

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ingeniería



Evaluación del proceso de pirólisis aplicado a cáscara de naranja
para la producción de char y bioaceite

Trabajo de graduación en modalidad de tesis presentado por
Steven Alexander Herrera Ardón para optar al grado académico del
Licenciado en Ingeniería Química

Guatemala

2023

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

Facultad de Ingeniería



Evaluación del proceso de pirólisis aplicado a cáscara de naranja
para la producción de char y bioaceite

Trabajo de graduación en modalidad de tesis presentado por
Steven Alexander Herrera Ardón para optar al grado académico del
Licenciado en Ingeniería Química

Guatemala

2023

Vo. Bo. :

f()



Ing. Andrés David Chicol Rivera

Tribuna Examinador:

f()



Ing. Andrés David Chicol Rivera

f()



Ing. Carmen Alicia Ortiz Fineda

f()



Ing. Gamaliel Giovanni Zambrano Ruano

Fecha de aprobación: 9 de enero de 2023

Prefacio

Este trabajo de graduación es una propuesta para el aprovechamiento de residuos alimenticios, en este caso el de cáscara de naranja para su uso como materia prima en el proceso de pirólisis, principalmente con el fin de la reducción de desechos orgánicos en el país además de buscar fuentes alternativas para la producción de combustibles y así erradicar los problemas que conlleva el uso de combustibles derivados del petróleo.

Este trabajo de graduación pretende comprobar el desempeño de la cáscara de naranja como materia prima en el proceso de pirólisis para producir productos con valor comercial como combustibles sólidos y líquidos.

La experimentación se llevó a cabo a nivel laboratorio y se necesitarán más estudios para escalar el proceso a nivel industrial.

Agradezco a:

A mi madre por haber creído en mí siempre y por ser un ejemplo de superación, humildad y sacrificio.

A mi padre por su apoyo y confianza en mí.

A Olgui por su dedicación y fomentar en mí el deseo de superación y triunfo en la vida.

Índice

Prefacio	i
Lista de tablas.....	ii
Lista de figuras	iii
Resumen.....	iv
I. Introducción.....	1
II. Objetivos	2
A. Objetivo general.....	2
B. Objetivo específico.....	2
III. Justificación.....	3
IV. Marco teórico.....	5
A. Biomasa.....	5
1. Residuos lignocelulósicos	6
2. celulosa	6
3. Hemicelulosa.....	7
4. Lignina.....	7
B. Cáscara de naranja	8
C. Pirólisis.....	10
D. Productos principales de pirólisis.....	12
1. Bioaceite	12
2. Char	12
3. Gases no condensables.....	13
4. Balance de masa y energía teóricos	14
E. Reducción de tamaño	14
F. Análisis granulométrico.....	17
G. Determinación de humedad	18
H. Calorimetría.....	18
I. Cromatografía de gases	21
1. Sistema del gas transportador.....	21
2. Sistema de inyección de muestra.....	22
3. Configuraciones de columna y hornos de columna	22
4. Detectores cromatográficos.....	23
J. Estadística.....	24
V. Antecedentes.....	25
VI. Metodología.....	26
VII. Resultados	31

VIII.	Discusión de resultados	41
IX.	Conclusiones.....	46
X.	Recomendaciones.....	47
XI.	Bibliografía.....	48
XII.	Anexos.....	51
A.	Balances de masa y energía	51
B.	Datos originales	53
C.	Cálculos.....	76
D.	Datos calculados	79
E.	Imágenes del proceso	89
XIII.	Glosario	95

Lista de tablas

Tabla 1. Balance de masa y energía teóricos.	14
Tabla 2. Equipos para reducción de tamaño de sólidos y la fuerza predominante.	15
Tabla 3. Ejemplos de equipos según su tipo.	15
Tabla 4. Detectores para cromatografía de gases.	23
Tabla 5. Eficiencia de recuperación del molino de discos.	31
Tabla 6. Humedad de la cáscara de naranja seca.	31
Tabla 7. Análisis granulométrico de cáscara de naranja.	31
Tabla 8. Rendimientos másicos de producto líquido y sólido.	31
Tabla 9. Poder calorífico del char de cáscara de naranja.	32
Tabla 10. Compuestos identificados del bioaceite obtenido.	32
Tabla 11. Compuestos en mayor proporción del bioaceite obtenido.	40
Tabla 12. Humedad de la cáscara de naranja seca.	53
Tabla 13. Análisis granulométrico de la cáscara de naranja molida primera corrida.	53
Tabla 14. Análisis granulométrico de la cáscara de naranja segunda corrida.	53
Tabla 15. Análisis granulométrico de la cáscara de naranja tercera corrida.	54
Tabla 16. Análisis granulométrico de la cáscara de naranja cuarta corrida.	54
Tabla 17. Balance de masa del proceso de pirólisis.	54
Tabla 18. Producción de bioaceite en relación con la temperatura en la primera corrida.	55
Tabla 19. Producción de bioaceite en relación con la temperatura en la segunda corrida.	56
Tabla 20. Producción de bioaceite en relación con la temperatura en la tercera corrida.	57
Tabla 21. Producción de bioaceite en relación con la temperatura en la cuarta corrida.	58
Tabla 22. Datos iniciales de la primera corrida del análisis calorimétrico.	59
Tabla 23. Datos iniciales de la segunda corrida del análisis calorimétrico.	59
Tabla 24. Datos iniciales de la tercera corrida del análisis calorimétrico.	59
Tabla 25. Poder calorífico de combustibles comunes.	60
Tabla 26. Poder calorífico de diferentes tipos de biomasa.	60
Tabla 27. Rendimiento másico en la producción de producto líquido, sólido y gaseoso.	80
Tabla 28. Costo en el mercado de productos de pirólisis.	81
Tabla 29. Consumo energético de los equipos utilizados durante todos los procesos.	81
Tabla 30. Regresión de pre-p de la primera corrida del análisis calorimétrico.	81
Tabla 31. Regresión de post-p de la primera corrida del análisis calorimétrico.	82
Tabla 32. Identificación de tiempos y de temperaturas de la primera corrida del análisis calorimétrico.	82
Tabla 33. Regresión pre-p de la segunda corrida del análisis calorimétrico.	82
Tabla 34. Regresión de post-p de la segunda corrida del análisis calorimétrico.	83
Tabla 35. Identificación de tiempos y de temperaturas de la segunda corrida del análisis calorimétrico.	83
Tabla 36. Regresión de pre-p de la tercera corrida del análisis calorimétrico.	83
Tabla 37. Regresión de post-p de la tercera corrida del análisis calorimétrico.	84
Tabla 38. Identificación de tiempos y temperaturas de la tercera corrida del análisis calorimétrico.	84
Tabla 39. Regresión de pre-p de la cuarta corrida del análisis calorimétrico.	85
Tabla 40. Regresión de post-p de la cuarta corrida del análisis calorimétrico.	85
Tabla 41. Identificación de tiempos y de temperaturas de la cuarta corrida del análisis calorimétrico.	85
Tabla 42. Cambio de temperatura de las cuatro corridas del análisis calorimétrico.	85
Tabla 43. Poder calorífico de las cuatro pastillas de char.	86
Tabla 44. Poder calorífico del char obtenido de la pirólisis de residuos alimenticios.	86
Tabla 45. Producción de bioaceite de 25 a 270 °C.	86
Tabla 46. Producción de bioaceite de 285 a 430 °C.	87
Tabla 47. Análisis de ANOVA de 1 factor para la producción de bioaceite respecto a la temperatura.	87
Tabla 48. Análisis de ANOVA de 1 factor.	88
Tabla 49. Parámetros del análisis ANOVA 1 factor.	88

Lista de figuras

Figura 1. Composición general de los residuos y desechos sólidos comunes en Guatemala.	3
Figura 2. Tipos de biomasa según diferentes clasificaciones.	5
Figura 3. Estructura de la celulosa.	6
Figura 4. Estructura de la hemicelulosa.	7
Figura 5. Estructura de la lignina.	8
Figura 6. Partes principales de una naranja.	9
Figura 7. Constituyentes de la biomasa y los productos que producen por el proceso de pirólisis.	11
Figura 8. Diagrama de molino de discos único.	16
Figura 9. Molino de discos de disco doble.	17
Figura 10. Ejemplo de curva granulométrica.	18
Figura 11. Bomba calorimétrica adiabática.	19
Figura 12. Esquema de cromatógrafo de gases.	21
Figura 13. Curva granulométrica de la cáscara de naranja.	31
Figura 14. Balance de masa del secado solar.	51
Figura 15. Balance de masa del proceso de molienda.	51
Figura 16. Diagrama del sistema de pirólisis.	51
Figura 17. Balance de masa del proceso de pirólisis.	52
Figura 18. Balance de energía del proceso de pirólisis.	52
Figura 19. Identificación de componentes del bioaceite por medio de cromatografía de gases de la primera corrida.	61
Figura 20. Cromatograma del bioaceite de la primera corrida.	64
Figura 21. Identificación de componentes del bioaceite por medio de cromatografía de gases de la segunda corrida.	65
Figura 22. Cromatograma del bioaceite de la primera corrida.	67
Figura 23. Identificación de componentes del bioaceite por medio de cromatografía de gases de la tercera corrida.	68
Figura 24. Cromatograma del bioaceite de la tercera corrida.	71
Figura 25. Identificación de componentes del bioaceite por medio de cromatografía de gases de la cuarta corrida.	72
Figura 26. Cromatograma del bioaceite cuarta corrida.	75
Figura 27. Curva granulométrica de la cáscara de naranja primera corrida.	79
Figura 28. Curva granulométrica de la cáscara de naranja segunda corrida.	79
Figura 29. Curva granulométrica de la cáscara de naranja tercera corrida.	80
Figura 30. Curva granulométrica de la cáscara de naranja cuarta corrida.	80
Figura 31. Temperatura vs. tiempo de la primera corrida del análisis calorimétrico.	81
Figura 32. Temperatura vs. tiempo de la segunda corrida del análisis calorimétrico.	82
Figura 33. Temperatura vs. tiempo de la tercera corrida del análisis calorimétrico.	83
Figura 34. Temperatura vs. tiempo de la cuarta corrida del análisis calorimétrico.	84

Resumen

El siguiente trabajo presenta los resultados obtenidos de la evaluación del proceso de pirólisis aplicado a cáscara de naranja para la obtención de productos sólidos y líquidos. El objetivo general del trabajo es realizar la pirólisis de cáscara de naranja para la evaluación de dicho residuo como materia prima por medio de análisis fisicoquímicos de los productos obtenidos en fase sólida y líquida.

Para ello, se utilizó un sistema que incluía un reactor de pirólisis, mufla Thermo Scientific modelo no. F610 (fuente de calor del sistema), tubo de chimenea donde escapaban los gases condensables y no condensables del reactor, un condensador y un tanque de agua de enfriamiento. A las condiciones de presión, temperatura y tiempo de reacción; se obtuvieron rendimientos máxicos de 33.60% m/m y 33.00% m/m para el char y bioaceite respectivamente, que expresa en porcentaje la cantidad de producto obtenido en relación con el peso total de la cáscara introducida al reactor. Además, se analizaron los productos obtenidos mediante un análisis calorimétrico en el caso del char se identificación de los componentes para el bioaceite obtenido mediante el equipo de cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas (GC/MS). El poder calorífico del char obtenido fue de 28.44 MJ/kg, que indica la cantidad de calor que se generó durante la reacción por kilogramo de cáscara de naranja. Los principales componentes identificados en el bioaceite fueron: agua, amoníaco, metanol, 1-hidroxi-2-propanona y fenol.

De acuerdo con los análisis realizados al producto sólido, este tiene alto potencial como combustible renovable ya que el poder calorífico obtenido es alto a comparación de otros combustibles provenientes de la biomasa. Además, es una buena opción como combustible renovable ya que proviene de biomasa y su principal atractivo es su baja emisión de dióxido de carbono y representa una propuesta como fuente alternativa de los combustibles fósiles. Por otro lado, el bioaceite tiene un alto interés comercial por los compuestos químicos que componen la mezcla, los cuales tienen valor industrialmente. Sin embargo, necesitan proceso de purificación para ser aprovechados.

I. Introducción

Dado el actual afán de encontrar fuentes nuevas de energía renovable para sustituir a los combustibles fósiles, la pirólisis ha ido aumentando su popularidad alrededor del mundo para el aprovechamiento de diferentes residuos en la producción de biocombustibles o en la obtención de productos de valor añadido.

Sin embargo, esto no es nada nuevo, a lo largo de la historia se ha realizado la carbonización de madera para producir char, este producto ha existido a lo largo de toda la humanidad. Inicialmente, la producción de char era el único objetivo en la carbonización del carbón. No obstante, conforme la civilización progresaba y se diseñaban nuevos tipos de reactores y sistemas de obtención de bioaceite, se empezaron a obtener nuevos productos (ácido acético, metanol, acetona, metano). Los antiguos egipcios utilizaban el líquido pirolítico para embalsamar a sus muertos. También existe registro de que los Macedonias obtenían alquitrán de madera a partir de la quema de biomasa en pozos. A finales del siglo XVIII las tecnologías para utilizar y recuperar el bioaceite producido por pirólisis estaban bastante desarrolladas. Al inicio del siglo XX el alza de la industria petrolera con productos más baratos causó el declive de la industria de pirólisis.

Fue hasta 1970, gracias a la crisis energética debido al costo elevado de combustibles fósiles, que se empezó de nuevo a desarrollar la tecnología de pirólisis de biomasa con el objetivo de reducir la dependencia en los combustibles fósiles. Los reactores de pirólisis rápida fueron diseñados en ese momento con el objetivo de maximizar los productos líquidos. Además, se han realizado grandes avances en el hidrot ratamiento de bioaceite, fraccionamiento de bioaceite y nuevos productos derivados del bioaceite como es el caso de: resinas de fenol, formaldehído, fibras de carbono.

Además de ser una solución a la búsqueda de sustitutos de los combustibles fósiles, la pirólisis de biomasa también ayuda a la reducción de residuos orgánicos y reducir el impacto ambiental que estos provocan. Los residuos orgánicos tienen un fuerte impacto medioambiental pudiendo contaminar la atmósfera, suelo y aguas. Esto se debe a un alto contenido de materia orgánica la cual es inestable e inmadura. Además de elementos minerales, metales pesados, toxinas y patógenos. Mundialmente se generan 210 millones de toneladas de desechos sólidos cada año y están compuestos de 52% por desechos alimenticios orgánicos.

Entre los principales desechos se encuentra los residuos de naranja. Estos, por lo general, son la cáscara y el bagazo, el cual se genera cuando se producen los jugos de naranja. La cáscara es el principal residuo de la naranja y tiene características que lo hacen un desecho aprovechable, ya que es rico en aceites esenciales y azúcares. Su composición fisicoquímica favorece a su aprovechamiento biotecnológico.

El objetivo general de este trabajo es el de realizar la pirólisis de cáscara de naranja para la evaluación de dicho residuo como materia prima por medio de análisis fisicoquímicos de los productos obtenidos en fase sólida y líquida. Obteniendo así productos con mayor valor como el char y bioaceite, en sí encontrando una alternativa al uso de los desechos de naranja.

II. Objetivos

A. Objetivo general

Realizar la pirólisis de cáscara de naranja para la evaluación de dicho residuo como materia prima por medio de análisis fisicoquímicos de los productos obtenidos en fase sólida y líquida.

B. Objetivo específico

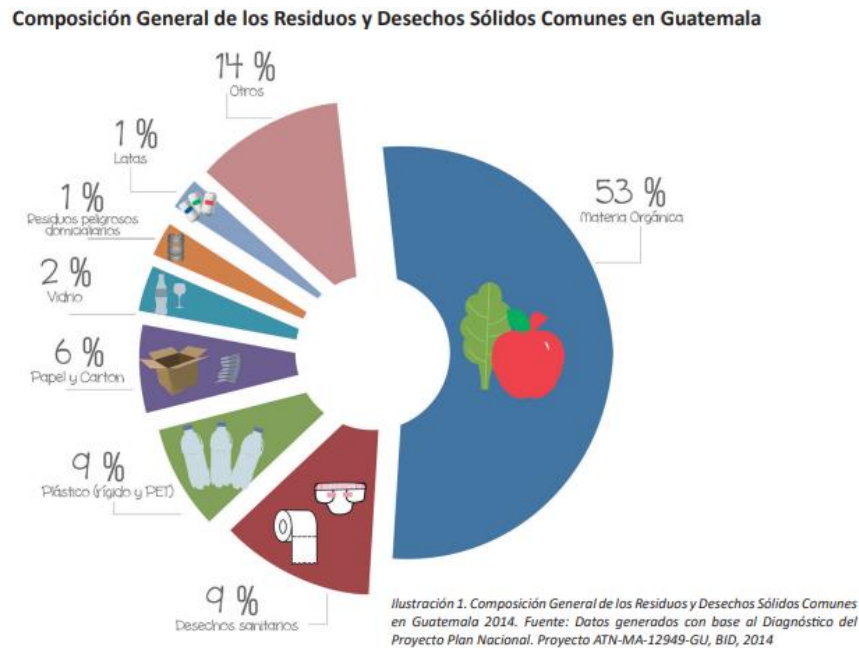
- Determinar las características granulométricas y físicas de la materia prima por medio de un análisis granulométrico, tamizaje y análisis de humedad para la caracterización de la cáscara de naranja.
- Determinar los rendimientos de los productos obtenidos en fase sólida y líquida para evaluar el uso de la cáscara de naranja en el proceso de pirólisis.
- Determinar el poder calorífico del char obtenido mediante un análisis calorimétrico y comparar el resultado con el de otros experimentos registrados de pirólisis de residuos alimenticios.
- Identificar cualitativamente los componentes de la mezcla líquida obtenida con el equipo de cromatografía de gases para la caracterización y valorización del producto obtenido.

III. Justificación

Los desechos sólidos son materia de forma sólida que se cree que ha llegado al final de su vida útil, y pasa a ser considerada como basura. En Guatemala, la composición de residuos sólidos valorizables se muestra en la Figura 1, como se puede apreciar el 53% es materia orgánica. Dentro de la materia orgánica están todos los residuos de origen natural como frutas o verduras, pan, tortilla, huesos, semillas, heces de animales y restos de comida, la cual es el residuo orgánico más abundante. El desperdicio de comida alrededor del mundo ha sido un problema desde hace varios años, en todo el mundo se aproxima que hay 300 millones de toneladas de comida desperdiciadas cada año, mientras que en Guatemala según las aproximaciones de PNUMA la cifra llega a las 52 mil toneladas anuales. La mayoría de la comida es desperdiciada en el procesamiento y transporte o debido a que la industria alimenticia no logra venderla antes de su descomposición. En Guatemala, todos estos residuos son enviados directamente a vertederos o basureros municipales y solo una muy pequeña parte se recicla o se convierte en compost, lo cual genera una gran cantidad de gases de efecto invernadero durante su descomposición, cómo dióxido de carbono y metano (PNUMA, 2021; La Hora, 2016).

Figura 1.

Composición general de los residuos y desechos sólidos comunes en Guatemala.



Nota. Adaptado de MARN (2014)

Los residuos de naranja se producen en grandes cantidades a nivel mundial, esto se debe a que la naranja es la fruta más cosechada, alrededor de 88 millones de toneladas por año, por lo que si dichos desechos no son manejados de forma correcta puede afectar los recursos naturales. El principal problema de los residuos sólidos de la naranja es su alta fermentabilidad, por su alto contenido de carbohidratos, que

aceleran su degradación y generan mal olor, además su alto contenido de materia orgánica restringe su eliminación directa, ya que afecta la flora microbiana. Actualmente, el uso que se le ha dado a este residuo ha sido para alimentación animal y proceso bioquímicos. Una variante de aprovechamiento energético del residuo puede ser por procesos termoquímicos como lo es la pirólisis (Alvarado, T et al, s.f.)

El propósito de la pirólisis del material lignocelulósico de los residuos de naranja (cáscara y semillas) es obtener una fuente de energía por medio de la producción de biocombustibles en fase sólida, líquida y gaseosa. Tomando en cuenta la necesidad actual de buscar fuentes alternativas de energía, que puedan sustituir a las fuentes no renovables y contaminantes como el carbón, petróleo y gas natural.

Para ello, se realizó a nivel laboratorio la pirólisis de cáscara de naranja y se analizaron los productos en fase sólida, líquida y gaseosa para evaluar la valorización de dicho residuo. A partir de este proceso se obtendrán estos dos productos: char y bioaceite. El primero se utilizará como sustituto del carbón, fertilizante y filtro. El segundo, como químico y combustible. Además, se busca que este trabajo sirva como punto de partida en las investigaciones del uso de residuos alimenticios como un residuo de valor.

IV. Marco teórico

A. Biomasa

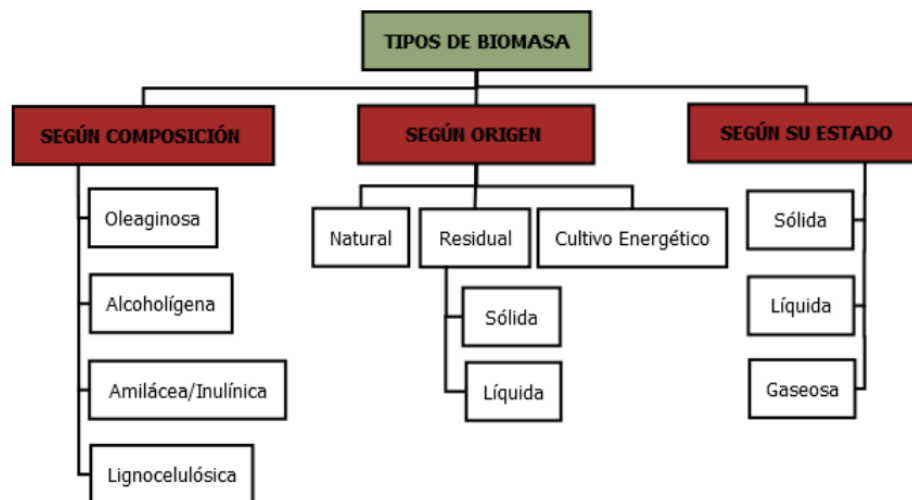
La biomasa es la fracción biodegradable de los productos y desechos de origen biológico procedentes de actividades agrarias, de la silvicultura, industrias conexas como pesca y acuicultura, así como la fracción biológica degradable de los residuos industriales y municipales. Por tanto, los recursos de biomasa provienen de fuentes muy diversas. La biomasa puede ser utilizada como materia para producción de energía aprovechando la energía acumulada dentro de la materia (Bioplat, s.f.).

