos de la pesca: revisión*. Revista de Toxicología, 23 (1), 1-6.
- Sánchez, J., & Alcántara, A. (2005). *Compuestos orgánicos volátiles en el medio ambiente*. Tesis. Universidad Complutense, España.
- Scott, D. S., Majerski, P., Piskorz, J., & Radlein, D. (1988). *Una segunda mirada a la pirólisis rápida de la biomasa — El proceso de la RTI*, 51, 23 – 37.
- Şensöz, S., Angın, D., & Yorgun, S. (2000). *Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus L.*): fuel properties of bio-oil*. Biomass and Bioenergy, 19(4), 271–279. doi:10.1016/s0961-9534(00)00041-6
- Septien, S., Valin, S., Dupont, C., Peyrot, M., & Salvador S. (2012). *Effect of particle size and temperature on woody biomass fast pyrolysis at high temperature (1000-1400 degrees C)*. Fuel, Elsevier, (97), pp. 202-210. doi:10.1016/j.fuel.2012.01.049.
- Sharma, R. K., & Hajaligol, M. R. (2003). *Effect of pyrolysis conditions on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polyphenolic compounds*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 66(1-2), pp. 123–144. doi:10.1016/s0165-2370(02)00109-2
- Shen, J., Wang, X.-S., Garcia-Perez, M., Mourant, D., Rhodes, M. J., & Li, C.-Z. (2009). *Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass*. Fuel, 88(10), 1810–1817. doi:10.1016/j.fuel.2009.05.001
- Sierra, E. (2014). *Hidrocarburos aromáticos policíclicos*. Actas de las Jornadas de Referencia sobre Micotoxinas e Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos Madrid, Majadahonda.
- Skoog, D., Leary, J., & James, F. (1998). *Espectometría de absorción en el infrarrojo. Principios de Análisis Instrumental*, 5º ed.; Ed. McGraw-Hill, pp. 409-461.
- Spokas, K., (2012). *Evaluation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) on various biochars*. US Biochar Conference. Sonoma County, California.
- Suman, S., & Gautam, S. (2017). *Pyrolysis of coconut husk biomass: Analysis of its biochar properties*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 39(8), 761–767. doi:10.1080/15567036.2016.1263252
- Suriapparao, D. V., & Vinu, R. (2017). *Effects of Biomass Particle Size on Slow Pyrolysis Kinetics and Fast Pyrolysis Product Distribution*. Waste and Biomass Valorization, 9(3), 465–477. doi:10.1007/s12649-016-9815-7.
- Tanchuling, J., & De Leon, R. (2018). Solid fuel characterization of torrefied coconut shells in an oxidative environment. *University of the Philippines Diliman, Philippines*, pp. 146-150

- Tangsathitkulchai, C., Junpirom, S., & Katesa, J. (2016). Carbon Dioxide Adsorption in Nanopores of Coconut Shell Chars for Pore Characterization and the Analysis of Adsorption Kinetics. *Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanomaterials*, pp. 10. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/4292316>
- Tommasini, M., Lucotti, A., Alfè, M., Ciajolo, A., & Zerbi, G. (2016). Fingerprints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in infrared absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 152, 134–148. doi:10.1016/j.saa.2015.07.070
- Trubetskaya, A. (2016). Fast pyrolysis of biomass at high temperatures. (Tesis). Technical University of Denmark (DTU), Dinamarca.
- UrienPinedo, A. (2013). *Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual*. (Tesis de maestría). Universidad Nacional de Educación a Distancia, España.
- Vione, D., Barra, S., De Gennaro, G., De Rienzo, M., Gilardoni, S., Perrone, M.G., Pozzoli, L., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. II: Sinks and fate. *Annali Di Chimica* 94, 257-268.
- Wang, C., Wang, Y., & Herath, H. M. S. K. (2017). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar – Their formation, occurrence and analysis: A review. *Organic Geochemistry*, 114, 1–11. doi:10.1016/j.orggeochem.2017.09.001
- Waqas, M., Aburazzaiza, A. S., Miandad, R., Rehan, M., Barakat, M. A., & Nizami, A. S. (2018). Development of biochar as fuel and catalyst in energy recovery technologies. *Journal of Cleaner Production*, 188, 477–488. doi:10.1016/j.jclepro.2018.04.017
- Williams, P.T., Besler, S., (1994). Polycyclic aromatic hydrocarbons in waste derived pyrolytic oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 30, 17-33
- Zhou, H., Wu, C., Meng, A., Zhang, Y., & Williams, P. T. (2014a). Effect of interactions of biomass constituents on polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) formation during fast pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 110, 264–269. doi:10.1016/j.jaat.2014.09.007
- Zhou, H., Wu, C., Onwudili, J. A., Meng, A., Zhang, Y., & Williams, P. T. (2014b). Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation from the Pyrolysis/Gasification of Lignin at Different Reaction Conditions. *Energy&Fuels*, 28(10), 6371–6379. doi:10.1021/ef5013769