La energía que está acumulada dentro de la biomasa se deriva del Sol. Las plantas absorben la energía del Sol por medio del proceso de fotosíntesis, además convierten el dióxido de carbono y agua en nutrientes como los carbohidratos y oxígeno. La energía contenida en la biomasa puede ser transformada en energía utilizable de forma directa como la generación de calor o electricidad y de forma indirecta como su procesamiento en biocombustible. Actualmente se estima una contribución cercana al 10% por parte de los combustibles a partir de la biomasa en el suministro primario de energía en el mundo, siendo en promedio 5% en los países industrializados y cerca del 30% en los países en vías de desarrollo (Gómez, A et. al, 2008).

Existen numerosas clasificaciones de biomasa, pero las más aceptadas, se fundamentan en su composición, origen y estado. Como se muestra en la Figura 2. La biomasa está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina (compuestos estructurales), y como constituyentes en menor proporción se encuentra la humedad, materia orgánica extraíble y no extraíble.

Figura 2.

Tipos de biomasa según diferentes clasificaciones.



1. Residuos lignocelulósicos

De acuerdo con Dufour (2011), los residuos lignocelulósicos, son los desechos o productos alternativos de los cultivos cosechados y que han pasado por un proceso de transformación dentro de varias industrias. Los materiales lignocelulósicos se componen principalmente de lignina, hemicelulosa y celulosa.

El autor también indica que la lignocelulosa es el tipo de biomasa abundante y económica. La lignocelulosa se puede encontrar en grandes cantidades principalmente en los desechos de la agricultura y silvicultura. Por lo tanto, es posible su uso para la producción de combustibles sin la interferencia en la producción de alimentos, incluso podría aumentar la rentabilidad de la agricultura y procesos industriales.

No obstante, para emplear la biomasa lignocelulósica como materia prima para la producción de biocombustibles es necesario reducir la complejidad y transformarlos en moléculas con un tipo de estructura más simples. Las tecnologías actuales para convertir la lignocelulosa en biocombustibles implican los procesos termoquímicos, como gasificación y pirólisis (Dufour, 2011).

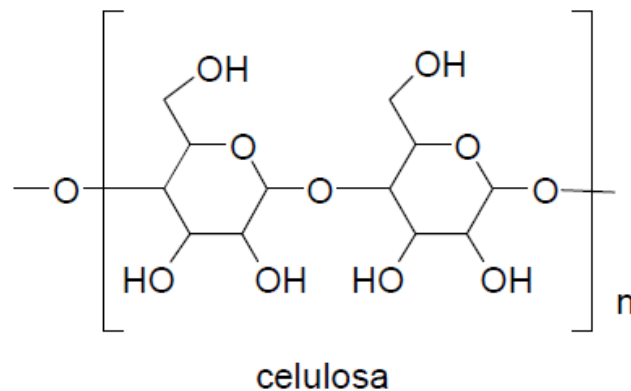
2. Celulosa

De acuerdo con Sanz (s.f.) la celulosa se puede definir de forma química como un polímero o carbohidrato compuesto por moléculas de D-glucosa unidas por un enlace glucosídico β 1-4. Su fórmula química es $(C_6H_{10}O_5)_n$ donde n tiene un valor mínimo de 200. Es el compuesto orgánico más abundante del planeta, y es la base estructural de las pared celular vegetal. La producen los organismos de origen vegetal y algunos seres vivos.

La celulosa tiene una estructura lineal, en la que se forman varios puentes hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas cercanas de glucosa, originando fibras compactas, haciéndolas impenetrables al agua y por ende insoluble en agua y alcohol (Sanz, s.f.).

Figura 3.

Estructura de la celulosa.



Nota: Adaptado de Sanz (s.f.)

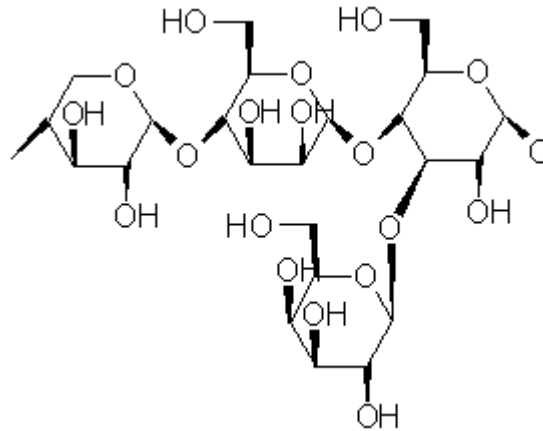
3. Hemicelulosa

De acuerdo con LUMITOS (2012) la hemicelulosa es un tipo de polisacárido formado por un conjunto heterogéneo de monosacáridos (mismos tipos de monosacáridos) unidos por enlaces β (1-4) que forman una cadena lineal ramificada. Entre los principales monómeros que forman parte de la hemicelulosa se encuentran la glucosa, galactosa y fructosa.

La hemicelulosa es parte de la estructura de las paredes celulares de los tejidos del vegetal, recubriendo la superficie las fibras de celulosa y permitiendo el enlace de pectina. El peso molecular de la hemicelulosa es menor que la de celulosa y ello explica su mayor solubilidad en el agua (LUMITOS, 2012).

Figura 4.

Estructura de la hemicelulosa.



Nota: Adaptado de Hernández et. al (1999).

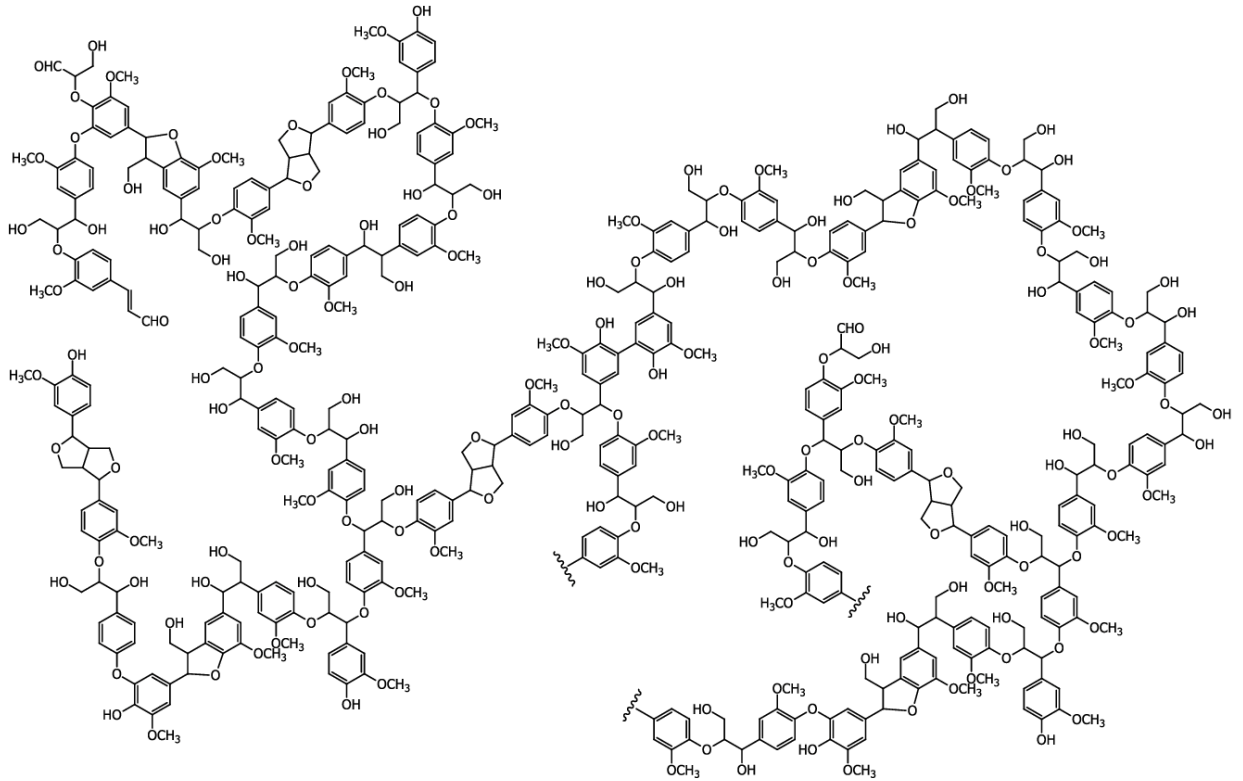
4. Lignina

La lignina es un polímero heterogéneo compuesto por los siguientes monómeros: fenilpropanoides, alcohol p-cumarílico, coniferílico y sinapílico. Al igual que la hemicelulosa y la celulosa, forma parte de la pared celular del tejido vascular de las plantas y es la encargada de proveer rigidez estructural, así como resistencia a la tensión y presión hídrica, además tiene la función en las células en cuanto al sostén y al almacenamiento.

La lignina y la celulosa son los principales componentes de la biomasa que pueden ser utilizados en la obtención de productos renovables, como materia prima para biocombustibles (Maceda et al., 2022).

Figura 5.

Estructura de la lignina.



Nota: Adaptado de Chávez et al., (2013).

B. Cáscara de naranja

La naranja es un tipo de fruta redonda, de color naranja y es producido y consumido por lo general en invierno. La pulpa del interior es también anaranjada y está formada por un tipo de bolsas pequeñas llenas de zumo. La parte comestible de la naranja es la pulpa y se consume fresca o en zumo o jugo de naranja. La naranja también se utiliza en el sector industrial para producir diferentes tipos de productos útiles para el ser humano como: mermeladas, compotas, aceites para perfumería y cosmética y jugo de naranja. Las partes principales de una naranja son: el exocarpo o flavedo, mesocarpo o albedo, endocarpo o pulpa, membranas, semillas y eje central (Frutas & Hortalizas, s.f.).

El exocarpo es la cáscara o la corteza, pero solo la parte naranja. El mesocarpo es la que contiene las pectinas y se utiliza para la producción de mermeladas. El endocarpo es la parte comestible de la naranja y donde se encuentra los ácidos orgánicos (vitamina C), azúcares y agua (Ayala et al, 2021).

La naranja, junto con el plátano y la manzana, son los frutos más consumidos en el mundo. El consumo medio mundial es de 12 kg por persona al año, aunque esta cifra varía según la región o los países. Los países desarrollados tienen una media de consumo de 28 kg de naranja por persona al año, mientras que los países

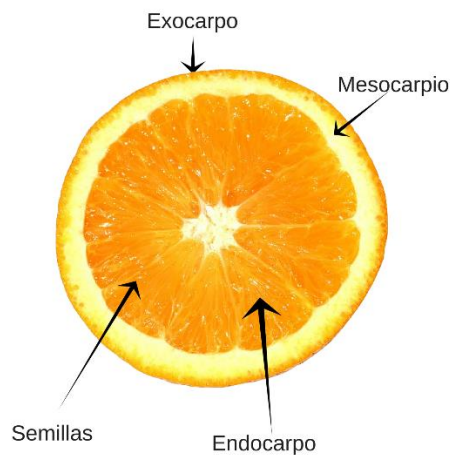
en vías de desarrollo son de 6 kg de naranja por persona al año. En Guatemala se produjeron en el año 2016, 3.9 millones de quintales de naranja, los principales departamentos de producción fueron Suchitepéquez, Escuintla y Santa Rosa. Las exportaciones de naranja en Guatemala ascendieron a USD\$28.4 miles, mientras que las importaciones as a USD\$3.3 millones en el año 2018 (MINECO, 2019).

Debido a la gran demanda mundial que existe, se generan grandes cantidades de desechos de naranja que si no son manejados adecuadamente pueden generar contaminación en el agua, suelo, y aire, afectando los recursos naturales. La cáscara de naranja es el residuo de la naranja con el mayor volumen en la industria naranjera. Se estima que el 20% de la naranja es cáscara (Alvarado et al., s.f.).

Se ha tratado de encontrar vías para la valorización de la cáscara de naranja, entre las técnicas más comunes se encuentra la del compostaje, sin embargo, debido a las características fisicoquímicas y microbiológicas entre las que se encuentran el alto contenido de humedad, acidez, baja descomposición y presencia de aceites esenciales retardan el proceso de compost. La literatura indica que la cáscara de naranja contiene 23% de azúcares, 22% de celulosa, 25% de pectinas y 11% de hemicelulosa. Con dichos valores, las transformaciones bioquímicas son opciones asequibles, para producción de bioetanol o biogás. Además, las transformaciones termoquímicas como combustión, gasificación o pirólisis para la obtención de biocombustibles sólidos, líquidos y gaseosos se encuentran actualmente en investigación (Ayala et. al., 2021).

Figura 6.

Partes principales de una naranja.



Existen tres principales tipos de naranjas, las cuales son: navel, lisas y sanguinas.

Navel: Las naranjas navel que en inglés significa ombligo, lo que resalta una de las características que la diferencian, en uno de los extremos tiene una especie de agujero como el de un ombligo. En cuanto a la pulpa tiene poco jugo, además de fibra insoluble lo que le da una sensación de ser una naranja carnosa, lo que las hace ideales para ser una naranja de mesa no para hacer jugos (Frutas & Hortalizas, s.f.).

Blancas o lisas: Según el autor, estas naranjas se pueden diferenciar a simple vista con las de navel porque no presentan el llamado ombligo y porque su piel es más lisa y menos gruesa. Además, suele tener semillas en los gajos. Respecto al color, se encuentra entre amarillo pálido hasta naranja intenso. Este tipo de naranja contiene bastante jugo, lo que las hacen idóneas para hacer zumos. El tipo de naranja lisa más utilizada es la naranja del tipo Valencia (Frutas & Hortalizas, s.f.).

Sanguíneas: El autor también indica que las naranjas sanguíneas son el grupo de naranjas que presenta el color rojizo e incluso llega a ser de color morado en la pulpa y la cáscara, esto se debe principalmente a una sustancia colorada llamadas antocianinas que se presentan debido al frío invernal. Además, este tipo de naranja presenta un sabor diferente a las demás, es cercano a la fresa o a la frambuesa (Frutas & Hortalizas, s.f.).

En el caso de Guatemala el tipo de naranja más consumida y vendida en mercados y supermercados son las denominadas blancas o lisas tipo Valencia. Según el Ministerio de Agricultura, Ganadería y Alimentación MAGA, el precio promedio de naranjas del tipo Valencia mediana que se paga en el mercado La Terminal, Ciudad de Guatemala es de 48.75 Q/ciento (MAGA, 2018).

C. Pirólisis

La pirólisis es una degradación térmica de una sustancia en ausencia de oxígeno o con una cantidad limitada del mismo (el único oxígeno presente en la reacción es la contenida en el material), por lo que dichas sustancias se descomponen mediante la aplicación de calor, sin que se produzcan las típicas reacciones de combustión. La pirólisis se lleva a cabo habitualmente a temperaturas de entre 200 °C y 800°C y a presión atmosférica o por debajo de la presión atmosférica. A estas temperaturas los desechos se degradan térmicamente se transforman en productos en fase gaseosa, líquida y sólida (“char” de pirólisis). Las proporciones de los elementos producidos dependen de la combustión de los residuos, de la temperatura, humedad, tamaño de partícula y el tiempo de residencia en el reactor. Un corto tiempo exposición a altas temperaturas (650 °C) recibe el nombre de pirólisis rápida, y maximiza la producción de bioaceite. Si se aplican temperaturas más bajas durante períodos de tiempo más largos, predominara el “char”, este proceso recibe el nombre de pirólisis lenta (Neves, 2011).

En la pirólisis rápida el proceso se lleva a cabo a temperaturas entre 450 a 550 °C combinado con una tasa de calentamiento rápida. Por otro lado, la pirólisis lenta se lleva a cabo a temperaturas entre 200 y 350 °C normalmente con tamaños de partícula grandes (mayores a 1 cm), resultando en rendimientos altos de “char” (Neves, 2011).

La composición de los compuestos volátiles (gases condensables y no condensables) que se producen durante la pirólisis de biomasa es el resultado de los gases que se producen durante la conversión de las estructuras químicas estructurales (celulosa, hemicelulosa y lignina) (Neves, 2011).

Figura 7.

Constituyentes de la biomasa y los productos que producen por el proceso de pirólisis.

Constituyente	Produce
Extractivos	Líquido Orgánico Gases no condensables (CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄)
Hemicelulosa	Líquido Orgánico Gases no condensables (CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄) Agua
Celulosas	Líquido Orgánico Gases no condensables (CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄) Agua, Sólidos carbonosos
Lignina	Líquido Orgánico Gases no condensables (CO, CO ₂ , H ₂ , CH ₄) Sólido carbonoso
Materiales orgánicos	Ceniza

El proceso se desarrolla en tres etapas principales que se identifican a continuación. La primera etapa ocurre entre la temperatura ambiente y 180 °C, en esta etapa la biomasa absorbe el calor y libera la humedad en forma de vapor de agua, la obtención en este rango de temperatura en su mayoría es agua. Entre 110 y 180°C ocurren reacciones de deshidratación que involucran a los grupos de alcoholes (-OH) presentes en las moléculas de los polisacáridos. La tercera etapa ocurre entre 180 °C y 370 °C, y es en este rango donde empiezan las reacciones propias de pirólisis.

Entre 180 y 290 °C ocurre la degradación de la hemicelulosa y, parcialmente, de la celulosa y lignina. A partir de los 250 °C, las reacciones que absorbían calor (endotérmicas) pasan a liberar calor (exotérmicas) y a los 290 °C es alcanzada a máxima tasa de degradación de la hemicelulosa.

Entre 290 y 370 °C ocurre la total degradación de la celulosa, cuya tasa máxima es alcanzada a 370 °C. En esta fase ocurre la ruptura de los ligamentos glicosídicos de los polisacáridos, dando lugar a una gran emisión de volátiles, compuestos por vapores orgánicos y altas concentraciones de CO, H₂, CH₄ y CO₂, produciéndose además ácido acético, metanol y acetona.

La tercera etapa se desarrolla por encima de 370 °C, cuando se completa la degradación de lignina, que es responsable de la formación de cerca del 50% del carbono fijo del material sólido (Guerrero, Porras, Hoffmann, Baudel; 2019).

D. Productos principales de pirólisis

1. Bioaceite

Los líquidos formados que se obtienen en la pirólisis como consecuencia de la condensación de los gases del proceso, se les conoce con una gran variedad de términos: aceites pirolíticos, aceites biocombustibles, ácidos piroleñosos o bioaceite. Los aceites obtenidos por pirólisis de la biomasa son una mezcla compleja de varios compuestos químicos, con gran peso molecular y con una cantidad apreciable de agua (el cuál varía según el contenido de humedad inicial de la biomasa). Los bioaceites contienen una gran variedad de compuestos entre los cuales se encuentran: aromáticos, alifáticos, hidrocarburos y compuestos oxigenados como fenoles, furanos, alcoholes, ácidos, éteres, aldehídos y cetonas.

El bioaceite formado durante la pirólisis es de color marrón oscuro, fluye libremente y es un derivado de materiales orgánicos. El líquido de pirólisis no es un aceite vegetal o combustible fósil de petróleo, ya que contiene alrededor de 25% de agua en su composición y tiene un poder calorífico superior de 17 MJ/kg. El bioaceite se forma rápida y simultáneamente por las reacciones de degradación como depolimerización y fragmentación de la celulosa, hemicelulosa y lignina luego de un incremento rápido y elevado de temperatura.

El bioaceite tiene un contenido en agua por lo general de 30% en peso, como consecuencia de la humedad original de la biomasa y también de la deshidratación de la celulosa y hemicelulosa. El contenido de agua en los bioaceites no es eliminado de forma sencilla, se necesita de métodos especiales, ya que con métodos tradicionales como la destilación no es posible. Desde el punto de vista de su empleo como combustible, su presencia disminuye el poder calorífico, la densidad de energía y la temperatura. Sin embargo, por otra parte, el agua reduce la viscosidad y aumenta la fluidez, lo que favorece la combustión y la atomización del bioaceite en motores.

El contenido de oxígeno del bioaceite es, normalmente, de 35-40% distribuidos en más de 300 compuestos, cuya naturaleza depende de la fuente de biomasa y del proceso pirolítico utilizado para su generación. El elevado contenido de oxígeno es la causa que el bioaceite tenga alrededor de un 50% menos densidad de energía que los combustibles convencionales y también, que sean inmiscibles con los hidrocarburos convencionales, lo que limita su uso.

A pesar de lo descrito anteriormente, el líquido de pirólisis puede reemplazar el combustible fósil tradicional en muchas aplicaciones tales como calderas, hornos, motores y turbinas. También el bioaceite sirve como precursor de productos químicos, que incluyen resinas, fertilizantes, condimentos alimenticios, entre otros (Guerrero, Porras, Hoffmann, Baudel; 2019).

2. Char

El producto sólido obtenido denominado carbón pirolítico, coque de pirólisis o char es el producto sólido remanente después de remover los productos volátiles de la descomposición pirolítica y su rendimiento de obtención disminuye drásticamente al incrementarse la temperatura de reacción. El char es un producto

orgánico complejo químicamente hablando. En términos de sus atributos físicos el char es negro, altamente poroso, ligero, de grano fino y tiene una gran superficie. Aproximadamente un 70% de su composición es carbón, lo restante consiste en nitrógeno, hidrógeno y oxígeno. Sin embargo, esta composición varía bastante, principalmente de la biomasa utilizada como materia prima y las condiciones de operación como temperatura máxima y tiempos de residencia.

Se sugiere que los mecanismos/etapas de la formación del char durante la pirólisis son:

1. *Biomasa* → *Agua + residuos no reactivos*
2. *Residuo no reactivo* → (*compuestos volátiles + gases*)₂ + (*biochar*)₁
3. (*Biochar*)₁(*compuestos volátiles + gases*)₂ → (*Biochar*)₂ + *sólidos residuales*

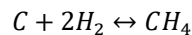
En la etapa inicial, se produce la eliminación de agua (humedad de la biomasa) y una cierta volatilización de compuestos. En la etapa intermedia, se produce el biochar primario, este se origina tras una rápida volatilización de compuestos orgánicos, con la consiguiente generación de gases. En la etapa final, el biochar primario se descompone lentamente formando sólidos residuales con alto contenido de carbón fijo. Este residuo, se reordena formando el biochar secundario.

Los potenciales usos del carbonizado se concentran en aplicaciones agrícolas específicamente en la mejora de las propiedades físicas del suelo gracias a su alto contenido orgánico, es resistente a la degradación y fomenta la vida microbiana en el suelo. Además, este residuo sólido se puede utilizar como carbón vegetal, debido a su mayor densidad energética que la biomasa original, no produce humo y el ideal para uso doméstico (Köng, 2021). Otra alternativa adicional de valorización de este producto se cuenta con la recuperación de elementos valiosos como el fósforo y el potasio (Urien, 2013).

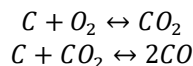
3. Gases no condensables

Los principales gases no condensables producidos en la pirólisis o en la degradación termoquímica de la biomasa normalmente son monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e hidrógeno (H₂) y pequeñas cantidades de otros hidrocarburos y vapor de agua. La formación de estos gases se produce a través de una serie de etapas, entre las que incluyen:

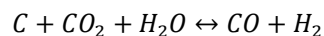
1. Formación de metano a partir del carbón del biochar:



2. Formación de óxidos a partir del carbono del biochar



3. Formación de H₂ y CO a partir del carbono del biochar



Estas reacciones son de naturaleza endotérmica y genera un gas denominado de síntesis (CO y H₂), el cual puede ser utilizado como combustible gaseosos. Sin embargo, esto depende de la composición de la biomasa. La hemicelulosa produce mayor rendimiento de CO₂, le celulosa de CO y la lignina de H₂ y CH₄ (Urien, 2013).

4. Balance de masa y energía teóricos

El comportamiento de masa y energía de residuos alimenticios se muestra en la siguiente figura. Estos datos fueron extraídos de la literatura utilizando como materia prima madera con un 0.83% de porcentaje de humedad contenida. Este balance de masa y energía variará según las condiciones del proceso (temperatura de calentamiento del reactor, presión atmosférica, temperatura de agua de enfriamiento), tipo de materia prima, contenido de humedad y tamaño de partícula de la muestra. Sin embargo, representa una aproximación de los resultados que se podrían esperar de las pruebas de pirolisis a nivel laboratorio.

Tabla 1.

Balance de masa y energía teóricos.

Producto	Masa (kg)	Energía (MJ)
Char	0.575	18.382
Bioaceite	0.800	2.874
Gases no condensables	0.528	13.296

(Silva, Napoli, Trugilho, Abreu, Mendoza, Freitas; 2018).

E. Reducción de tamaño

La reducción de tamaño se define como todas las formas en las que un producto o material se puede cortar, romper, desmenuzar, triturar o descomponer en piezas o partículas más pequeñas que la original. En el caso de desintegración mecánica de sólidos las operaciones que se pueden realizar para la reducción de tamaño son: molienda, trituración y pulverización. Mientras en los líquidos, las operaciones de reducción de tamaño de partícula son: emulsificación, homogeneización y atomización.

El nivel de disminución del tamaño, la energía utilizada y la cantidad de calor que se genera va a depender del tipo y magnitud de fuerzas y del tiempo de aplicación. Las fuerzas involucradas en la reducción del tamaño de sólidos son los siguientes: compresión, impacto, frotamiento y cizalla. La mayoría de los equipos de reducción de tamaño utilizan más de 1 tipo de fuerza, aunque generalmente una de ellas suele ser la fuerza predominante. En la siguiente tabla se presentan algunos ejemplos de los tipos de equipo para reducir el tamaño de sólidos con la fuerza predominante correspondiente (Castello, Barrera Pérez, Noelia; s.f.).

Tabla 2.*Equipos para reducción de tamaño de sólidos y la fuerza predominante.*

Equipo	Tipo de fuerza
Trituradoras, quebrantadoras, machacadoras	Compresión
Molinos	Compresión e impacto
Molinos ultrafinos	Frotación
Cortadoras	Corte

En el siguiente Tabla se muestran ejemplos de equipos de cada tipo.

Tabla 3.*Ejemplos de equipos según su tipo.*

Tipo	Equipo	
Trituradoras	Mandíbula	
	Giratorias	
	De Rodillos	
Molinos	Martillos	
	Rodillos	
	Volteo o tambor	
Molinos ultrafinos	Rodillos	Estriados
		Lisos
	Discos	
	Chorro	
	Volteo	Bolas
		Barras
Cortadoras	Cuchillas	

- Molino de discos

Los molinos de discos se utilizan específicamente en la industria para moler semillas y extractos secos, cuando se necesita la obtención de polvos finos. El equipo consiste normalmente en dos discos planos rotatorios de caras estrilladas que rotan en sentido opuesto (o uno de los discos gira, mientras el otro está apagado). La reducción de tamaño del material se lleva a cabo principalmente por el impacto del material contra los discos (cizalla) y el tamaño final de la partícula es dado por el espacio entre los discos y la rotación de estos.

Su funcionamiento es de la siguiente manera. El material se alimenta a través de una tolva en el centro de uno de los discos. Luego, los discos giratorios trituran el material por fuerza de desgaste a gran

velocidad hasta que es lo suficientemente fino para salir del espacio en los bordes del disco. Finalmente, el material triturado y molido se alimenta a un recipiente colector.

Los molinos de discos se pueden clasificar de la siguiente manera:

- Molino de discos único: un solo disco gira a lo largo de una base para moler los materiales.
- Molino de disco doble: en esta modificación, la armadura tiene dos discos, que giran en dirección opuesta. Este tipo de molina se utiliza en la molienda de arroz y maíz.
- Molino de discos vibratorio: este molino utiliza vibración de alta velocidad para separar las partículas que ya han sido molidas (MN, s.f.).

Figura 8. Diagrama de molino de discos único.

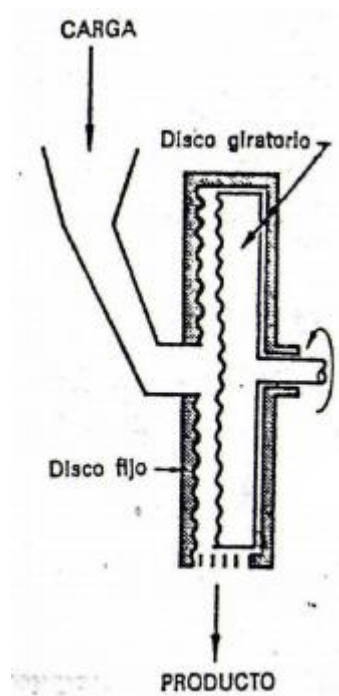
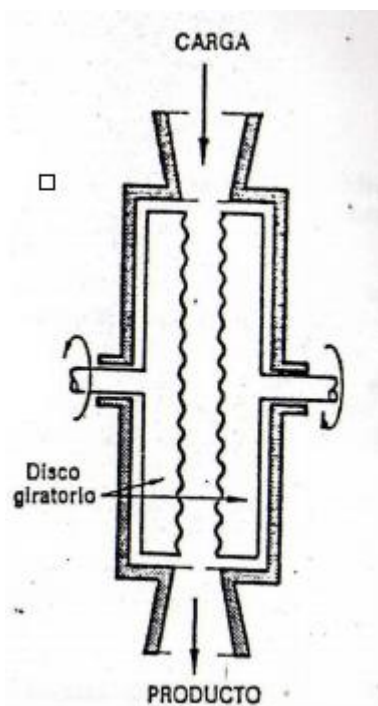


Figura 9. Molino de discos de disco doble.



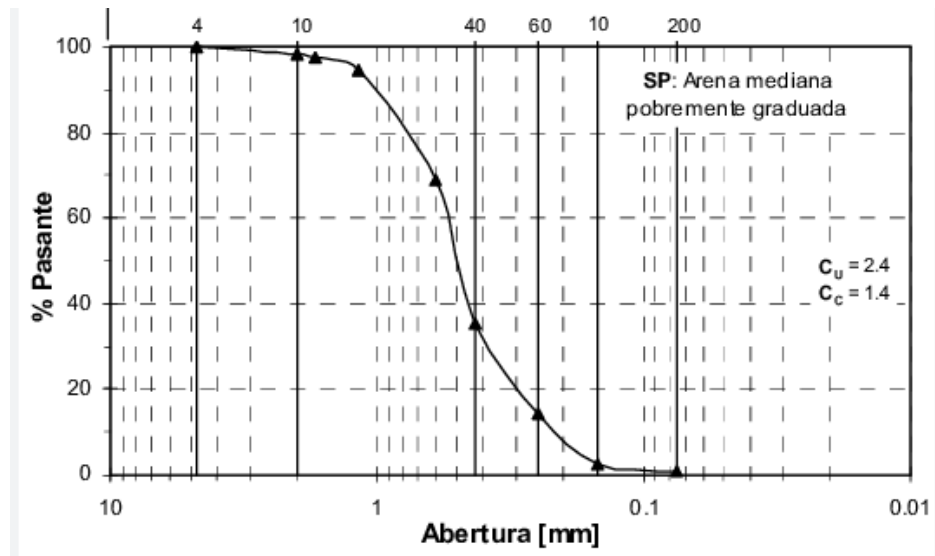
F. Análisis granulométrico

El análisis granulométrico de una muestra se define como el procedimiento manual o mecánico por el cual se separan las partículas constitutivas del agregado en tamaños, de tal manera que se pueda determinar las cantidades en peso de cada tamaño que al sumarlo aporta el peso total alimentado, de este modo permite conocer la distribución del tamaño de partícula de la muestra. Para realizar dicho procedimiento de separar por tamaños se utilizan por lo general platos que contienen mallas de diferentes aberturas o mesh, las cuales proporcionan el tamaño máximo de agregado en cada una de ellas. Los pesos de cada tamaño se expresan como porcentajes retenidos en cada mesh con respecto al total de la muestra. Estos porcentajes retenidos se calculan tanto parciales como acumulados, en cada malla, ya que con estos datos se procede a trazar la gráfica de valores de material (granulometría), un ejemplo de esto se muestra en la Figura 9.

El equipo utilizado para realizar la separación física de las partículas se llama tamizadora. El tamizado es un procedimiento que determina la clasificación del tamaño o forma de cualquier partícula de un material. El proceso separa las partículas finas de las partículas más grandes al pasar el material a través de una serie de tamices de diferentes tamaño de malla mientras se hace vibrar el equipo por golpeo para facilitar la fluidez del material, además de un solo movimiento de rotación horizontal o vertical, o una combinación de estos. Lo que permite medir la fracción de masa de partículas dentro de cada rango de tamaño y construir la curva granulométrica. Las tamizadoras habituales se clasifican en tres tipos básicos, las tamizadoras vibratorias, las centrífugas y las rotatorias.

Teniendo en cuenta el peso total y los pesos retenidos, se procede a realizar la curva granulométrica, con los valores de porcentaje retenido que cada diámetro o mesh ha obtenido. Esta curva permite visualizar la tendencia que tienen los tamaños de grano (diámetros) de las partículas ya sea una tendencia heterogénea o homogénea. Se representa gráficamente con el eje horizontal con una escala logarítmica y en la vertical una escala natural.

Figura 10. Ejemplo de curva granulométrica.



G. Determinación de humedad

La humedad como se explicó anteriormente es una característica de la biomasa que es importante en el proceso de pirólisis, ya que la cantidad de humedad contenida en la materia prima afecta de forma directa las proporciones del producto obtenido. Para determinar la humedad se utiliza habitualmente una balanza de humedad.

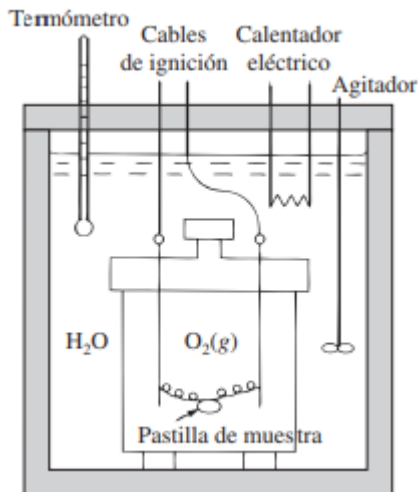
Las balanzas para medición de humedad son equipos ideales para determinar con precisión el porcentaje de humedad de una muestra. Las balanzas de humedad determinan la sustancia seca que queda tras un proceso de secado con energía infrarroja de la sustancia total previamente pesada y calcula así la humedad de la masa pesada húmeda. Durante el secado se puede ver en la pantalla de la balanza la disminución del contenido de humedad a lo largo de la corrida. Estas balanzas para medición de humedad se emplean sobre todo en el sector industrial para analizar de modo rápido pastas, masas, maderas, adhesivos, polvos etc. (PCE, s.f.).

H. Calorimetría

La calorimetría es la parte de la física que se encarga de medir la cantidad de calor generada o pérdida en ciertos procesos físicos o químicos. El aparato encargado de medir esas cantidades se le conoce como calorímetro. El cual consta de un termómetro que está en contacto con el medio que está midiendo. En el cual se encuentran las sustancias que dan y reciben calor al ser combustionadas. Se debe evitar el intercambio de

calor con el exterior, tratando así de tener un sistema completamente aislado, por lo tanto las paredes deben estar lo más aisladas posible. De lo contrario las mediciones serían erróneas (González, Lira, Sánchez; s.f.).

Figura 11. Bomba calorimétrica adiabática.



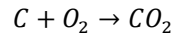
La combustión es el tipo de reacción más común estudiado de manera calorimétrica. Además, también se miden los calores por hidrogenación, halogenación, neutralización, solución, dilución, mezcla, transiciones de fases etc. Las capacidades caloríficas también se determinan en un calorímetro. Las reacciones donde algunas especies son gases (reacciones de combustión) se estudian en un calorímetro de volumen constante. Las reacciones que no implican gases se estudian en un calorímetro a presión constante.

La calorimetría se rige por 4 principios generales. El primero es que siempre que entre varios cuerpos haya un intercambio de energía térmica, la cantidad de calor perdido por unos cuerpos es igual a la cantidad de calor ganada por los otros. El segundo, es la cantidad de calor absorbida o desprendida por un cuerpo es directamente proporcional a su variación de temperatura. Tercero, la cantidad de calor absorbida o desprendida por un cuerpo es directamente proporcional a su masa. Cuarto, cuando varios cuerpos a temperaturas diferentes se ponen en contacto, la energía térmica se desplaza hacia los cuerpos cuya temperatura es más baja. Ocurre el fenómeno del equilibrio térmico cuando todos los cuerpos están a la misma temperatura.

La calorimetría permite determinar el intercambio de calor que ocurre en una reacción química, permitiendo así entender el mecanismo. Además, se puede identificar características importantes de un material como el calor y poder calorífico (Levine, 2009).

- Poder calorífico

El poder calorífico es la cantidad de calor que entrega un kilogramo de combustible al oxidarse en forma completa. Es decir, cuando el carbono pase a anhídrido carbónico.

Ecuación 1. Reacción de combustión

El poder calorífico de un combustible puede ser poder calorífico superior (PCS) o poder calorífico inferior (PCI).

El poder calorífico superior se define suponiendo que todos los elementos de la combustión (combustible y aire) son tomados a 0 °C y los productos (gases de combustión) son llevados también a 0 °C después de la combustión, por lo que el vapor de agua se encontrará totalmente condensado. El vapor de agua que proviene de la propia humedad del combustible y del agua formada por la combustión del hidrógeno del combustible.

El poder calorífico inferior considera que el vapor de agua contenido en los gases de combustión no condensa. Por lo tanto, no hay aporte adicional de calor por condensación del vapor de agua. Sin embargo, existe una relación entre los poder caloríficos expresados en la siguiente ecuación.

Ecuación 2: Relación entre los poderes caloríficos

$$PCI = PCS - 597 * G$$

En donde G es el porcentaje en peso del agua formada por la combustión del H₂ más la humedad propia del combustible.

Si no se conoce el poder calorífico de una sustancia se puede determinar por medio de un análisis calorimétrico. Existen dos formas, por método directo y método indirecto. En el método directo, el cual depende en la asunción de que la capacidad calorífica permanece constante a lo largo del pequeño aumento de temperatura (T₂'-T₁') producido por la disipación de una cantidad conocida de energía eléctrica. Entonces se obtiene la siguiente ecuación, para presión o volumen constantes.

Ecuación 3. Capacidad calorífica por método directo.

$$\left. \begin{matrix} C_p \\ C_v \end{matrix} \right\} = \frac{w_{el}}{T_2' - T_1'}$$

El método indirecto se utiliza para determinar la capacidad calorífica llevando a cabo otra reacción, para la cual el calor de reacción es conocido en el mismo calorímetro bajo las mismas condiciones. Este método depende en el hecho que en la mayoría de las medidas calorimétricas en reacciones químicas la contribución de las especies es muy pequeña a comparación de las demás partes del sistema. En una bomba calorimétrica los reactivos y productos pesan entre 1 a 2 gramos, mientras que el resto del sistema es equivalente a 2.5 kg de agua. Entonces se obtiene la siguiente ecuación (Levine, 2009).

Ecuación 4. Capacidad calorífica por método indirecto.

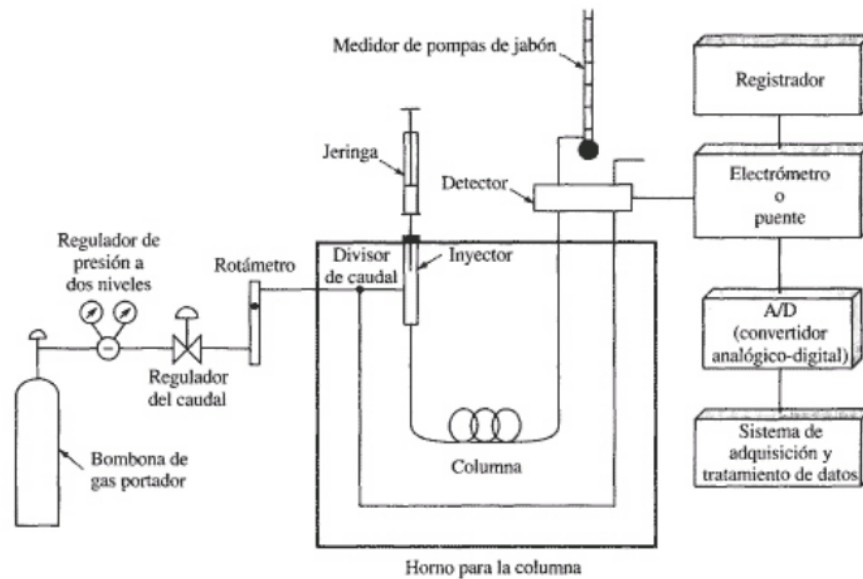
$$C(S) = \begin{cases} \frac{-\Delta H_{conocido}}{T_2' - T_1'} \\ \frac{-\Delta E_{conocido}}{T_2' - T_1'} \end{cases}$$

I. Cromatografía de gases

En la cromatografía de gases, los componentes principales en forma de vapor de una muestra se separan en dos fases: la primera es una fase móvil gaseosa y la segunda fase es una estacionaria líquida o sólida la cual se retiene dentro de la columna utilizada. Durante esta separación la muestra primero se vaporiza y luego se inyecta por la parte superior de la columna. Ocurre una elución que se debe al flujo de la fase móvil gaseosa la que debe de ser inerte. Los componentes básicos de un equipo utilizado para la cromatografía de gases es el siguiente (Skoog, 2015).

Figura 12.

Esquema de cromatógrafo de gases.



Nota. Adaptado de (Skoog, 2015)

1. Sistema del gas transportador

Como se explicó anteriormente la fase móvil es un gas y se le denomina gas transportador y tiene que ser inerte. Entre los gases más utilizados se encuentra el argón, nitrógeno e hidrógeno, sin embargo el más utilizado es el helio. Para tener un buen control de la velocidad de flujo del gas transportados se debe contar con los siguientes instrumentos: reguladores de presión, calibradores y medidores de flujo.

La velocidad de flujo del gas es controlada por presión en la entrada, para ello es necesario el regulador de presión. Este consta de dos etapas uno en el cilindro del gas y otro regulador montado en el cromatógrafo. Con estos dispositivos de presión, se puede asegurar una velocidad de flujo de gas constante a lo largo de la corrida siempre y cuando la presión se mantenga constante.

Usualmente, las velocidades de flujo eran controladas al regular la presión de entrada del gas. Se utilizaba un regulador de presión de dos etapas en el cilindro del gas y algún tipo de regulador de presión o regulador de flujo montado en el cromatógrafo. Con estos dispositivos controlados por la presión, se asume que la velocidad de flujo de gas permanece constante cuando la presión de entrada también permanece constante. Ahora existen nuevas tecnologías de controladores de presión como son los controladores de presión electrónicos utilizada para columnas capilares y empacadas.

Estos nuevos tipos de tecnología se han vuelto cada vez más comunes. Estos tienen la versatilidad de poder medir flujo tanto de forma másica, volumétrica o ambas, además tiene la ventaja que las mediciones de flujo son completamente independientes del gas utilizado (Skoog, 2015).

2. Sistema de inyección de muestra

Se debe de introducir un tamaño adecuado de muestra que tiene la función de tapón de vapor, esto para obtener una alta eficacia dentro de la columna. Una inyección de muestra errónea (tamaño equivocado o introducción lenta) puede provocar fallas dentro de la lectura del equipo, provocando ensanchamiento de banda y pobre resolución. Normalmente, se utilizan micro jeringas calibradas, aquí se inyecta la muestra líquida a través de un material de goma o silicón denominado diafragma en la parte superior de la columna por un puerto calentado. Dicho puerto debe mantenerse por lo menos a más de 50 °C por encima del punto de ebullición del componente menos volátil de la muestra a analizar. El tamaño de muestra utilizada va desde décimas de microlitro hasta 20 microlitros para columnas empacadas de manera ordinaria.

En el caso de gases no se utiliza una jeringa sino que una válvula de muestra para obtener una mejor precisión. Con dichos dispositivos de introducción de muestra, los tamaños pueden ser reproducidos a más de 0.5% (Skoog, 2015).

3. Configuraciones de columna y hornos de columna

En cromatografía se utilizan dos tipos principales de columnas: columna empacada y columnas capilares. Las columnas capilares son las más utilizadas y han venido a reemplazar a las columnas empacadas, esto debido a que cuenta con una mayor eficiencia y rapidez. Las columnas capilares están hechas normalmente de acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón.

Para tener resultados precisos es primordial tener un buen control de temperatura. Es por ello, que normalmente se aloja en un horno a temperatura regulada. La temperatura de una columna va a depender del punto de ebullición de la muestra y del grado de separación deseado. Si se trabaja con una temperatura igual

o ligeramente menor al punto de ebullición del componente menos volátil resulta en un tiempo de elución de dos a treinta minutos (Skoog, 2015).

La resolución óptima está asociada con la temperatura mínima. Sin embargo, el costo de disminuir la temperatura es un aumento en el tiempo de elución y, por lo tanto, en el tiempo requerido para completar el análisis.

4. Detectores cromatográficos

Existe una gran variedad de detectores utilizados juntamente con la cromatografía de gases. Un buen detector debe tener las siguientes características.