APÉNDICE A. Determinación del diámetro promedio de las granulometrías

Para poder realizar el análisis de las imágenes de las partículas, y por consiguiente determinar el diámetro promedio de la granulometría empleada, se usó el siguiente Macro para que fuese uniforme el procesamiento de cada una de las imágenes.



```
Macro61218: Bloc de notas
Archivo Edición Formato Ver Ayuda
run("8-bit");
setoption("BlackBackground", false);
run("Make Binary", "method=Default background=Default calculate");
makeLine(694, 166, 694, 166);

run("Analyze Particles...", "display exclude include summarize add
in_situ stack");
saveAs("Results", "C:\\\\Users\\\\TRAVIESO\\\\Documents\\\\Tesis Humo
Liquido\\\\Calculos\\\\diámetro de la partícula 61218.xls");
run("Next slice [>]");
run("Next slice [>]");
roiManager("select", 5211);
```

Figura A.1. Macro empleado para determinar el diámetro de las partículas.

El diámetro de la partícula que arrojó el estudio para el rango de 0,18 - 0,40 mm fue de $(0,2 \pm 0,1)$ mm y para el rango de 0,40 - 0,50 mm fue de $(0,6 \pm 0,1)$ mm.

APÉNDICE B. Datos para los cálculos

Tabla B.1. Propiedades físicas y constantes empleadas en los cálculos de la hidrodinámica

Variable	Cantidad	Unidades
μg	1,76E-05	Ns/m ²
βg	1,171	kg/m ³
g	9,8	m/s ²
a1	33,7	-
a2	0,0408	-

Tabla B.2. Datos para el cálculo del tiempo de residencia

Variable	Cantidad	Unidades	Granulometría
V	9,15	cm ³	-
Q	3,14	cm ³ /s	P
Q	7,85	cm ³ /s	G

APÉNDICE C. Modelo de cálculo

B.1. Cálculo de la hidrodinámica

Se realizaron los cálculos usando los datos proporcionados en la Tabla B.1. Primeramente se calculó el Re, para posteriormente calcular la Umf. Por otro lado, se realizó el cálculo de la Ut y el τ , usando los datos de la Tabla B.2.

$$Re = \left(a1^2 + \frac{a2 \times (dp^3 \times \rho g \times g \times (\rho p - \rho g))}{\mu g^2} \right)^{0.5} - a1$$

$$Umf = \frac{Re \times \mu g}{dp \times \rho g}$$

$$Ut = \left(\frac{4 \times g^2 \times (\rho s - \rho g)^2}{225 \times \mu g \times \rho g} \right)^{1/3} dp$$

$$\tau = \frac{V}{Q}$$

B.2. Ejemplo de cálculo de propagación de errores

Para determinar el error de una magnitud medida indirectamente, se empleó el método de derivadas parciales. Suponiendo que se desea calcular F que es función de x, y, z,... (magnitudes físicas) mediante la siguiente forma $F=f(x,y,z,...)$. Para realizar el cálculo del error absoluto de F se aplica derivadas parciales en función de cada una de las variables

$$\Delta F = \left| \frac{\partial F}{\partial x} \right| \Delta x + \left| \frac{\partial F}{\partial y} \right| \Delta y + \left| \frac{\partial F}{\partial z} \right| \Delta z + \dots$$

Donde, ΔF , Δx , Δy , Δz son los errores absolutos de cada uno.