- Sensibilidad adecuada.
- Buena estabilidad y reproducibilidad.
- Respuesta lineal a los solutos que se prolonga a lo largo de varios órdenes de magnitud.
- Alta confiabilidad y facilidad de uso.
- Similitud en la respuesta para todos los solutos.
- No debe destruir la muestra.

Actualmente ningún detector cuenta con todas estas características. Algunos de los detectores más comunes se enlistan a continuación.

Tabla 4.

Detectores para cromatografía de gases.

Tipo	Sistema aplicables
Ionización de flama	Hidrocarburos
Conductividad térmica	Detector Universal
Captura de electrones	Compuestos halogenados
Espectrómetro de masas (EM o MS)	Ajustable a cualquier especie
Termoiónico	Compuestos de nitrógeno y fósforo
Conductividad electrolítica (Hall)	Compuestos que contienen halógenos, azufre o nitrógeno
Fotoionización	Compuestos ionizados por radiación UV
Transformada de Fourier IR (FTIR)	Compuestos orgánicos

a. Detectores de espectrometría de masas

De los detectores más utilizados y poderosos para la cromatografía de gases es el espectrómetro de masas. La combinación entre la cromatografía de gases y espectrometría de masas se conoce como CG/EM o GS/MS en inglés. El funcionamiento del espectrómetro de masas opera al medir la relación masa-carga

(m/z) de los iones que se generan a partir de la muestra. Entre las fuentes más comunes de iones para GC/MS son de impacto de electrones e ionización química. Ahora entre los analizadores de masas más comunes son los analizadores de cuadrupolo y los de trampa iónica.

En GC/MS, el espectrómetro escanea varias veces las masas durante el experimento. Por ejemplo, si una corrida dura un total de 10 minutos, y se realiza el escaneo cada segundo, habrán un total de 600 espectros de masas. Para poder ser procesada esa enorme cantidad de datos, estos deben ser analizados primero por un sistema de datos computarizados. Estos se analizaron de dos formas principales. La primera, por la abundancia de los iones en cada espectro, que son sumadas y graficadas en función tiempo para generar un cromatograma. La segunda opción es mostrar el espectro de masas por un tiempo determinado durante la corrida para identificar las especies que se eluyen en dicho tiempo. Además, también se puede seleccionar y monitorear el valor único de masa-carga durante el experimento.

Los instrumentos de CG/EM han sido utilizados para la identificación de miles de componentes presentes en sistemas naturales y biológicos (Skoog, 2015).

J. Estadística

- ANOVA 1 factor

El ANOVA o análisis de varianza de un factor es una herramienta estadística utilizada para la examinación de las diferencias que existen entre medias de tres o más grupos. Ese método estadístico se emplea normalmente cuando se tiene una única variable o factor independiente y se tiene como objetivo determinar si las variaciones de dicho factor tienen un efecto considerable sobre la variable dependiente.

El ANOVA de un factor cuenta con ciertas limitaciones. Una de ellas es que sólo puede utilizarse cuando se investiga un único factor independiente y una única variable dependiente. Si se compara tres o más medias grupos el análisis ANOVA de un factor indicará un par de medias que es significativamente diferente, sin embargo, no puede indicar a qué par se refiere. También es requisito que la variable dependiente se distribuya de manera normal en cada uno de los grupos a analizar y que la variabilidad sea similar en todos los grupos.

V. Antecedentes

En Guatemala no se ha desarrollado ningún trabajo de investigación de pirólisis enfocado a la cáscara de naranja particularmente. Sin embargo, si hay bibliografía de pirólisis de cáscara de naranja en otros países, principalmente centros de investigación en Estados Unidos de América y México.

No obstante, si se han realizado investigaciones de pirólisis en Guatemala, pero de otras materias primas. Entre ellas se encuentra una investigación presentada en modalidad de Megaproyecto en la Universidad del Valle de Guatemala, cuyo nombre es “Estudio técnico y evaluación económica de la pirólisis de estípote de palma africana Deli x AVROS a nivel laboratorio y su escalamiento. En donde se enfoca en la palma africana. También se encuentra otra investigación en modalidad de Megaproyecto en la misma universidad “Evaluación de un sistema de pirólisis para material de empaque plástico de una empresa alimenticia”. El cual se centra en el plástico.

En Guatemala existen varias plantas dedicadas a la producción de productos a nivel industrial a base de naranja, especialmente se produce jugo de naranja. A consecuencia de esta actividad se generan grandes cantidades de desechos sin valor comercial como es la cáscara de naranja y el bagazo.

En otros países, principalmente en Estados Unidos, Europa y Asia se han desarrollado e implementado plantas de pirólisis de biomasa para la obtención de bioaceite y char. Así obteniendo productos con valor comercial. El bioaceite tiene aplicaciones como biocombustible y obtención de compuestos químicos. El char es utilizado como combustible sólido para combustión o como fertilizante de suelos.

VI. Metodología

Equipos:

- Balanza analítica
- Balanza semi-analítica
- Balanza de humedad
- Bomba de pecera
- Molino de discos
- Tamizadora vibratoria horizontal
- Reactor de pirólisis
- Mufla Thermo Scientific
- Bomba calorimétrica
- Termómetro calorimétrico
- Sistema de medición de presión y temperatura PASCO
- Cromatógrafo de gases con detector de masas (GC/MS)

Cristalería:

- 2 Beaker 1 L
- Beaker 200 mL
- Beaker 2000 mL
- Condensador de vidrio de laboratorio
- Varilla de agitación
- Termómetro

Reactivos:

- Acetona
- Ácido benzoico
- Agua destilada
- Etanol
- Hexano
- Hielo de agua destilada
- Oxígeno gaseoso

Metodología

1. Determinación del tamaño de muestra
 - a. Realizar la determinación del tamaño de muestra, desconociendo el tamaño de la población como se muestra a continuación.

$$n = \frac{Z_a^2 * p * q}{d^2}$$

Donde:

n = Tamaño de muestra.

Za = nivel de confianza

P = probabilidad de éxito o proporción esperada.

D = Precisión

2. Obtención de muestra de cáscara de naranja:
 - a. Recolectar desechos de naranja (pulpa, semilla y cáscara) utilizados en la producción de jugo de naranja del restaurante Le Café en zona 10 de ciudad de Guatemala.
 - b. Retirar el contenido de pulpa y semilla, hasta obtener solo las cáscaras.
 - c. Reducir el contenido de humedad por medio de un secado solar durante 1 semana.
3. Medición de humedad
 - a. Pesar 10 gramos de cáscara de naranja seca.
 - b. Encender la balanza de humedad.
 - c. Seleccionar un método con temperatura de secado de 80 °C.
 - d. Tarar la balanza de humedad.
 - e. Abrir la tapadera y colocar la muestra de 10 gramos sobre el plato de aluminio.
 - f. Cerrar la tapadera y empezar la corrida.
 - g. Cuando finalice el secado, apuntar el porcentaje de humedad.
 - h. Pesar la muestra seca en la balanza de humedad.
 - i. Realizar en cuadruplicado la medición de humedad.
4. Molienda
 - a. Pesar la cáscara de naranja seca que se alimentará al molino de discos.
 - b. Abrir la carcasa donde se encuentran los discos y verificar que este limpio. Si no lo está, limpiarlos usando cepillos de alambre y aire a presión.
 - c. Colocar una bolsa de basura en la parte de descarga con cinta adhesiva para la recolección de cáscara triturada.
 - d. Encender el equipo.
 - e. Introducir en la tolva de alimentación la cáscara de naranja seca.
 - f. Dejar que el equipo opere hasta que la tolva de alimentación se encuentre vacía.
 - g. Apagar el equipo.
 - h. Pesar la bolsa de basura con la cáscara de naranja triturada y apuntar el peso final.
 - i. Abrir la carcasa del molino de discos y con un cepillo de alambre y con aire a presión limpiar los discos.

- j. Barrer los residuos de cáscara de naranja del piso.
 - k. Realizar el balance de masa del molino de discos con los pesos iniciales y finales de cáscara de naranja.
5. Análisis granulométrico
- a. Apuntar los números de mesh de cada plato y los diámetros correspondientes.
 - b. Limpiar los platos con aire a presión.
 - c. Pesar cada uno de los platos en la balanza analítica y apuntar los pesos.
 - d. Colocar los platos en la tamizadora del número de mesh más alto hasta el más bajo.
 - e. Pesar 200 gramos de cáscara de naranja molida en la balanza analítica.
 - f. Abrir la tapadera del plato de mesh 20 y colocar la muestra de 200 gramos de cáscara de naranja.
 - g. Seleccionar 15 minutos en el módulo digital e iniciar el equipo.
 - h. Al terminar los 15 minutos, pesar cada plato en la balanza semi analítica.
 - i. Limpiar los platos con aire a presión.
 - j. Realizar el análisis granulométrico.
 - k. Realizar en cuadruplicado el análisis granulométrico.
6. Pirólisis
- a. Pesar 70 gramos de cáscara de naranja.
 - b. Destapar el reactor de pirólisis y alimentar la cáscara de naranja.
 - c. Colocar los tornillos e introducir el reactor dentro de la mufla Thermo Scientific.
 - d. Armar el sistema de pirólisis que cuenta con: reactor de pirólisis, equipo de calentamiento (mufla Thermo Scientific), tubo de escape de gases, condensador de vidrio y beaker de recolección del bioaceite. Además, colocar los aislantes alrededor de los tubos de escape de gases en la parte superior de la mufla.
 - e. Armar el sistema de condensación. Este consta de un condensador, mangueras de latex, un reservorio de agua y una bomba de pecera. Conectar una manguera de latex al extremo inferior del condensador y acoplarlo a la bomba de pecera. Luego, conectar la otra manguera al extremo superior del condensador y colocarla dentro del tanque de agua.
 - f. Al tener ambas mangueras acopladas al condensador, conectar la bomba de pecera a un tomacorriente y encenderla. Así generando un flujo de agua dentro del condensador a contracorriente.
 - g. Tomar la temperatura del agua de enfriamiento con un termómetro de contacto.
 - h. Empezar la corrida de pirólisis. Empezar con una temperatura de 50 °C por 15 minutos, luego llevarla 100 °C por 15 minutos más. Luego de haber pasado este tiempo realizar un aumento de temperatura de 15 °C cada 20 minutos.
 - i. Tomar los pesos de producto líquido producido por cada aumento de temperatura.
 - j. Aumentar la temperatura hasta que ya no se observe formación del producto líquido (bioaceite) en el condensador. Apuntar la temperatura final y el tiempo de operación.

- k. Al terminar la corrida apagar y desconectar la mufla; además de la bomba de pecera.
- l. Recolectar el producto líquido y pesarlo en una balanza analítica.
- m. Dejar enfriar el sistema por 12 horas a temperatura ambiente.
- n. Cuando el sistema se encuentre lo suficientemente frío para poder ser manipulado, abrir la mufla y recolectar todo el producto sólido.
- o. Pesar el producto sólido en una balanza analítica.
- p. Limpiar el reactor y el tubo de gases de pirólisis con una solución de 50% etanol y 50% hexano.
- q. Secar el reactor y el tubo de gases de pirólisis con acetona.
- r. Realizar la pirólisis en cuadruplicado.

7. Calorimetría

- a. Con ayuda de una prensa de pellet, formar la pastilla de ácido benzoico.
- b. Destapar la bomba calorimétrica y colocar la pastilla en la cubeta.
- c. Cortar y pesar 10 cm de alambre.
- d. Colocar el alambre de forma que toque en la parte central de la pastilla, utilizar guantes.
- e. Introducir O_2 por la entrada de O_2 de la bomba, hasta alcanzar una presión de 20 atm.
- f. Introducir dentro de la bomba la cubeta y la parte superior y cerrarla con el anillo.
- g. Armar el sistema calorimétrico que consta de un termómetro calorimétrico, bomba calorimétrica y un sistema PASCO.
- h. En un beaker colocar 2 L de agua destilada. Con la ayuda de hielo de agua destilada llevar el agua a 18 °C.
- i. Llenar la bomba calorimétrica con los 2 L de agua.
- j. Conectar los cables de ignición a la bomba.
- k. Cerrar la bomba calorimétrica. Colocar la faja y encender la agitación del sistema. Además, de colocar el termómetro.
- l. Empezar la corrida.
- m. Al finalizar desarmar el sistema y pesar el alambre que resta el cual no combustionó.
- n. Limpiar y lijar la cubeta.
- o. Con una mezcla de ácido benzoico y char 50:50 en peso hacer la pastilla con la prensa pellet.
- p. Repetir del paso b. al n.
- q. Realizarlo en cuadruplicado.
- r. Realizar los cálculos para determinar el poder calorífico.

8. Cromatografía de gases/Espectrometría de masas (GC/MS)

- a. Luego de recolectar el producto líquido del proceso de pirólisis, trasvasar a un frasco y rotularlo.
- b. Utilizando un filtro, filtrar la muestra líquida y desechar el material sólido retenido en el filtro.

- c. Mandar las muestras a un análisis de identificación cualitativa de los componentes por medio del equipo de cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS).
- d. Identificar por medio del reporte de cromatografía los compuestos.

9. Estadística

- a. Realizar análisis de ANOVA de 1 factor a los datos de producción de bioaceite durante las corridas de pirólisis para determinar si existe dependencia de la temperatura en la producción de bioaceite.

VII. Resultados

Tabla 5. Eficiencia de recuperación del molino de discos.

Peso entrada (± 0.01 g)	Peso salida (± 0.01 g)	Eficiencia de recuperación ($\pm 0.00034\%$)
4179.23	4166.87	99.70

Tabla 6. Humedad de la cáscara de naranja seca.

Humedad (%)	Desviación estándar
4.75	1.049

Tabla 7. Análisis granulométrico de cáscara de naranja.

Mesh	Diámetro (mm)	Peso retenido (± 0.001 g)	% retenido	% que pasa
20	0.850	75.91	76.13 $\pm 0.0088\%$	23.00 $\pm 0.37\%$
30	0.600	10.83	10.86 $\pm 0.0011\%$	12.17 $\pm 0.24\%$
45	0.355	5.53	5.54 $\pm 0.00069\%$	6.65 $\pm 0.15\%$
60	0.250	2.82	2.83 $\pm 0.00043\%$	3.82 $\pm 0.089\%$
80	0.180	2.59	2.60 $\pm 0.00034\%$	1.23 $\pm 0.043\%$
100	0.150	1.23	1.24 $\pm 0.00012\%$	0.00 $\pm 0.00\%$
Total		98.91 ± 0.0097	99.20 ± 0.67	

Figura 13. Curva granulométrica de la cáscara de naranja.

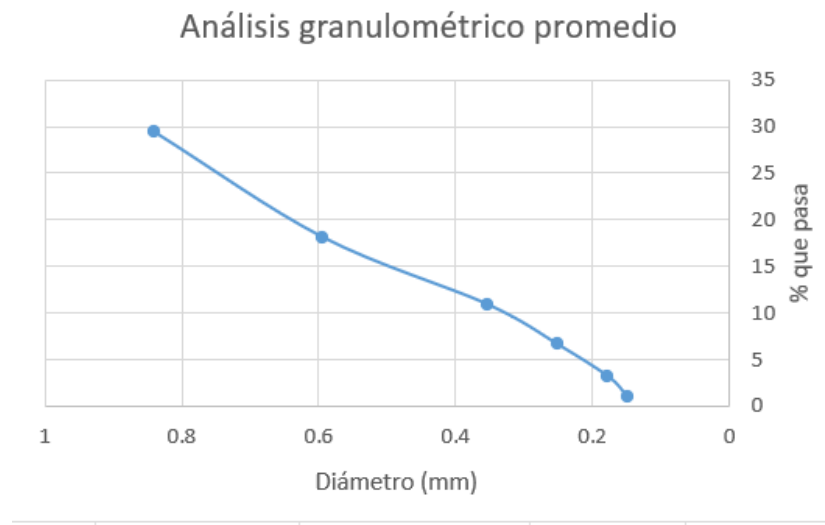


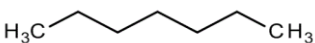
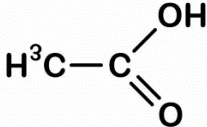
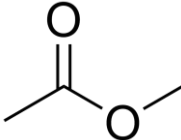
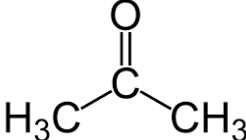
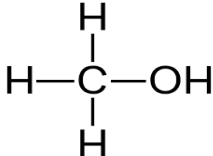
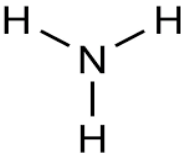
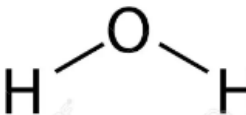
Tabla 8. Rendimientos máxicos de producto líquido y sólido.

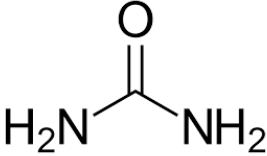
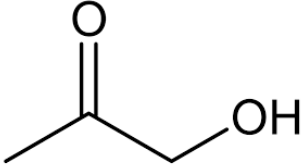
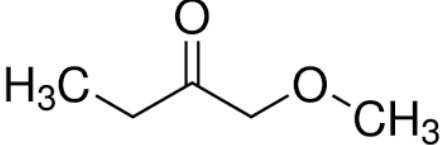
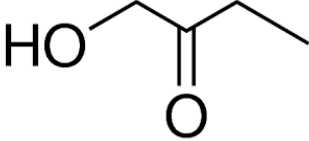
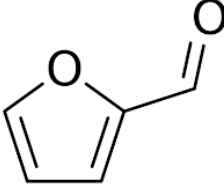
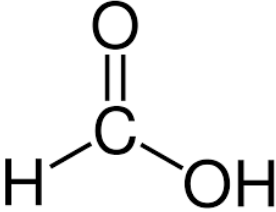
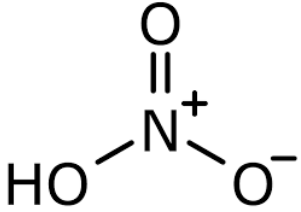
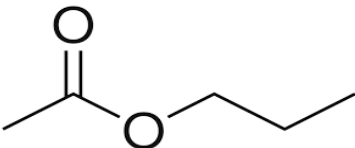
Producto	Rendimiento (% m/m)	Desviación estándar
Char	33.66 ± 0.00029	0.86
Bioaceite	33.00 ± 0.00031	1.92

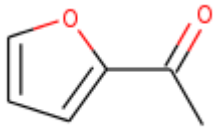
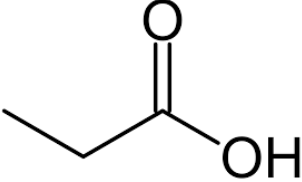
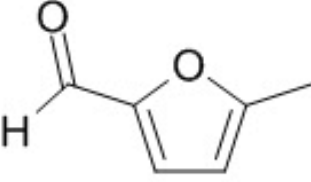
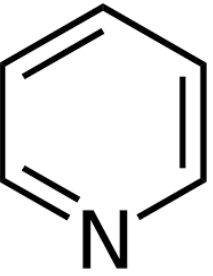
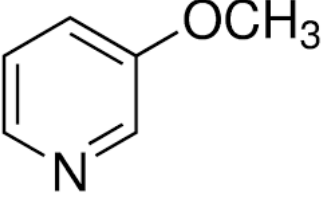
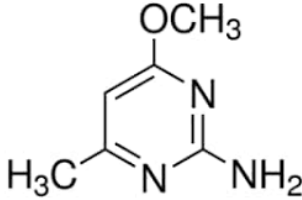
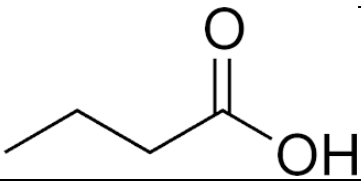
Tabla 9. Poder calorífico del char de cáscara de naranja.

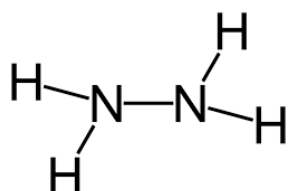
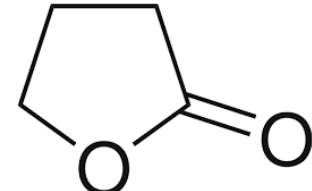
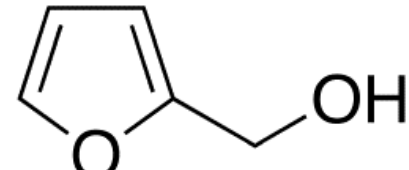
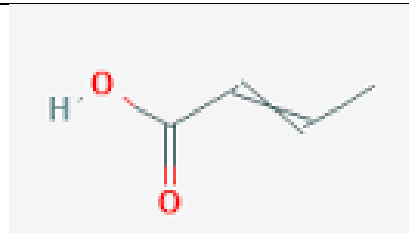
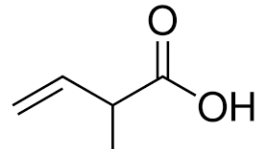
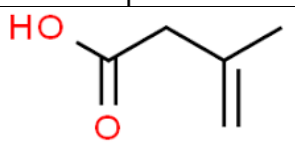
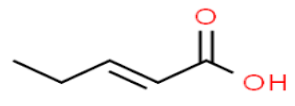
Poder calorífico del char (MJ/kg)	Desviación estándar
28.44 ±0.12	0.90

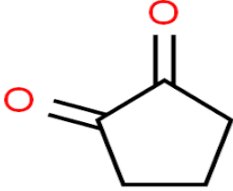
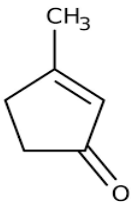
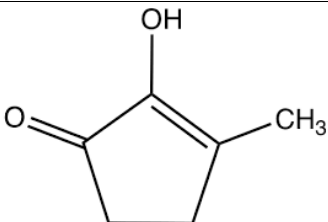
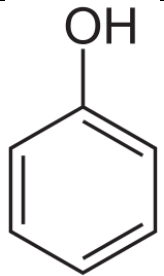
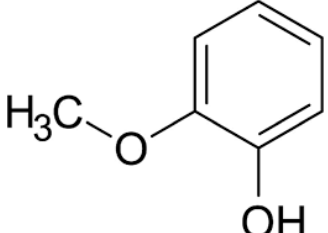
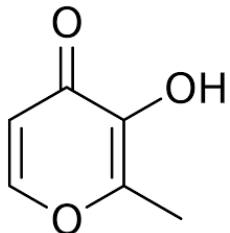
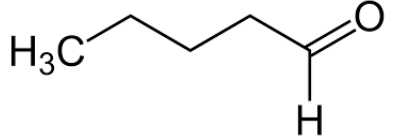
Tabla 10. Compuestos identificados del bioaceite obtenido.


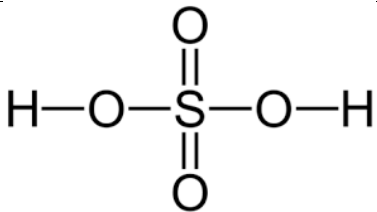
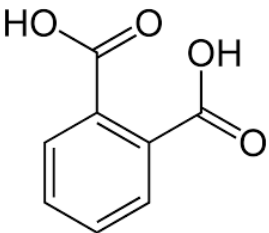
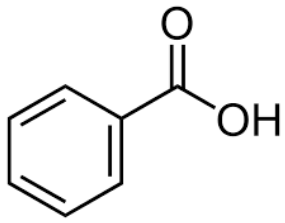
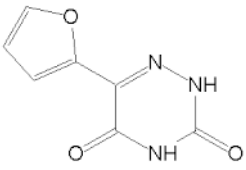
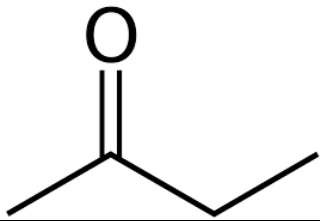
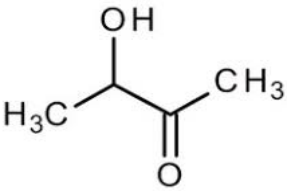
No.	Compuesto	Fórmula química	Estructura química	Abundancia (%)
1	Heptano	C ₇ H ₁₆		0.22
2	Ácido Acético	CH ₃ COOH		23
3	Acetato de metilo	CH ₃ CO ₂ CH ₃		
4	Acetona	C ₃ H ₆ O		0.52
5	Metanol	CH ₃ OH		7.00
6	Amoniaco	NH ₃		44.0
7	Agua	H ₂ O		44.0

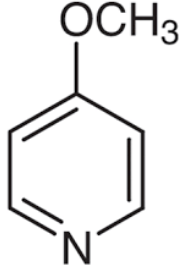
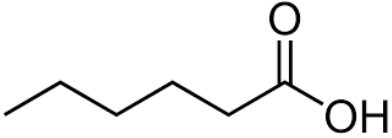
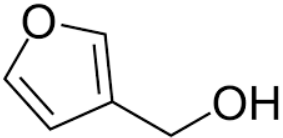
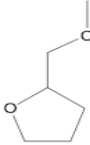
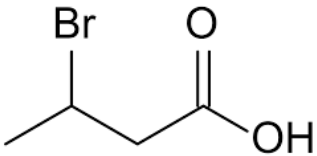
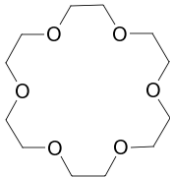
No.	Compuesto	Fórmula química	Estructura química	Abundancia (%)
8	Urea	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$		44.0
9	1-hidroxi-2-propanona	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$		5.0
10	1-metoxi-2-butanona	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$		0.23
11	1-hidroxi-2-butanona	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$		0.28
12	Furfural	$\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$		1.80
13	Ácido Fórmico	CH_2O_2		2.28
14	Ácido Nítrico	HNO_3		1.52
15	Acetato de Propilo	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$		0.72

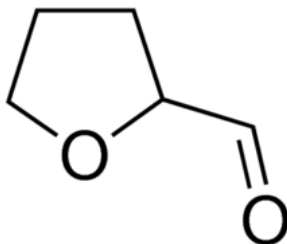
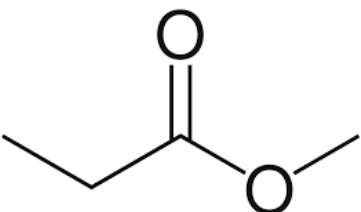
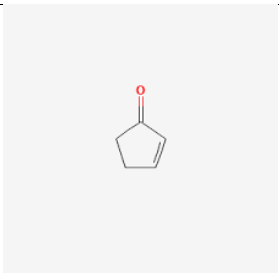
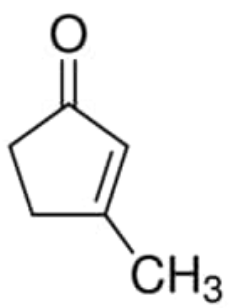
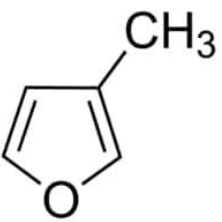
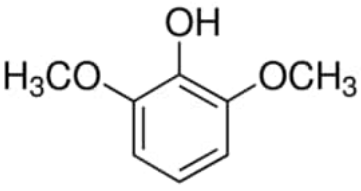
No.	Compuesto	Fórmula química	Estructura química	Abundancia (%)
16	1-(2-furanyl)-etanona	C ₆ H ₆ O		0.33
17	Ácido Propanoico	C ₃ H ₆ O		2.45
18	5-metil-2-furancarboxaldehído	C ₆ H ₆ O ₂		1.51
19	Piridina	C ₅ H ₅ N		0.46
20	3-metoxi-piridina	C ₆ H ₇ NO		0.46
21	4-metoxi-2-amino-6-metilpiridina	C ₆ H ₉ N ₃ O		0.46
22	Ácido Butanoico	C ₄ H ₈ O ₂		0.62

No.	Compuesto	Fórmula química	Estructura química	Abundancia (%)
23	Hidracina	N_2H_4		0.61
24	Butirolactona	$C_4H_6O_2$		1.23
25	2-furanmetanol	C_5H_6O		0.68
26	Ácido 2-butenoico	$C_4H_6O_2$		0.46
27	Ácido 3-metil-2-butenoico	$C_5H_8O_2$		0.46
28	Ácido 3-metil-3-butenoico	$C_5H_8O_2$		0.46
29	Ácido 2-pentenoico	$C_5H_8O_2$		0.50

No.	Compuesto	Fórmula química	Estructura química	Abundancia (%)
30	1,2-ciclopentanodiona	$C_5H_6O_2$		0.79
31	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	C_6H_8O		0.79
32	2-hidroxi-3-metil-2-ciclopenten-1-ona	C_6H_8O		0.44
33	Fenol	C_6H_5OH		1.46
34	2-metoxi-fenol	$C_7H_8O_2$		1.15
35	Maltol	$C_6H_6O_3$		0.99
36	Pentanal	$C_5H_{10}O$		0.78

No.	Compuesto	Fórmula química	Estructura química	Abundancia (%)
37	1,3-propanodiamina	$C_3H_{10}N_2$		0.78
38	Ácido sulfúrico	H_2SO_4		1.41
39	Ácido ftálico	$C_6H_4(COOH)_2$		1.01
40	Ácido benzóico	$C_7H_6O_2$		0.16
41	1,2,4-triazina-3,5(2H,4H)-diona	$C_3H_3N_3O$		0.77
42	2-Butanona	C_4H_8O		0.70
43	3-hidroxi-2-butanona	C_4H_8O		0.70

No.	Compuesto	Fórmula química	Estructura química	Abundancia (%)
44	4-metoxi-piridina	C ₆ H ₇ NO		0.46
45	Ácido hexanoico	C ₆ H ₁₂ O ₂		1.06
46	3-Furanmetanol	C ₅ H ₆ O ₂		1.06
47	Tetrahydro-2-(metoximetilo)	C ₆ H ₁₂ O ₂		2.40
48	Ácido 3-bromo-butanoico	C ₄ H ₇ BrO ₂		0.47
49	1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclooctadecano	C ₁₂ H ₂₄ O		0.57

No.	Compuesto	Fórmula química	Estructura química	Abundancia (%)
50	2-furancarboxaldehído	C_4H_3OCHO		1.51
51	Propionato de Metilo	$C_2H_5COOCH_3$		0.44
52	2-ciclopenteno-1-uno	C_5H_6O		0.84
53	3-metil-2-ciclopenten-1-ona	C_6H_8O		0.64
54	3-metil-furano	C_5H_6O		0.41
55	2,6-dimetiloxifenol	$C_8H_{10}O_3$		0.41

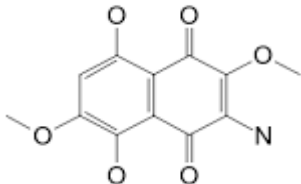
No.	Compuesto	Fórmula química	Estructura química	Abundancia (%)
56	2,6-dimetoxi-3-amino	C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₂		0.49

Tabla 11. Compuestos en mayor proporción del bioaceite obtenido.

No.	Compuesto	Abundancia
1	Amoniaco, agua y urea	44%
2	Ácido Acético	23%
3	Metanol	7%
4	1-hidroxi-2-propanona	5%
5	Fenol	2%

VIII. Discusión de resultados

Para la valorización de la cáscara de naranja como materia prima en la obtención de productos de valor (char y bioaceite), se llevaron a cabo cuatro corridas de pirólisis de cáscara de naranja lisa del tipo Valencia y se calcularon los rendimientos obtenidos en fase sólida y líquida mostrados en la Tabla 8. Además, se analizaron los productos sólidos y líquidos por medio de la determinación del poder calorífico del char y la identificación cualitativa de los componentes del bioaceite los cuales se muestran en las Tablas 9, 10 y 11 respectivamente.

Previo a la preparación de la materia prima se eligió el tipo de naranja a utilizar. Entre todas las clases de naranja la seleccionada fue la del tipo Valencia. Las naranjas Valencia tienen la característica de poseer bastante jugo y son las utilizadas en el procesamiento y producción de jugo de naranja. Siendo esto el motivo principal de utilizar este tipo de naranja, ya que es la utilizada industrialmente en grandes cantidades produciendo la mayor cantidad de desechos. Además, según el MAGA (Ministerio de Agricultura, Ganadería y Alimentación) el tipo de naranja que se vende en el Mercado “La Terminal” es precisamente la naranja valencia, indicando así que este tipo de naranja es la que mayor presencia tiene en los hogares guatemaltecos, ya que dicho mercado es el más importante de la región.

Luego de obtener los residuos de naranja (cáscara, bagazo y semilla) se retiró todo el bagazo y semilla dejando únicamente la cáscara. Se realizó de esta forma para asegurar la homogeneidad de la materia prima, ya que si se decide no retirar el bagazo y semilla existirá variación en la composición dando como resultados diferencia entre corridas.

Existen varios parámetros de la biomasa que según la literatura influyen directamente sobre el rendimiento y calidad de los productos obtenidos por pirólisis. En el caso de residuos alimenticios es la composición, tamaño de partícula y humedad. En el caso de la cáscara de naranja la humedad debe ser menor al 50% para tener una composición favorable, especialmente en el bioaceite en cuanto el contenido de agua, el cual se desea que sea el mínimo posible. Para ello, se realizó un decremento de la humedad por medio de un secado solar durante 120 horas como se muestra en la imagen 1 en la sección de Anexos. Se utilizó dicho método de secado para disminuir los costos de operación, ya que un proceso de secado como por ejemplo un secador por lotes, o deshidratador industrial, es costoso debido al consumo de energía que este utiliza (Arteaga, 2012).

Luego del secado se determinó el porcentaje de humedad en base húmeda utilizando una balanza de humedad el resultado se muestra en el Tabla 6 siendo de 4.75%. La humedad promedio obtenida fue menor al 5%, lo que indica un bajo porcentaje de humedad y que las cáscaras están en condiciones para proceder al proceso de molienda, ya que para dicho procesos es necesaria una humedad menor del 20% para evitar la formación de pasta dentro del molino que dificulta la reducción de partícula, además de generar pérdidas dentro del equipo.

El proceso de molienda se realizó en el molino de discos mostrado en la Imagen 3 de la sección de anexos. Se molieron aproximadamente 4 kg de cáscara de naranja seca y se obtuvo un porcentaje de recuperación de 99.70% mostrado en el Tabla 4 de resultados. Posteriormente, se realizó el tamizaje en un tamizador vertical vibratorio utilizando 6 tamices siguiendo el estándar Tyler de número de mesh: 20, 30, 45, 60, 80 y 100. La distribución y la curva granulométrica promedio se presentan en el Tabla 7 y Figura 13. Como se puede observar se retuvo más del 76% de la muestra en el plato de mesh 20, lo que nos indica que la mayoría de las partículas molidas exceden los 0.850 mm de diámetro.

Previo a realizar la pirólisis se determinó la cantidad de corridas necesarias. Para ello se utilizó la ecuación 5 en la sección de cálculos en los anexos, la cual es una ecuación para determinar el tamaño de muestra para una población completamente aleatoria ya que solamente se trabajó con un solo tipo de naranja. Se utilizó una probabilidad del 95% con un error de estimación máximo del 30% con estos valores se obtuvo que se necesita un tamaño de muestra de 3.51, aproximándose así a 4. Por lo tanto, el número de corridas necesarias para tener resultados estadísticamente confiables es de 4.

Para la obtención del char y de bioaceite se llevó a cabo la pirólisis de cáscara de naranja a las siguientes condiciones. Aumento de temperatura de 15 °C cada 20 minutos hasta una temperatura máxima de 440 °C, temperatura de agua de enfriamiento promedio de 22 °C, temperatura ambiente promedio de 23 °C, presión atmosférica de 0.9741 atm, humedad relativa de 75%, humedad de cáscara de naranja de 4.75% y tamaño de partícula mayor a 0.850 mm. A dichas condiciones se obtuvo un rendimiento másico de 33.66% y 33.00% para el char y bioaceite respectivamente. Como se puede observar se obtuvieron unos porcentajes similares entre el producto líquido y sólido, esto puede variar según la humedad de la materia prima, la velocidad de aumento de temperatura y la temperatura máxima de operación. Según la literatura conforme mayor sea el porcentaje de humedad de la materia prima se favorecerá la producción del bioaceite.

Durante las corridas en el proceso de pirólisis de cáscara de naranja, se obtuvieron datos de producción de bioaceite en el rango de temperaturas de operación (25 a 430 °C) estos datos se pueden observar en los Tablas 18, 19, 20 y 21 para la cuatro corridas. Cómo se puede apreciar el rango de temperatura donde se produjo la mayor cantidad de bioaceite fue de 270 a 360 °C. Esto coincide con la literatura, ya que en el rango de 180 a 290 °C se lleva a cabo la degradación de hemicelulosa y entre 290 a 370 °C la degradación de la celulosa. Además de que en este rango de temperatura es donde se produce la mayor cantidad de ácido acético, metanol y acetona, componentes principales del bioaceite. Además, se realizó un análisis ANOVA de un factor para evaluar el efecto de la temperatura en la producción de bioaceite. Se estableció que la hipótesis nula es que no existe dependencia en la temperatura respecto a la producción de bioaceite. Por otro lado, la hipótesis alternativa es que la producción de bioaceite es afectada por la temperatura. Como se puede observar en el Tabla 48 el valor de probabilidad es menor que el valor F, por lo tanto, se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa. Lo que quiere decir que, la producción de bioaceite es afectada considerablemente por el efecto de la temperatura. Por

lo cual se debe de encontrar la temperatura o rangos de temperatura donde se maximice la producción de bioaceite. En el caso de la pirólisis de cáscara de naranja a las condiciones descritas anteriormente de temperatura, presión, humedad, tamaño de partícula es entre 270 a 360 °C (Guerrero, Porras, Hoffmann, Baudel; 2019).

Luego, se realizó la determinación del poder calorífico del char obtenido por medio de un análisis calorimétrico, llevado a cabo en una bomba calorimétrica adiabática la cual se muestra en la imagen 6, el resultado obtenido fue de 28.44 MJ/kg como se indica en el Tabla 9. Al compararlo con el poder calorífico de la cáscara de naranja tipo Valencia que según la literatura es de 19.34 MJ/kg se obtuvo un aumento del poder calorífico del 68%, este aumento se dio debido a la producción de carbonizado que se logra en la degradación térmica de la pirólisis. Al contrastar el poder calorífico con el del char provenientes de otras fuentes de biomasa, se puede observar que se encuentra en 3er lugar solo por debajo de la cáscara de coco, hueso de palma y elote como se muestra en el Tabla 26. Ahora, al compararlo con el de otros combustibles comunes como los que se muestran en el Tabla 25, el char obtenido es mayor que varios combustibles sólidos como el carbón negro, carbón bituminoso y lignita, e incluso acercándose al poder calorífico del carbón puro (32.6 MJ/kg). De acuerdo con lo anterior, el char producido a partir de la cáscara de naranja es una alternativa viable para su aprovechamiento energético. Con dicho aumento del poder calorífico el interés comercial del char aumenta, ya que puede ser usado en procesos de combustión y gasificación para la producción de energía.

Finalmente, se realizó el análisis cualitativo de los componentes del bioaceite por medio del equipo de cromatografía de gases con detector de masas (GC/MS), los cromatogramas y los reportes de los componentes encontrados se muestran en las figuras 19 a 26. Cómo se puede observar en el Tabla 10 se identificaron un total de 56 componentes en los que se encuentran varios tipos de compuestos como alcanos, alcoholes, benzenos, ácidos, fenoles, cetonas, aldehídos y furanos; sin embargo, este análisis solo muestra los compuestos con concentración lo suficientemente grande para poder ser detectados por el equipo. Según la literatura la composición del bioaceite producido por pirólisis es complejo (alrededor de 300 compuestos) y esto se demuestra en los resultados debido a la gran cantidad de especies que fueron identificados.

Además, se lograron identificar los compuestos con su respectiva abundancia en la mezcla líquida. Los compuestos principales fueron amoníaco, agua, urea, ácido acético, metanol, 1-hidroxi-2-propanona y fenol, como se muestra en el Tabla 11 con su respectiva abundancia. El agua es de los principales componentes del bioaceite, el que según el análisis hecho por cromatografía ocupa un 42% de la muestra junto con amoníaco y urea; el agua tiene efectos positivos y negativos sobre el bioaceite en cuanto a su uso como combustible, debido a que el contenido de agua disminuye el poder calorífico y puede causar separación de fases; pero por otro lado ayuda a reducir la viscosidad y facilita la fluidez.

En la actualidad como combustible renovable el bioaceite proveniente de la pirólisis tiene aplicación comercial limitada, debido a que no se puede mezclar con combustibles a base de petróleo. Sin embargo,

existen productos con valor que se pueden separar de los aceites pirolíticos y se pueden utilizar en un amplio campo según sus propiedades. Este es el caso del ácido acético, metanol y fenol. Los cuales son los compuestos con más abundancia dentro del bioaceite de cáscara de naranja solo por debajo del agua, urea y amoníaco.

El ácido acético es utilizado en el ámbito industrial, alimenticio, medicinal y doméstico. Es utilizado industrialmente como sustrato en la producción de compuestos químicos de valor como anhídrido acético, monómero de acetato de vinilo y vinagre. Además de ser utilizado para purificar compuestos orgánicos ya que es utilizado como solvente en procesos de recristalización. También se ha comprobado que el ácido acético contenido en los aceites pirolíticos tiene propiedades antibacterianas e insecticidas el cual se puede extraer y refinar para la producción de pesticidas.

El metanol obtenido es de los que más valor industrial tiene en la composición del bioaceite obtenido. El metanol es utilizado como combustible principalmente como materia prima en la producción de combustibles como gasolina, queroseno y gas licuado (GLP), además de ser aditivo con la gasolina y anticongelante en vehículos. Además, es empleado en la producción de formaldehído como materia prima.

El fenol obtenido por pirólisis es una alternativa renovable al fenol obtenido a partir del petróleo. El cual se puede utilizar para la fabricación de resinas de policarbonato y epoxi, que se usan en una amplia gama de aplicaciones industriales y de consumos. También pueden usarse como un producto intermedio para la fabricación de productos como plásticos, pinturas, fertilizantes, papel y textiles.

La pirólisis tuvo un tiempo total promedio de 7.333 horas, lo que significó un consumo energético de 72864 kJ. Se realizó el balance de energía del proceso como se muestra en la figura 18 donde se puede observar las entalpías de los reactivos (cáscara de naranja), productos y calor aportado por la mufla durante las corridas. Como se puede observar el calor que pueden aportar los productos es de 674.03, 587.50, 178.81 kJ para el char, bioaceite y gases no condensables respectivamente. Al comparar los calores de los productos con el calor aportado por la mufla se puede apreciar una gran diferencia entre estos, siendo el calor que se proporcionó al sistema mucho mayor que el calor que pueden ofrecer los productos. Por lo tanto, en cuanto eficiencia energética el proceso de pirólisis a las condiciones que se realizó y las cantidades utilizadas no es un proceso factible. Por consiguiente, se recomienda evaluar la pirólisis a mayor escala ya que el calor que proporciona la mufla es bastante y a escala laboratorio no se aprovecha todo el calor proporcionado como se lograría a una mayor escala.

Además, se determinó el costo de obtención de los productos sólido y líquido, como se muestra en el Tabla 28 de la sección de anexos. Se tomó en cuenta el costo de la naranja, el consumo energético del molino de discos, de la mufla que se utilizó como fuente de calor durante la pirólisis y la bomba de pecera la cual se encargó de generar el flujo de agua de enfriamiento en el condensador además del costo de

transporte de la naranja. Al sumar dichos costos se obtuvo un total de Q61.30 para la generación de 23.70 g de char y 23.50 g de bioaceite por medio de pirólisis.

Como se logró observar en los análisis de los productos sólidos y líquidos de la pirólisis de cáscara de naranja, se llegó a tener productos de interés comercial. En el caso del char se obtuvo un poder calorífico elevado el cual puede ser aprovechado como sustituto de combustibles sólidos en el caso de producción de energía por medio de combustión o gasificación. Ahora bien, el bioaceite a pesar de también tener potencial como combustible, se identificaron varios compuestos químicos de importancia en la industria los cuales pueden ser aprovechados, sin embargo, es necesario de procesos de purificación. Por lo que también se recomienda investigar y realizar un análisis económico de los procesos de purificación del bioaceite para obtención de compuestos de interés.

IX. Conclusiones

1. Se realizaron las operaciones previas de secado y molienda. Donde se obtuvo una humedad final de 4.75% y en el molino se obtuvo una eficiencia de recuperación de 99.70%.
2. Los rendimientos máxicos a las condiciones de reacción descritas anteriormente fueron de 33.60% y 33.00% para el char y bioaceite respectivamente.
3. El poder calorífico del char obtenido mediante la reacción de pirólisis fue de 28.44 MJ/kg. Al comparar el poder calorífico del char obtenido mediante la pirólisis de cáscara de naranja lisa tipo Valencia con otros char obtenidos por medio de la pirólisis de diferentes biomasa, el valor obtenido se encuentra entre los primeros 4 e incluso acercándose al poder calorífico del carbón puro (32.60 MJ/kg).
4. Los componentes del bioaceite identificados por el equipo de cromatografía de gases (GC/MS) fueron 56 en los cuales se encuentran alcanos, alcoholes, benzenos, ácidos, fenoles, cetonas, aldehídos y furanos. Los compuestos en mayor proporción del bioaceite fueron agua, amoniaco, urea, ácido acético, metanol, 1-hidroxi-2-propanona y fenol.