Para el caso de la ecuación (1.8), U_{mf} es función de Re y dp , y μg y ρg son valores constantes que se aproximan al con la cifra significativa más baja de los datos) y en modo de simplificar el ejemplo se sustituirán por A , donde:

$$A = \frac{\mu g}{\rho g}$$

Por lo que queda:

$$\Delta F = \left| A \frac{1}{dp} \right| \Delta Re + \left| A \frac{Re}{dp^2} \right| \Delta dp$$

De igual forma se hizo para las demás ecuaciones empleadas para determinar el valor de una medida indirectamente

APÉNDICE D. Estudio de los HAP mediante GC-FID

En la Tabla C.1 se muestran los valores de la curva de calibración con sus respectivos para cada uno de los 18 HAP presentes en las muestras patrones, donde la curva sigue la forma siguiente.

$$y = (m \pm \Delta m)x + (b \pm \Delta b)$$

Tabla C.1. Parámetros de la curva de calibración

Compuesto	m	Δm	b	Δb
Naftaleno	12	2	-5	7
2-Metilnaftaleno	12	1	-7	3
1-Metilnaftaleno	14,7	0,4	-4	1
Acenaftileno	10,5	0,7	-6	2
Acenafteno	11,6	0,8	-6	2
Fluoreno	9,7	0,7	-7	2
Fenanreno	6,0	0,7	-5	2
Antraceno	10	1	-8	4
Fluoranteno	6,7	0,7	-6	2
Pireno	7	1	-6	3
Benzo(a)antraceno	4,2	0,1	-5,0	0,3
Criseno	10	1	-10	3
Benzo(b)fluoranteno	9,8	0,4	-5	1
Benzo(k)fluoranteno	9,8	0,4	-5	1
Benzo(a)pireno	3,9	0,1	-3,6	0,2
Indeno(1,2,3 CD)pireno	4,2	0,3	-0,1	0,9
Dibenzo(a,h)antraceno	4,2	0,3	-0,1	0,9
Benzo(g,h,i)pirileno	3,3	0	-4,4	0

Dicha curva se empleó para determinar las concentraciones de los HAP presentes en los bioaceites, Tabla C.2.

Tabla C.2. Concentraciones de HAP presentes en las muestras de bioaceites obtenidas a través
GC-FID

Compuesto	Concentraciones (ppm)							
	P500N	P500S	P600N	P600S	G500N	G500S	G600N	G600S
Naftaleno	7 ± 2	4 ± 1	0,7 ± 0,7	12 ± 3	12 ± 3	8 ± 2	0,4 ± 0,7	6 ± 2
2-Metilnaftalenono				9 ± 1		2,0 ± 0,5		2,7 ± 0,5
1-Metilnaftalenono	5,4 ± 0,2	6,1 ± 0,2	1,25 ± 0,09	16,7 ± 0,4	0,9 ± 0,1	5,5 ± 0,2	1,01 ± 0,09	8,2 ± 0,2
Acenaftilenono	3,8 ± 0,4	3,5 ± 0,4	1,1 ± 0,3	27 ± 1	2,0 ± 0,3	3,1 ± 0,4	1,3 ± 0,3	7,2 ± 0,7
Acenafteno				4,7 ± 0,5				
Fluoreno		2,0 ± 0,6	1,3 ± 0,6	3,6 ± 0,7		12 ± 1	1,4 ± 0,6	2,6 ± 0,7
Fenanreno	9 ± 1	1,5 ± 0,5	13 ± 2	39 ± 5	6 ± 1	6 ± 1	6 ± 1	13 ± 2
Antraceno	1,4 ± 0,5		1,2 ± 0,5	7 ± 1	2,2 ± 0,6	1,4 ± 0,5	1,7 ± 0,6	1,5 ± 0,5
Fluoranteno	1,4 ± 0,8	2 ± 1	1,3 ± 0,7	4 ± 3	1,4 ± 0,8	2 ± 1	1,6 ± 0,9	4 ± 2
Pireno			3 ± 1	5 ± 1				
Benzo(a)antraceno	5,9 ± 0,6	3,0 ± 0,3	4,7 ± 0,4	6,2 ± 0,6	6,2 ± 0,6	5,2 ± 0,5	3,5 ± 0,3	4,1 ± 0,4
Criseno	8 ± 1	19 ± 2	1,5 ± 0,4	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1	2,0 ± 0,5	3 ± 1
Benzo(b)fluoranteno	1,0 ± 0,1		0,9 ± 0,1	1,3 ± 0,2				
Benzo(k)fluoranteno	1,0 ± 0,2		0,9 ± 0,2	1,3 ± 0,3				
Benzo(a)pireno		1,7 ± 0,1			2,7 ± 0,1			2,2 ± 0,1
Indeno(1,2,3-CD)pireno		1,5 ± 0,7		2,0 ± 0,8	0,8 ± 0,5			1,0 ± 0,5
Dibenzo(a,h)antracen		1,5 ± 0,8		2,0 ± 0,9	0,8 ± 0,6			1,0 ± 0,5
Benzo(g,h,i)pirileno	0,7879 ± 0,0003	0,3636 ± 0,0003	0,4927 ± 0,0003	0,4848 ± 0,0003	0,4400 ± 0,0003	0,4242 ± 0,0003	0,3939 ± 0,0003	2,8182 ± 0,0003
TOTAL	45 ± 9	47 ± 9	32 ± 8	144 ± 21	38 ± 9	49 ± 10	19 ± 7	60 ± 12