X. Recomendaciones

Se recomienda evaluar el proceso y los costos de preparación de la cáscara de naranja y purificación del bioaceite para poder concluir la viabilidad de la producción de los productos sólido y líquido por pirólisis.

Se recomienda utilizar una fuente de nitrógeno dentro del reactor para limitar el contenido de oxígeno dentro de la reacción de pirólisis y así evitar reacciones de combustión y por ende mejores rendimientos en la formación de producto.

Se recomienda utilizar un sistema de aislamiento en el tubo de gases de escape, ya que el utilizado no era el adecuado lo que provocaba la condensación de los gases dentro del tubo lo que ocasionaba que se tapara.

Se recomienda investigar el valor en el mercado de los principales componentes del bioaceite para evaluar la viabilidad económica de la producción de dicho producto.

Hallar un método para la obtención de los productos gaseosos.

Determinar el poder calorífico del bioaceite y gases no condensables.

Se recomienda evaluar el proceso a nivel industrial para evaluar su factibilidad energética.

XI. Bibliografía

Alvarado, T; Hernández, A (s.f.). *Revisión de alternativas sostenibles para el aprovechamiento del orujo de naranja*. Revista Colombiana de Investigaciones Agroindustriales.

Ayala, J; Montero, G; Coronado, M; García, C; Curiel, M; León, J; Sagaste, C y Montes, D (2021). *Characterization of Orange Peel Waste and Valorization to Obtain Reducing Sugars*. Extraído de: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7961523/>

Baray, R; Porras, D; Hoffmann, H y Manjarrez, C (2019). *Tratamiento de la biomasa lignocelulósica mediante la pirólisis lenta y a baja temperatura para la producción de biocombustibles*. Revistas de Energías renovables. Vol. 3 No. 9 1-9-

BIOPLAT (s.f.). *Tipos de Biomasa*. Extraído de: <https://bioplat.org/bioenergia-y-productos/#:~:text=La%20biomasa%20se%20define%20como,acuicultura%2C%20as%C3%AD%20c%20la%20fracci%C3%B3n>

Castelló, M; Barrera, C; Pérez, E y Noelia, V (s.f.). *Reducción de tamaño de partículas y tamizado de sólidos*. Departamento de tecnología de alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. Extraído de: <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/82132/Castell%C3%B3Barrera%3BP%C3%A9rez%20-%20Reducci%C3%B3n%20del%20tama%C3%B1o%20de%20part%C3%ADcula%20y%20tamizado%20de%20part%C3%ADculas.pdf?sequence=1&isAllowed=y#:~:text=El%20t%C3%A9rmino%20reducci%C3%B3n%20de%20tama%C3%B1o,piezas%20o%20part%C3%ADculas%20m%C3%A1s%20peque%C3%B1as>

Chamseddine, G; Mejdí, J; Valin, S, Limousy, L y Salvador, S (2017). *Biomass Chars: The Effects of Pyrolysis Conditions on Their Morphology, Structure, Chemical Properties and Reactivity*. Academic Editor. University Grenoble Alpes. CNRS. Grenoble, France.

Chávez, M y Domine, M (2013). *Lignina, estructura y aplicaciones: Método de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial*. Extraído de: <https://www.semanticscholar.org/paper/LIGNINA%2C-ESTRUCTURA-Y-APLICACIONES%3A-M%3%89TODOS-DE-PARA-Ch%3%A1vez-Sifontes-Domine/db2ceac3b930e6c8ea4d0da80912f57ad8c50b58>

Cortes, W (s.f.). *Tratamientos Aplicables a Materiales Lignocelulósicos para la Obtención de Etanol y Productos Químicos*. Universidad El Bosque. Revista de Tecnología. Volumen 13. Págs. 39-44.

De Jong, W y van Ommen, R (2015). *Biomass as a sustainable energy source for the future*. John Wiley & Sons Inc. American Institute of Chemical Engineers, Inc. Hoboken, New Jersey.

Dufour, J (2011). *La pirólisis de biomasa: un clásico revitalizado*.
<https://www.madrimasd.org/energiasalternativas/2011/06/10/131236>

EII (s.f.). *Tecnología de la celulosa. La industria papelera*. Extraído de:
<https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-03.php>

Gómez, A; Klose, W y Rincón, S (2008). *Pirólisis de Biomasa*. Extraído de: <https://www.uni-kassel.de/upress/online/frei/978-3-89958-457-8.volltext.frei.pdf>

Frutas & Hortalizas (s.f.). *Naranja, Citrus Sinensis/Rutaceae*. Extraído de: <https://www.frutas-hortalizas.com/Frutas/Presentacion-Naranja.html#:~:text=Naranja%20%2D%20Informaci%C3%B3n%20general&text=La%20naranja%20es%20un%20fruto,la%20industria%2C%20principalmente%20en%20zumo.>

González, D; Lira, D; Sánchez, A (s.f.). *Calorimetría Adiabática y sus Aplicaciones*. Extraído de: <https://www.cenam.mx/sm2010/info/carteles/sm2010-c38.pdf>

Krzysztof, P; Waldemar, S; Klejnowska, K; Mycka, L; Janozka, A y Sinek, A (2021). *Determination of Fuel Properties of Char Obtained during the Pyrolysis of Waste Pharmaceutical Blisters. Department of Technologies and Installations for Waste Management. Faculty of Energy and Environmental Engineering. Silesian University of Technology, 44-100 Gliwice, Poland.*

Levine, I (2015). *Principios de fisicoquímica. 6ta edición*. McGraw-Hill. Interamericana Editores S.A. de C.V.

López, F; Alguacil, F; (2013). *Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Facultad de Ciencias. Departamento de Ciencias Analíticas. Extraído de:
https://digital.csic.es/bitstream/10261/80225/1/BIOCARBONES_CENIM_CSIC.pdf

Maceda, A; Soto, M; Peña, C y Terrazas, T (2022). *Lignina: Composición, síntesis y evolución*. Extraído de:
<https://myb.ojs.inacol.mx/index.php/myb/article/view/2137/2337#:~:text=La%20lignina%20es%20un%20pol%C3%ADmero,Ros%20Barcel%C3%B3n.%2C%202004>

Ministerio de Ambiente y Recursos Naturales (2014). *Guía para la Identificación Gráfica de los Residuos Sólidos Comunes*. Extraído de:
<https://raicescomunitarias.org/userfiles/2019/12/Gui%C3%A1-para-la-identificaci%C3%B3n-gr%C3%A1fica-de-los-residuos-s%C3%B3lidos-comunes.pdf>

Moncayo, M; Reyes, A y Carrillo, M (2018). *Aprovechamiento de subproductos agronómicos*. Revista Académica de investigación. Editada por Eumed.net. Universidad Politécnica de Gómez Palacio.

MINECO (2019). Naranjas, exportaciones acumuladas 2014-2018. Extraído de: <https://www.mineco.gob.gt/sites/default/files/naranja2.pdf>

PCE (s.f.). *Balanzas para medición de humedad*. Extraído de: <https://www.pce-iberica.es/instrumentos-de-medida/medidores/balanzas-humedad.htm#:~:text=Las%20balanzas%20para%20medici%C3%B3n%20de%20humedad%20determinan%20la%20sustancia%20seca,disminuci%C3%B3n%20del%20contenido%20de%20humedad>

Raveendran, K., & Ganesh, A. (1996). *Heating value of biomass and biomass pyrolysis products*. *Fuel*, 75(15), 1715–1720. Doi:10.1016/s0016-2361(96)00158-5.

Rojas, A y Montes, C (2019). *Valorización de Residuos de Frutas para Combustión y Pirólisis*. *Revista Politécnica*, vol 15, número 28, págs 42-53.

Skoog, D; West, D; Holler, J; Crouch, S (2015). *Fundamentos de química analítica*. Novena edición. Cengage Learning Editores, S.A. de C.V. México D.F.

XII. Anexos

A. Balances de masa y energía

Figura 14: Balance de masa del secado solar



Figura 15. Balance de masa del proceso de molienda.

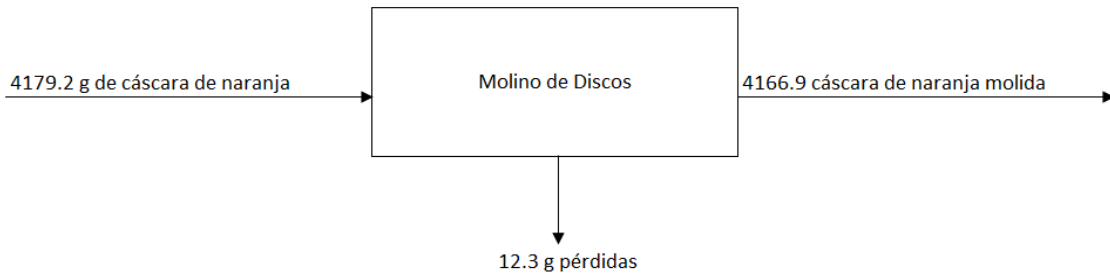


Figura 16. Diagrama del sistema de pirólisis.

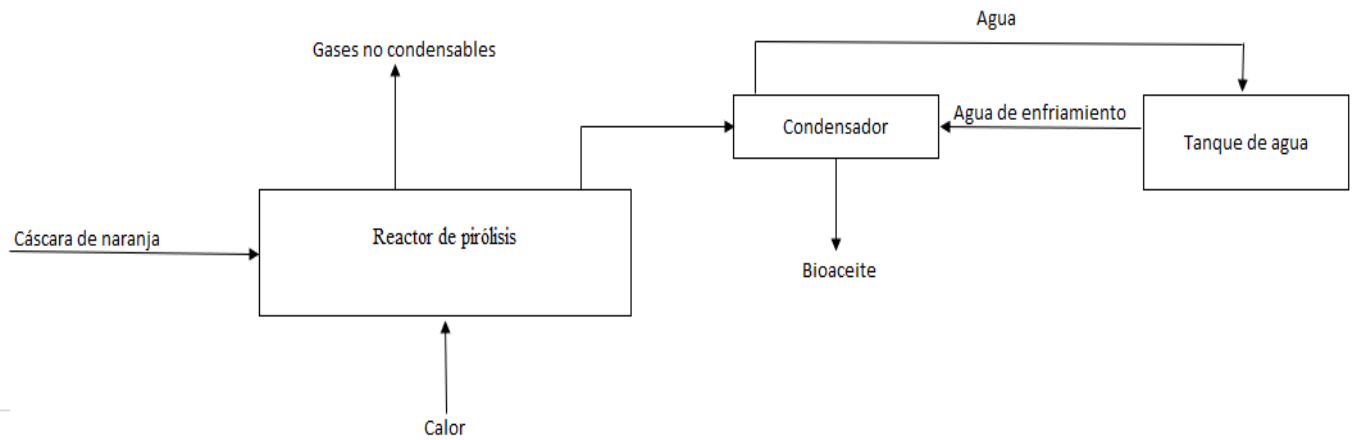
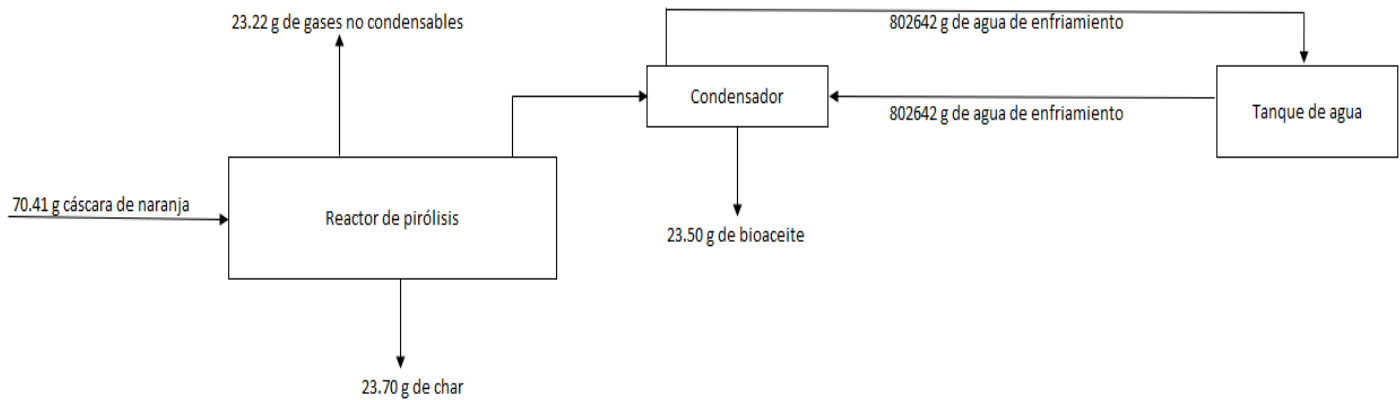


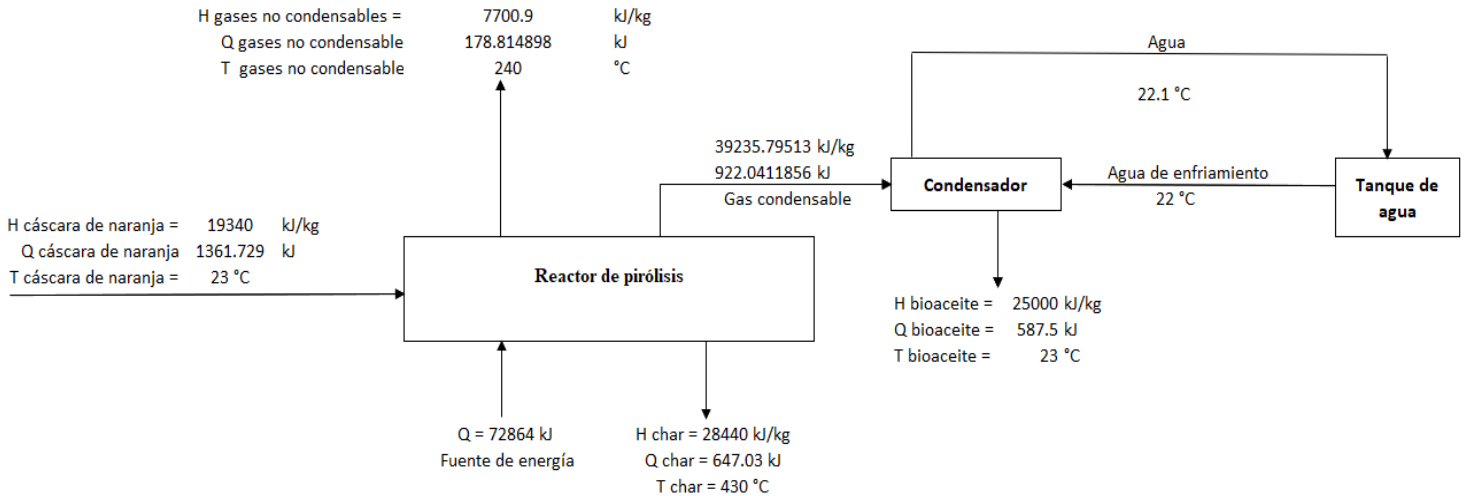
Figura 17. Balance de masa del proceso de pirólisis.



Condiciones de operación:

- Temperatura máxima alcanzada dentro del reactor: 430 °C.
- Temperatura de agua de enfriamiento: 22 °C.
- Humedad de cáscara de naranja: 4.75%.
- Tiempo de operación: 7 horas y 20 minutos.

Figura 18. Balance de energía del proceso de pirólisis.



Descripción de la figura: H significa entalpía, T significa temperatura y Q calor.

Condiciones de operación:

- Temperatura máxima alcanzada dentro del reactor: 430 °C.
- Tasa de aumento de temperatura: 15 °C cada 20 minutos.
- Temperatura de agua de enfriamiento: 22 °C.
- Humedad de cáscara de naranja: 4.75%.
- Tiempo de operación: 7 horas y 20 minutos.

B. Datos originales

Tabla 12. Humedad de la cáscara de naranja seca.

No. de corrida	Peso de la muestra (± 0.0001 g)	Temperatura de secado ($^{\circ}$ C)	Porcentaje de humedad (%HR)
1	10.025	80	3.47
2	10.231	80	5.36
3	10.002	80	5.82
4	10.036	80	4.36

Tabla 13. Análisis granulométrico de la cáscara de naranja molida primera corrida.

Mesh	Diámetro (mm)	Peso retenido (± 0.0001 g)	% retenido	% que pasa
20	0.85	80.143	80.769 $\pm 0.00503\%$	19.860 $\pm 0.124\%$
30	0.6	10.911	10.997 $\pm 0.000685\%$	8.950 $\pm 0.0563\%$
45	0.355	4.486	4.521 $\pm 0.000933\%$	4.460 ± 0.0295
60	0.25	1.4876	1.499 $\pm 0.000883\%$	2.970 ± 0.0271
80	0.18	1.4066	1.418 $\pm 0.000496\%$	1.570 ± 0.01477
100	0.15	0.7895	0.796 $\pm 0.00623\%$	0.780 ± 0.0109
Total		99.224 ± 0.0161	100 $\pm 0.0002815\%$	

Tabla 14. Análisis granulométrico de la cáscara de naranja segunda corrida.

Mesh	Diámetro (mm)	Peso retenido (\pm 0.0001 g)	% retenido	% que pasa
20	0.85	70.300	70.850 $\pm 0.00967\%$	29.700 $\pm 0.301\%$
30	0.60	10.300	10.381 $\pm 0.00128\%$	19.400 $\pm 0.175\%$
45	0.355	10.220	10.300 $\pm 0.000369\%$	9.180 $\pm 0.142\%$
60	0.25	2.800	2.822 $\pm 0.000559\%$	6.380 $\pm 0.0833\%$
80	0.18	2.960	2.983 $\pm 0.000470\%$	3.420 $\pm 0.0361\%$
100	0.15	1.340	1.350 $\pm 0.000203\%$	2.0800 $\pm 0.0169\%$
Total		97.92 ± 0.00793	98.700 $\pm 0.0126\%$	

Tabla 15. Análisis granulométrico de la cáscara de naranja tercera corrida.

Mesh	Diámetro (mm)	Peso retenido (\pm 0.0001 g)	% retenido	% que pasa
20	0.841	76.100	76.695 \pm 0.767%	23.900 \pm 0.301%
30	0.595	10.100	10.179 \pm 0.102%	13.800 \pm 0.174%
45	0.354	2.900	2.923 \pm 0.0292%	10.900 \pm 0.142%
60	0.25	4.400	4.434 \pm 0.0443%	6.500 \pm 0.0833%
80	0.177	3.700	3.729 \pm 0.0372%	2.800 \pm 0.0361%
100	0.149	1.600	1.610 \pm 0.0161%	1.200 \pm 0.0169%
Total		98.800 \pm 0.00609g	100 0.0126%	

Tabla 16. Análisis granulométrico de la cáscara de naranja cuarta corrida.

Mesh	Diámetro (mm)	Peso retenido (\pm 0.0001g)	% retenido	% que pasa
20	0.841	148.369	77.127 \pm 0.0130%	44.00 \pm 0.722%
30	0.595	13.690	7.117 \pm 0.00117%	30.31 \pm 0.499%
45	0.354	11.120	5.781 \pm 0.000949%	19.19 \pm 0.317%
60	0.25	8.690	4.517 \pm 0.000742%	10.50 \pm 0.174%
80	0.177	5.600	2.911 \pm 0.000478%	4.90 \pm 0.0820%
100	0.149	4.900	2.547 \pm 0.000418%	0.00 \pm 0.000%
		192.369 \pm 0.00609g	100 \pm 0.0164%	

Tabla 17. Balance de masa del proceso de pirólisis.

No. de corrida	Peso cáscara de naranja inicial (\pm 0.0001 g)	Peso producto sólido (\pm 0.0001 g)	Peso producto líquido (\pm 0.0001 g)	Peso producto gaseoso (\pm 0.0001 g)
1	70.53	24.37	22.16	24.01
2	70.30	24.02	23.64	22.64
3	70.71	23.52	25.07	22.12
4	70.11	22.90	23.11	24.10
Promedio	70.41 \pm 0.000200 g	23.70 \pm 0.000200g	23.50 \pm 0.000201g	23.22 \pm 0.000204g

Tabla 18. Producción de bioaceite en relación con la temperatura en la primera corrida.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Producción de bioaceite (± 0.0001 g)
25	0	0
50	20	0
100	40	0
150	60	0
165	80	0
180	100	0
195	120	1.950
210	140	1.730
225	160	0.995
240	180	0.541
255	200	0.482
270	220	1.690
285	240	2.856
300	260	2.351
315	280	2.145
330	300	1.872
345	320	1.236
360	340	0.856
375	360	0.921
390	380	0.672
405	400	0.387
420	420	0.298
430	440	0.178

Tabla 19. Producción de bioaceite en relación con la temperatura en la segunda corrida.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Producción de bioaceite (± 0.0001 g)
25	0	0
50	20	0
100	40	0
150	60	0
165	80	0
180	100	0
195	120	1.870
210	140	1.790
225	160	0.999
240	180	0.565
255	200	0.493
270	220	1.796
285	240	2.972
300	260	2.543
315	280	2.970
330	300	1.369
345	320	2.157
360	340	1.697
375	360	0.921
390	380	0.632
405	400	0.387
420	420	0.298
430	440	0.178

Tabla 20. Producción de bioaceite en relación con la temperatura en la tercera corrida.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Producción de bioaceite (± 0.0001 g)
25	0	0
50	20	0
100	40	0
150	60	0
165	80	0
180	100	0
195	120	1.612
210	140	1.679
225	160	1.069
240	180	0.654
255	200	0.611
270	220	1.973
285	240	2.467
300	260	2.333
315	280	2.698
330	300	2.111
345	320	2.269
360	340	1.988
375	360	1.543
390	380	1.121
405	400	0.544
420	420	0.233
430	440	0.162

Tabla 21. Producción de bioaceite en relación con la temperatura en la cuarta corrida.

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Producción de bioaceite (± 0.0001 g)
25	0	0
50	20	0
100	40	0
150	60	0
165	80	0
180	100	0
195	120	1.436
210	140	1.598
225	160	1.001
240	180	0.456
255	200	0.555
270	220	1.369
285	240	2.361
300	260	2.159
315	280	2.232
330	300	2.555
345	320	2.636
360	340	1.689
375	360	1.311
390	380	0.981
405	400	0.411
420	420	0.233
430	440	0.126

Tabla 22. Datos iniciales de la primera corrida del análisis calorimétrico.

Peso del papel (± 0.0001 g)	0.292
Peso de char + papel (± 0.0001 g)	0.794
Peso carbón + papel + ácido (± 0.0001 g)	1.400
Peso de pastilla (± 0.0001 g)	1.108
Peso de char (± 0.0001 g)	0.502
Temperatura de agua ($^{\circ}\text{C}$)	16.60
Densidad del agua a 16.60 $^{\circ}\text{C}$ (kg/m^3)	998.928
Volumen de agua (L)	2.000
Peso de agua (± 0.01 g)	1997.856

Tabla 23. Datos iniciales de la segunda corrida del análisis calorimétrico.

Peso del papel (± 0.0001 g)	0.284
Peso de char + papel (± 0.0001 g)	0.489
Peso carbón + papel + ácido (± 0.0001 g)	1.285
Peso de pastilla (± 0.0001 g)	1.001
Peso de char (± 0.0001 g)	0.205
Temperatura de agua ($^{\circ}\text{C}$)	18.52
Densidad del agua a 18.52 $^{\circ}\text{C}$ (kg/m^3)	998.581
Volumen de agua (L)	2.000
Peso de agua (± 0.01 g)	1997.162

Tabla 24. Datos iniciales de la tercera corrida del análisis calorimétrico.

Peso del papel (± 0.0001 g)	0.296
Peso de char + papel (± 0.0001 g)	0.500
Peso carbón + papel + ácido (± 0.0001 g)	1.302
Peso de pastilla (± 0.0001 g)	1.006
Peso de char (± 0.0001 g)	0.204
Temperatura de agua ($^{\circ}\text{C}$)	18.20
Densidad del agua a 18.52 $^{\circ}\text{C}$ (kg/m^3)	998.642
Volumen de agua (L)	2.000
Peso de agua (± 0.01 g)	1997.284

Tabla 25. Poder calorífico de combustibles comunes.

Tipo de combustible	Poder calorífico (MJ/kg)
Hidrógeno	120-140
Metano	50-55
Metanol	22.7
Gasolina	44-46
Diesel	42-46
Gas natural	42-55
Carbón negro	25
Carbón bituminoso	17.4-23.9
Lignina	17.4
Carbón puro	32.6

Tabla 26. Poder calorífico de diferentes tipos de biomasa.

Tipo de biomasa	Poder calorífico (MJ/kg)
Cáscara de naranja	19.34
Semilla de naranja	15.86
Cáscara de maracuyá	18.04
Cáscara de mandarina	19.32
Cáscara de piña	18.48
Cáscara de coco	19.89
Semilla de limón	17.07
Cáscara de limón	17.96
Cáscara de sandía	17.78
Cáscara de durazno	18.84
Semilla de durazno	19.17

(Raveendran y Ganesh, 1996).

Figura 19. Identificación de componentes del bioaceite por medio de cromatografía de gases de la primera corrida

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	4.077	0.22	C:\Database\NIST05a.L			
			Heptane	3885	000142-82-5	96
			Heptane	3884	000142-82-5	95
			Heptane	3886	000142-82-5	90
2	4.609	1.09	C:\Database\NIST05a.L			
			Acetic acid, methyl ester	806	000079-20-9	91
			Acetic acid, methyl ester	805	000079-20-9	78
			2-Propanone, 1-hydroxy-	800	000116-09-6	9
3	5.127	3.29	C:\Database\NIST05a.L			
			Methyl Alcohol	29	000067-56-1	40
			Methyl Alcohol	30	000067-56-1	4
			Acetic acid, hydroxy-	893	000079-14-1	2
4	7.520	44.47	C:\Database\NIST05a.L			
			Ammonia	6	007664-41-7	2
			Water	7	007732-18-5	1
			Urea	292	000057-13-6	1
5	12.710	0.70	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Butanone, 3-hydroxy-	2002	000513-86-0	90
			Propane, 1-methoxy-2-methyl-	2095	000625-44-5	80
			2-Propanone, 1-methoxy-	2010	005878-19-3	78
6	13.037	5.74	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Propanone, 1-hydroxy-	799	000116-09-6	90
			2-Propanone, 1-hydroxy-	801	000116-09-6	83
			2-Propanone, 1-hydroxy-	800	000116-09-6	64
7	14.634	0.53	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Cyclopenten-1-one	1151	000930-30-3	94
			2-Cyclopenten-1-one	1152	000930-30-3	91
			1H-Pyrazole, 3-methyl-	1123	001453-58-3	52
8	14.925	0.28	C:\Database\NIST05a.L			
			1-Hydroxy-2-butanone	1999	005077-67-8	83
			1-Hydroxy-2-butanone	1996	005077-67-8	80
			Diazene, bis(1,1-dimethylethyl)-	19172	000927-83-3	38
9	16.431	24.02	C:\Database\NIST05a.L			
			Acetic acid	258	000064-19-7	94
			Acetic acid	256	000064-19-7	91
			Acetic acid	255	000064-19-7	91
10	17.040	2.24	C:\Database\NIST05a.L			
			Furfural	2674	000098-01-1	95
			Furfural	2677	000098-01-1	95
			Furfural	2676	000098-01-1	94
11	17.818	1.52	C:\Database\NIST05a.L			
			Formic acid	98	000064-18-6	83
			Formic acid	100	000064-18-6	50
			Nitric acid, propyl ester	4785	000627-13-4	9
12	18.196	0.33	C:\Database\NIST05a.L			
			Ethanone, 1-(2-furanyl)-	5617	001192-62-7	91

ACEITES ESE...WAX SCAN 2.M Fri Sep 09 10:58:45 2022

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			Ethanone, 1-(2-furanyl)-	5616	001192-62-7	91
			Ethanone, 1-(2-furanyl)-	5614	001192-62-7	91
13	18.764	2.09	C:\Database\NIST05a.L			
			Propanoic acid	793	000079-09-4	95
			Propanoic acid	795	000079-09-4	87
			Propanoic acid	794	000079-09-4	70
14	19.883	1.12	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5620	000620-02-0	95
			2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5621	000620-02-0	95
			2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5619	000620-02-0	94
15	20.302	0.46	C:\Database\NIST05a.L			
			Pyridine, 3-methoxy-	5418	007295-76-3	53
			Pyridine, 4-methoxy-	5419	000620-08-6	10
			2-Amino-4-methylpyrimidine	5397	000108-52-1	10
16	20.970	0.62	C:\Database\NIST05a.L			
			Butanoic acid	1983	000107-92-6	53
			Butanoic acid	1980	000107-92-6	50
			Hydrazine, 1,1-dimethyl-	274	000057-14-7	47
17	21.339	1.20	C:\Database\NIST05a.L			
			Butyrolactone	1626	000096-48-0	97
			Butyrolactone	1625	000096-48-0	97
			Butyrolactone	1620	000096-48-0	91
18	21.725	0.68	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Furanmethanol	3020	000098-00-0	95
			2-Furanmethanol	3015	000098-00-0	94
			3-Furanmethanol	3019	004412-91-3	93
19	24.841	0.46	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Butenoic acid, 3-methyl-	3607	000541-47-9	95
			2-Butenoic acid, 3-methyl-	3610	000541-47-9	93
			Butanoic acid, 3-bromo-3-methyl-	43309	005798-88-9	90
20	25.119	0.50	C:\Database\NIST05a.L			
			3-Methyl-3-butenic acid	3599	001617-31-8	95
			2-Pentenoic acid	3581	000626-98-2	70
			2-Pentenoic acid	3589	000626-98-2	64
21	25.755	0.79	C:\Database\NIST05a.L			
			1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	6225	000765-70-8	95
			2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	6245	000080-71-7	95
			2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	6247	000080-71-7	95
22	26.351	0.44	C:\Database\NIST05a.L			
			Phenol, 2-methoxy-	10080	000090-05-1	94
			Phenol, 2-methoxy-	10077	000090-05-1	93
			Mequinol	10073	000150-76-5	93
23	28.694	0.99	C:\Database\NIST05a.L			
			Maltol	10748	000118-71-8	94

CEITES ESE...WAX SCAN 2.M Fri Sep 09 10:58:45 2022

%#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			Maltol	10747	000118-71-8	87
			Maltol	10745	000118-71-8	87
24	29.231	1.46	C:\Database\NIST05a.L			
			Phenol	2529	000108-95-2	95
			Phenol	2533	000108-95-2	95
			Phenol	2532	000108-95-2	95
25	31.227	0.78	C:\Database\NIST05a.L			
			Pentanal	1677	000110-62-3	50
			1,3-Propanediamine, N-methyl- 2-Propanamine	1947	006291-84-5	50
				244	000075-31-0	49
26	32.565	1.41	C:\Database\NIST05a.L			
			Sulfurous acid, octyl 2-pentyl ester	101071	1000309-15-7	53
			Butanoic acid, anhydride	28728	000106-31-0	53
			2-Tetrahydrofurfuryl isothiocyanate	19492	036810-87-4	50
27	37.109	0.77	C:\Database\NIST05a.L			
			Benzenecarboxylic acid	9581	000065-85-0	96
			Benzenecarboxylic acid	9580	000065-85-0	93
			1,2,4-Triazine-3,5(2H,4H)-dione, 6 -benzoylthio-	90995	024168-34-1	62
28	38.328	1.80	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	10777	000067-47-0	93
			2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	10778	000067-47-0	86
			Thiophene, 2-propyl-	10869	001551-27-5	53

Figura 20. Cromatograma del bioaceite de la primera corrida.

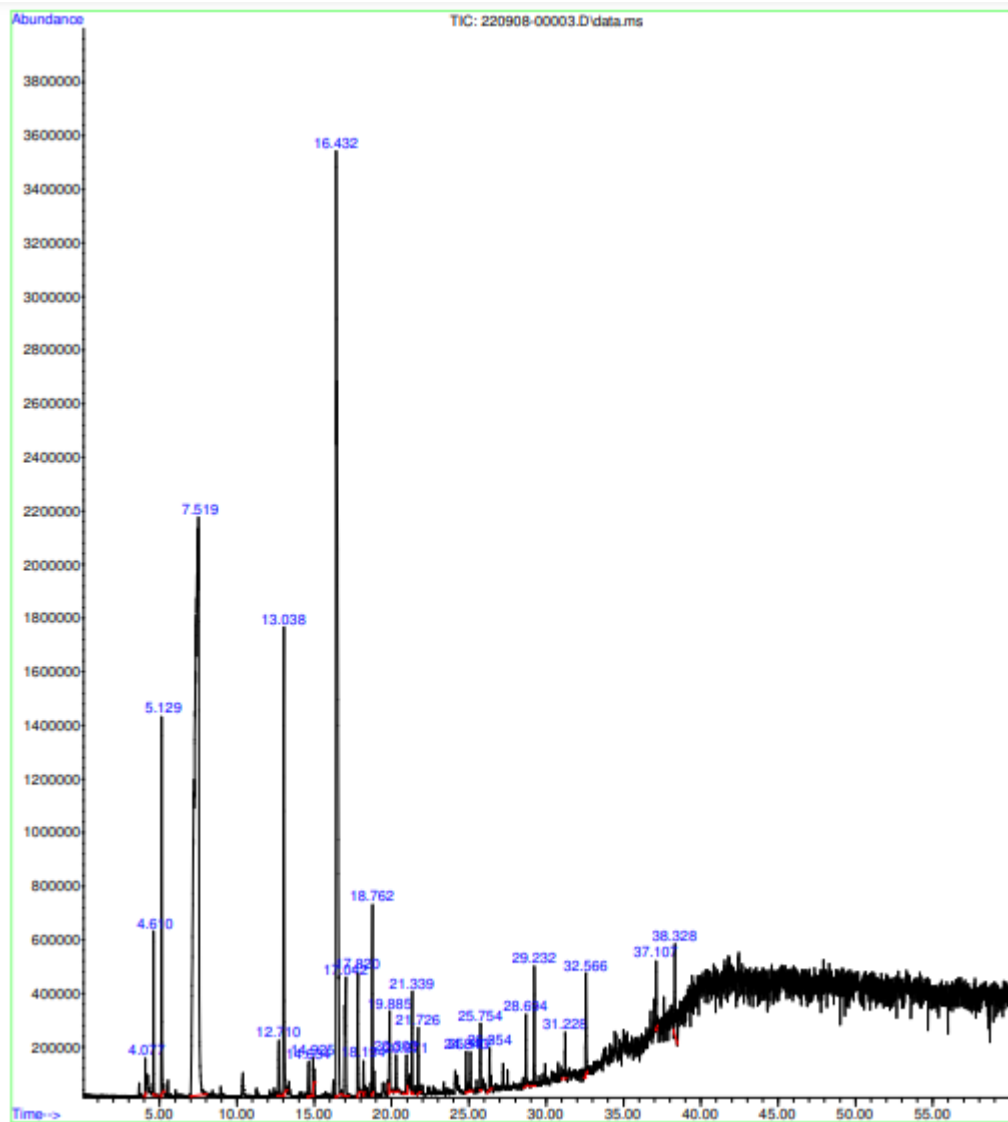


Figura 21. Identificación de componentes del bioaceite por medio de cromatografía de gases de la segunda corrida

PK#	RT	Area#	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	3.672	0.39	C:\Database\NIST05a.L			
			Carbon dioxide	80	000124-38-9	4
			2-Pentanamine	1871	000625-30-9	4
			2-Propanamine, 1-methoxy-	2162	037143-54-7	4
2	4.077	1.71	C:\Database\NIST05a.L			
			Trimethylamine	248	000075-50-3	72
			Trimethylamine	247	000075-50-3	64
			2-Propanamine, 2-methyl-	749	000075-64-9	40
3	4.614	0.44	C:\Database\NIST05a.L			
			Acetic acid, methyl ester	806	000079-20-9	87
			Acetic acid, methyl ester	805	000079-20-9	59
			Butanoic acid, methyl ester	4200	000623-42-7	28
4	5.132	1.24	C:\Database\NIST05a.L			
			Methyl Alcohol	29	000067-56-1	40
			Acetic acid, hydroxy-	893	000079-14-1	4
			Acetic acid, hydroxy-	892	000079-14-1	4
5	7.402	44.79	C:\Database\NIST05a.L			
			Ammonia	6	007664-41-7	2
			Water	7	007732-18-5	1
6	10.363	0.59	C:\Database\NIST05a.L			
			Pyridine	1015	000110-86-1	94
			Pyridine	1017	000110-86-1	94
			Pyridine	1016	000110-86-1	94
7	12.701	0.81	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Butanone, 3-hydroxy-	2002	000513-86-0	90
			2-Butanone, 3-hydroxy-	2006	000513-86-0	78
			2-Propanone, 1-methoxy-	2010	005878-19-3	78
8	13.024	5.27	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Propanone, 1-hydroxy-	799	000116-09-6	83
			2-Propanone, 1-hydroxy-	800	000116-09-6	83
			2-Propanone, 1-hydroxy-	801	000116-09-6	83
9	14.925	0.32	C:\Database\NIST05a.L			
			1-Hydroxy-2-butanone	1999	005077-67-8	90
			1-Hydroxy-2-butanone	1996	005077-67-8	90
			Diazene, bis(1,1-dimethylethyl)-	19172	000927-83-3	47
10	16.417	32.56	C:\Database\NIST05a.L			
			Acetic acid	258	000064-19-7	94
			Acetic acid	256	000064-19-7	91
			Acetic acid	254	000064-19-7	91
11	16.986	1.91	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	7816	000592-20-1	72
			1,2-Ethanediol, diacetate	20992	000111-55-7	72
			2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	7815	000592-20-1	64
12	17.814	2.28	C:\Database\NIST05a.L			
			Formic acid	99	000064-18-6	83
			Formic acid	98	000064-18-6	83

ACEITES ESE...WAX SCAN 2.M Fri Sep 09 11:00:49 2022

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			Formic acid	100	000064-18-6	83
13	18.764	2.45	C:\Database\NIST05a.L			
			Propanoic acid	793	000079-09-4	95
			Propanoic acid	794	000079-09-4	91
			Propanoic acid	795	000079-09-4	80
14	19.883	0.76	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5619	000620-02-0	94
			2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5621	000620-02-0	93
			2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5620	000620-02-0	93
15	20.302	0.53	C:\Database\NIST05a.L			
			Pyridine, 3-methoxy-	5418	007295-76-3	87
			2-Amino-4-methylpyrimidine	5397	000108-52-1	18
			Pyridine, 4-methoxy-	5419	000620-08-6	12
16	21.339	1.48	C:\Database\NIST05a.L			
			Butyrolactone	1626	000096-48-0	97
			Butyrolactone	1625	000096-48-0	97
			Butyrolactone	1620	000096-48-0	94
17	24.841	0.47	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Butenoic acid, 3-methyl-	3607	000541-47-9	97
			2-Butenoic acid, 3-methyl-	3610	000541-47-9	93
			Butanoic acid, 3-bromo-3-methyl-	43309	005798-88-9	83
18	25.119	0.53	C:\Database\NIST05a.L			
			3-Methyl-3-butenic acid	3599	001617-31-8	95
			2-Pentenoic acid	3581	000626-98-2	70
			2-Methylcyclopropanecarboxylic aci	3659	029555-02-0	59
19	29.231	0.88	C:\Database\NIST05a.L			
			Phenol	2533	000108-95-2	95
			Phenol	2532	000108-95-2	95
			Phenol	2529	000108-95-2	94
20	32.579	0.60	C:\Database\NIST05a.L			
			Furan, tetrahydro-2-(methoxymethyl	7978	019354-27-9	52
)-			
			Propanoic acid, 2-methyl-, 2-ethyl	115957	074367-30-9	47
			-1-propyl-1,3-propanediyl ester			
			2,2,4-Trimethyl-1,3-pentanediol di	115950	006846-50-0	47
			isobutyrate			

Figura 22. Cromatograma del bioaceite de la primera corrida.

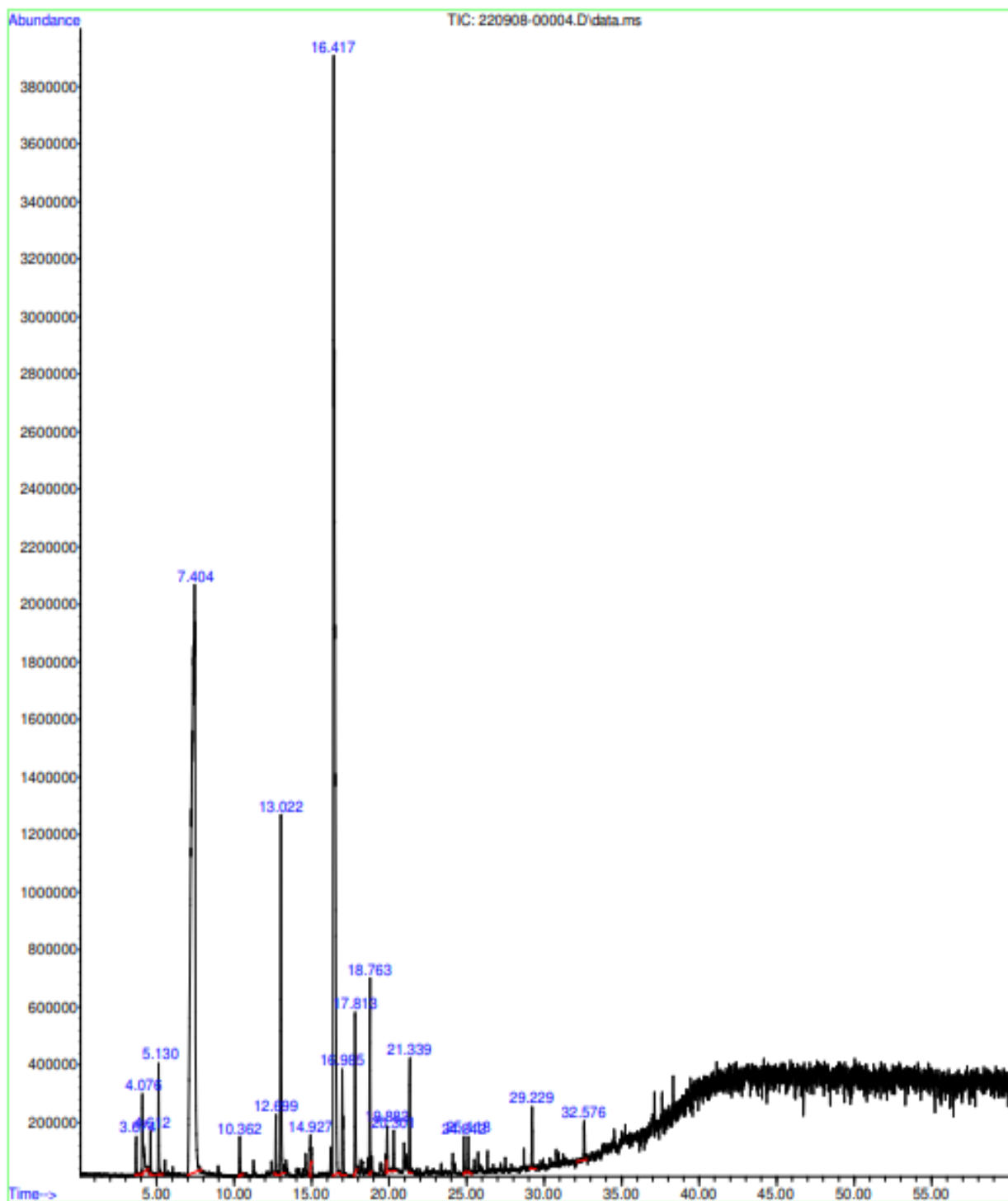


Figura 23. Identificación de componentes del bioaceite por medio de cromatografía de gases de la tercera corrida