APÉNDICE E. Evaluación de las variables estudiadas mediante el programa estadístico Minitab

Tabla D.1. Análisis de Varianza del MV

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	1722.11	246.016	6.66	0.011
Lineal	3	1460.87	486.958	13.18	0.003
Temperatura	1	523.48	523.477	14.17	0.007
Granulometría	1	773.69	773.687	20.95	0.003
Factor de Oxígeno	1	2.43	2.427	0.07	0.805
Interacciones de 2 términos	3	183.68	61.226	1.66	0.262
Temperatura*Granulometría	1	178.29	178.290	4.83	0.064
Temperatura*Factor de Oxígeno	1	8.31	8.310	0.22	0.650
Granulometría*Factor de Oxígeno	1	11.89	11.891	0.32	0.588
Interacciones de 3 términos	1	49.77	49.767	1.35	0.284
Temperatura*Granulometría*Factor de Oxígeno	1	49.77	49.767	1.35	0.284
Error	7	258.54	36.934		
Total	14	1980.65			

Tabla D.2. Análisis de Varianza en el % Cenizas

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	129.510	18.501	2.30	0.147
Lineal	3	24.129	8.043	1.00	0.447
Temperatura	1	3.451	3.451	0.43	0.533
Granulometría	1	14.831	14.831	1.85	0.216
Factor de Oxígeno	1	10.429	10.429	1.30	0.292
Interacciones de 2 términos	3	123.799	41.266	5.14	0.034
Temperatura*Granulometría	1	72.076	72.076	8.97	0.020
Temperatura*Factor de Oxígeno	1	38.547	38.547	4.80	0.065
Granulometría*Factor de Oxígeno	1	39.424	39.424	4.91	0.062
Interacciones de 3 términos	1	2.508	2.508	0.31	0.594
Temperatura*Granulometría*Factor de Oxígeno	1	2.508	2.508	0.31	0.594
Error	7	56.235	8.034		
Total	14	185.745			

Tabla D.3. Análisis de Varianza %CF

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	1701.85	243.121	4.94	0.026
Lineal	3	1518.67	506.223	10.29	0.006
Temperatura	1	620.33	620.330	12.61	0.009
Granulometría	1	693.10	693.099	14.09	0.007
Factor de Oxígeno	1	38.59	38.588	0.78	0.405
Interacciones de 2 términos	3	105.06	35.021	0.71	0.575
Temperatura*Granulometría	1	100.55	100.550	2.04	0.196
Temperatura*Factor de Oxígeno	1	0.68	0.683	0.01	0.909
Granulometría*Factor de Oxígeno	1	3.05	3.053	0.06	0.810
Interacciones de 3 términos	1	56.57	56.573	1.15	0.319
Temperatura*Granulometría*Factor de Oxígeno	1	56.57	56.573	1.15	0.319
Error	7	344.35	49.193		
Total	14	2046.20			

Tabla D.4. Análisis de varianza de los HAP

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	7	22595.8	3228.0	12.32	0.001
Lineal	3	9214.2	3071.4	11.72	0.003
Temperatura	1	225.0	225.0	0.86	0.381
Granuloemtria	1	5329.0	5329.0	20.34	0.002
Factor de oxigeno	1	3660.3	3660.3	13.97	0.006
Interacciones de 2 términos	3	9349.3	3116.4	11.89	0.003
Temperatura*Granuloemtria	1	600.3	600.3	2.29	0.169
Temperatura*Factor de oxigeno	1	8649.0	8649.0	33.01	0.000
Granuloemtria*Factor de oxigeno	1	100.0	100.0	0.38	0.554
Interacciones de 3 términos	1	4032.3	4032.3	15.39	0.004
Temperatura*Granuloemtria*Factor de oxigeno	1	4032.3	4032.3	15.39	0.004
Error	8	2096.0	262.0		
Total	15	24691.8			