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	4.550	0.52	C:\Database\NIST05a.L			
			Acetone	208	000067-64-1	80
			Acetone	211	000067-64-1	72
			Acetone	210	000067-64-1	72
2	4.609	2.04	C:\Database\NIST05a.L			
			Acetic acid, methyl ester	806	000079-20-9	91
			Acetic acid, methyl ester	805	000079-20-9	78
			2-Propanone, 1-hydroxy-	800	000116-09-6	9
3	5.128	6.72	C:\Database\NIST05a.L			
			Methyl Alcohol	29	000067-56-1	40
			Methyl Alcohol	31	000067-56-1	4
			Methyl Alcohol	30	000067-56-1	4
4	7.402	41.77	C:\Database\NIST05a.L			
			Ammonia	6	007664-41-7	2
			Water	7	007732-18-5	1
5	12.692	0.90	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Butanone, 3-hydroxy-	2006	000513-86-0	80
			2-Butanone, 3-hydroxy-	2002	000513-86-0	78
			(S)-(+)-1,2-Propanediol	928	004254-15-3	45
6	13.010	4.94	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Propanone, 1-hydroxy-	800	000116-09-6	90
			2-Propanone, 1-hydroxy-	799	000116-09-6	90
			2-Propanone, 1-hydroxy-	801	000116-09-6	83
7	16.458	21.88	C:\Database\NIST05a.L			
			Acetic acid	258	000064-19-7	94
			Acetic acid	256	000064-19-7	91
			Acetic acid	254	000064-19-7	91
8	16.986	0.69	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	7816	000592-20-1	72
			2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	7815	000592-20-1	64
			1,2-Ethanediol, diacetate	20991	000111-55-7	50
9	17.040	1.80	C:\Database\NIST05a.L			
			Furfural	2674	000098-01-1	96
			Furfural	2677	000098-01-1	95
			Furfural	2676	000098-01-1	95
10	17.823	0.92	C:\Database\NIST05a.L			
			Formic acid	99	000064-18-6	90
			Formic acid	98	000064-18-6	83
			Formic acid	100	000064-18-6	50
11	18.191	0.35	C:\Database\NIST05a.L			
			Ethanone, 1-(2-furanyl)-	5617	001192-62-7	90
			Ethanone, 1-(2-furanyl)-	5614	001192-62-7	90
			Ethanone, 1-(2-furanyl)-	5616	001192-62-7	90
12	18.764	1.89	C:\Database\NIST05a.L			
			Propanoic acid	793	000079-09-4	95
			Propanoic acid	795	000079-09-4	91

\ACEITES ESE...WAX SCAN 2.M Fri Sep 09 11:01:42 2022

%k#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			Propanoic acid	794	000079-09-4	62
13	19.883	1.12	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5619	000620-02-0	94
			2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5620	000620-02-0	93
			2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5621	000620-02-0	93
14	20.297	0.40	C:\Database\NIST05a.L			
			Pyridine, 3-methoxy-	5418	007295-76-3	87
			Pyridine, 4-methoxy-	5419	000620-08-6	22
			Pyridine, 3-methyl-, 1-oxide	5441	001003-73-2	18
15	20.970	0.66	C:\Database\NIST05a.L			
			Hexanoic acid	7851	000142-62-1	59
			Butanoic acid	1983	000107-92-6	59
			Butanoic acid	1980	000107-92-6	52
16	21.334	1.16	C:\Database\NIST05a.L			
			Butyrolactone	1626	000096-48-0	97
			Butyrolactone	1625	000096-48-0	97
			Butyrolactone	1620	000096-48-0	94
17	21.726	1.06	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Furanmethanol	3020	000098-00-0	95
			2-Furanmethanol	3015	000098-00-0	94
			3-Furanmethanol	3019	004412-91-3	81
18	24.837	0.42	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Butenoic acid, 3-methyl-	3607	000541-47-9	93
			2-Butenoic acid, 3-methyl-	3610	000541-47-9	93
			Butanoic acid, 3-bromo-3-methyl-	43309	005798-88-9	91
19	25.756	0.89	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	6247	000080-71-7	95
			2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	6245	000080-71-7	95
			1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	6229	000765-70-8	91
20	26.351	0.45	C:\Database\NIST05a.L			
			Phenol, 2-methoxy-	10080	000090-05-1	94
			Mequinol	10073	000150-76-5	93
			Phenol, 2-methoxy-	10079	000090-05-1	90
21	28.689	1.02	C:\Database\NIST05a.L			
			Maltol	10748	000118-71-8	90
			Maltol	10747	000118-71-8	87
			Maltol	10746	000118-71-8	87
22	29.226	1.94	C:\Database\NIST05a.L			
			Phenol	2529	000108-95-2	95
			Phenol	2533	000108-95-2	95
			Phenol	2532	000108-95-2	95
23	31.228	1.01	C:\Database\NIST05a.L			
			1,3-Propanediamine, N-methyl-	1947	006291-84-5	59
			Cyclobutanol	639	002919-23-5	59

#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			2-Propanamine	245	000075-31-0	58
24	32.560	2.40	C:\Database\NIST05a.L			
			Furan, tetrahydro-2-(methoxymethyl)-	7978	019354-27-9	59
			Pentane, 3-bromo-	23095	001809-10-5	53
			Butanoic acid, 2-propenyl ester	11876	002051-78-7	53
25	34.516	0.57	C:\Database\NIST05a.L			
			Cyclododecyl methyl ether	55897	002986-54-1	38
			1,2-Cyclohexanediol, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	36250	001946-00-5	27
			1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane	100941	017455-13-9	22
26	37.104	1.00	C:\Database\NIST05a.L			
			Benzenecarboxylic acid	9581	000065-85-0	96
			Benzenecarboxylic acid	9580	000065-85-0	93
			Benzenecarboxylic acid	9579	000065-85-0	58
27	38.319	1.51	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	10777	000067-47-0	96
			2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl)-	10778	000067-47-0	78
			Thiophene, 2-propyl-	10870	001551-27-5	58

Figura 24. Cromatograma del bioaceite de la tercera corrida.

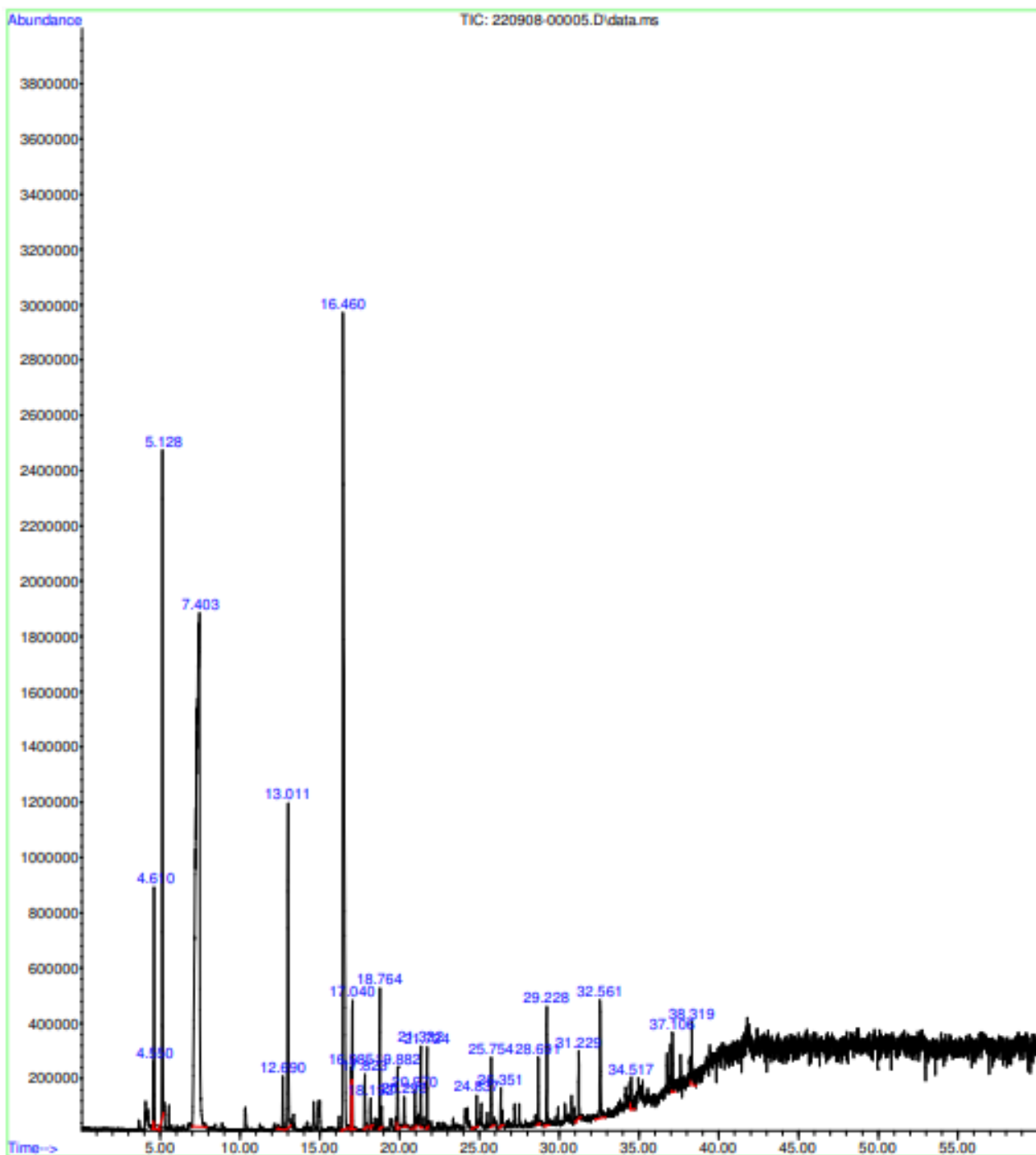


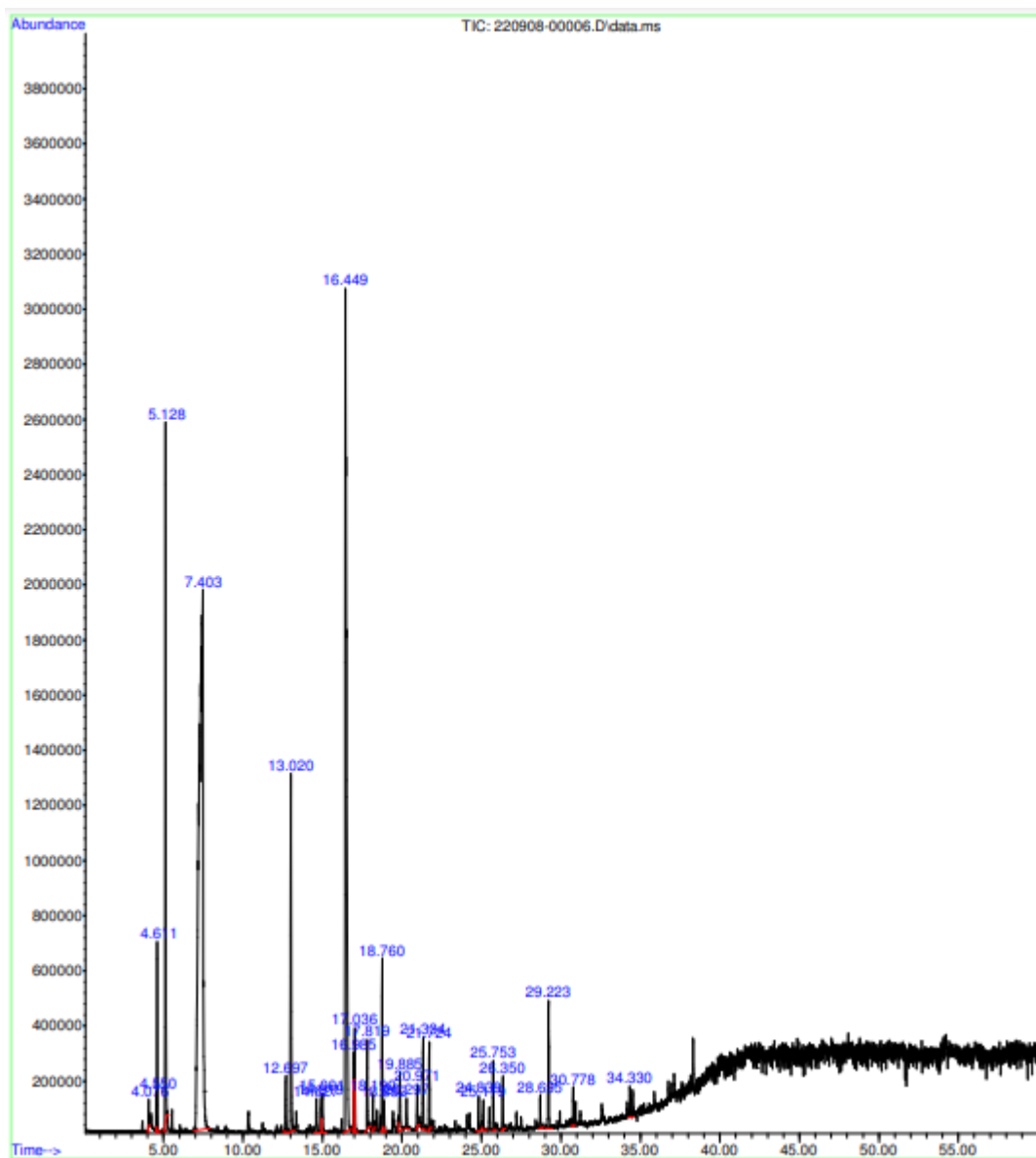
Figura 25. Identificación de componentes del bioaceite por medio de cromatografía de gases de la cuarta corrida

%#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	4.077	0.17	C:\Database\NIST05a.L Heptane Heptane Heptane	3885 3886 3884	000142-82-5	96 95 91
2	4.550	0.28	C:\Database\NIST05a.L Acetone Acetone Manganese(II) acetate	208 209 38574	000067-64-1	80 72 72
3	4.609	1.42	C:\Database\NIST05a.L Acetic acid, methyl ester Acetic acid, methyl ester 2-Propanone, 1-hydroxy-	806 805 800	000079-20-9	91 78 9
4	5.127	7.38	C:\Database\NIST05a.L Methyl Alcohol Methyl Alcohol Methyl Alcohol	31 29 30	000067-56-1	4 4 2
5	7.402	43.23	C:\Database\NIST05a.L Ammonia Water	6 7	007664-41-7	2 1
6	12.696	0.83	C:\Database\NIST05a.L 2-Butanone, 3-hydroxy- 2-Butanone, 3-hydroxy- 2-Propanone, 1-methoxy-	2006 2002 2010	000513-86-0	80 78 56
7	13.019	5.05	C:\Database\NIST05a.L 2-Propanone, 1-hydroxy- 2-Propanone, 1-hydroxy- 2-Propanone, 1-hydroxy-	799 801 800	000116-09-6	90 86 83
8	14.625	0.64	C:\Database\NIST05a.L 2-Cyclopenten-1-one 2-Cyclopenten-1-one 1H-Pyrazole, 3-methyl-	1152 1151 1123	000930-30-3	91 91 58
9	14.921	0.44	C:\Database\NIST05a.L 1-Hydroxy-2-butanone 1-Hydroxy-2-butanone Methyl propionate	1996 1999 1988	005077-67-8	90 90 42
10	15.002	0.69	C:\Database\NIST05a.L Acetic acid, hydroxy-, methyl este Acetic acid, hydroxy-, methyl este 1,2-Ethanediol	2227 2226 316	000096-35-5	35 25 22
11	16.449	23.32	C:\Database\NIST05a.L Acetic acid Acetic acid Acetic acid	258 255 256	000064-19-7	94 91 91
12	16.986	0.84	C:\Database\NIST05a.L 2-Propanone, 1-(acetyloxy)- 2-Propanone, 1-(acetyloxy)-	7816 7815	000592-20-1	72 64

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
			1,2-Ethanediol, diacetate	20992	000111-55-7	64
13	17.036	1.35	C:\Database\NIST05a.L			
			Furfural	2677	000098-01-1	95
			Furfural	2676	000098-01-1	95
			Furfural	2674	000098-01-1	94
14	17.818	1.26	C:\Database\NIST05a.L			
			Formic acid	98	000064-18-6	83
			Formic acid	100	000064-18-6	50
			Nitric acid, propyl ester	4785	000627-13-4	9
15	18.191	0.41	C:\Database\NIST05a.L			
			Ethanone, 1-(2-furanyl)-	5617	001192-62-7	91
			Ethanone, 1-(2-furanyl)-	5615	001192-62-7	91
			Ethanone, 1-(2-furanyl)-	5614	001192-62-7	91
16	18.760	2.18	C:\Database\NIST05a.L			
			Propanoic acid	793	000079-09-4	97
			Propanoic acid	795	000079-09-4	87
			Propanoic acid	794	000079-09-4	83
17	18.882	0.41	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	2762	002758-18-1	95
			2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	2759	002758-18-1	94
			Furan, 2,4-dimethyl-	2738	003710-43-8	72
18	19.883	0.99	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5619	000620-02-0	94
			2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5620	000620-02-0	93
			2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	5621	000620-02-0	93
19	20.297	0.41	C:\Database\NIST05a.L			
			Pyridine, 3-methoxy-	5418	007295-76-3	90
			Pyridine, 3-methyl-, 1-oxide	5441	001003-73-2	18
			2-Amino-4-methylpyrimidine	5397	000108-52-1	18
20	20.970	0.54	C:\Database\NIST05a.L			
			Butanoic acid	1983	000107-92-6	62
			Butanoic acid	1980	000107-92-6	58
			Hexanoic acid	7851	000142-62-1	53
21	21.334	1.23	C:\Database\NIST05a.L			
			Butyrolactone	1626	000096-48-0	97
			Butyrolactone	1625	000096-48-0	97
			Butyrolactone	1620	000096-48-0	91
22	21.725	1.05	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Furanmethanol	3020	000098-00-0	95
			2-Furanmethanol	3015	000098-00-0	94
			2-Furanmethanol	3018	000098-00-0	86
23	24.837	0.44	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Butenoic acid, 3-methyl-	3607	000541-47-9	94
			2-Butenoic acid, 3-methyl-	3610	000541-47-9	94
			Butanoic acid, 3-bromo-3-methyl-	43309	005798-88-9	91

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
24	25.119	0.46	C:\Database\NIST05a.L			
			3-Methyl-3-butenoic acid	3599	001617-31-8	95
			2-Pentenoic acid	3581	000626-98-2	68
			2-Butenoic acid, 3-methyl-	3607	000541-47-9	59
25	25.755	0.83	C:\Database\NIST05a.L			
			2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	6245	000080-71-7	95
			1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	6229	000765-70-8	94
			1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	6231	000765-70-8	94
26	26.351	0.62	C:\Database\NIST05a.L			
			Phenol, 2-methoxy-	10080	000090-05-1	94
			Phenol, 2-methoxy-	10081	000090-05-1	93
			Phenol, 2-methoxy-	10077	000090-05-1	93
27	28.694	0.48	C:\Database\NIST05a.L			
			Maltol	10746	000118-71-8	92
			Maltol	10747	000118-71-8	81
			Maltol	10748	000118-71-8	81
28	29.222	2.03	C:\Database\NIST05a.L			
			Phenol	2529	000108-95-2	95
			Phenol	2533	000108-95-2	95
			Phenol	2532	000108-95-2	95
29	30.777	0.53	C:\Database\NIST05a.L			
			Phenol, 4-methyl-	5230	000106-44-5	94
			Phenol, 3-methyl-	5227	000108-39-4	92
			Phenol, 4-methyl-	5229	000106-44-5	87
30	34.330	0.49	C:\Database\NIST05a.L			
			Phenol, 2,6-dimethoxy-	26275	000091-10-1	93
			Phenol, 2,6-dimethoxy-	26272	000091-10-1	64
			3-Amino-2,6-dimethoxypyridine	26163	028020-37-3	60

Figura 26. Cromatograma del bioaceite cuarta corrida.



C. Cálculos

Ecuación 5. Cálculo de tamaño de muestra.

$$n = \frac{Z_a^2 * p * q}{d^2}$$
$$n = \frac{(2.58)^2 * 95\% * 5\%}{(30\%)^2} = 3.513$$

Ecuación 6. Balance de masa del molino de discos.

$$\begin{aligned} & \text{Peso de alimentación al molino} \\ & = \text{Peso de producto molido} + \text{pérdidas dentro del molino} \end{aligned}$$

Ejemplo:

$$\text{Pérdidas dentro del molino} = 4179.23 \text{ g} - 4166.87 \text{ g} = 12.36 \text{ g}$$

Ecuación 7. Eficiencia de recuperación del molino de discos.

$$\text{Eficiencia de recuperación (\%)} = \frac{\text{Peso de de producto}}{\text{Peso de alimentación al molino}} * 100$$

Ejemplo:

$$\text{Eficiencia de recuperación (\%)} = \frac{4166.87 \text{ g}}{4179.23 \text{ g}} * 100 = 99.70\%$$

Ecuación 8. Rendimiento másico de productos de la pirólisis de cáscara de naranja.

$$\text{Rendimiento másico} \left(\% \frac{m}{m} \right) = \frac{\text{Peso del producto}}{\text{Peso de cáscara de naranja alimentada al reactor}} * 100$$

Ejemplo:

$$\% \frac{m}{m} = \frac{23.70 \text{ g}}{70.41 \text{ g}} * 100 = 33.60\% \text{ m/m}$$

** Se realizó el mismo procedimiento para encontrar el rendimiento másico en la producción de bioaceite y de char en las cuatro corridas de pirólisis.

Ecuación 9. Aumento de temperatura durante la combustión de la pastillas de char.

$$\Delta T = (T_f - T_i) - \left(\frac{dT}{dt} \right)_i (t_a - t_i) - \left(\frac{dT}{dt} \right)_f (t_f - t_a)$$

Donde:

Tf = Temperatura final del agua.

Ti = Temperatura inicial del agua

ti = Tiempo inicial

td = Tiempo en el 63% de la curva de T vs t.

tf = Tiempo final

(dT/dt) i = Pendiente inicial de la curva de T vs. t.

(dT/dt) f = Pendiente final de la curva de T vs. t.

Ejemplo:

$$\Delta T = (21.5\text{ }^{\circ}\text{C} - 18.7\text{ }^{\circ}\text{C}) - (0.0002850)(727.7\text{ s} - 369\text{ s}) - (0.0001635)(786\text{ s} - 727.65\text{ s}) \\ = 2.912\text{ }^{\circ}\text{C}$$

** Se realizó este mismo cálculo para las pastillas del char de las cuatro corridas.

Ecuación 10. Poder calorífico.

$$HCV = \text{Poder calorífico superior} = \frac{(W + w) \Delta T}{m}$$

Donde:

W = Peso del agua contenida en la bomba calorimétrica.

w = Agua equivalente a la bomba calorimétrica y agitador.

ΔT = Aumento de temperatura durante la combustión.

m = Peso de la pastilla de char.

Ejemplo:

$$HCV = \frac{(1997.86\text{ g} + 500\text{ g})(2.911\text{ }^{\circ}\text{C})}{1.108\text{ g}} = 6564.23\text{ cal/g}$$

Ecuación 11. Promedio.

$$\text{Promedio} = \frac{\sum_{i=0}^N X_i}{N}$$

Ejemplo:

$$\text{Promedio de producción de bioaceite} = \frac{23.64 \text{ g} + 25.07 \text{ g} + 23.11 \text{ g} + 22.16 \text{ g}}{4} = 23.50 \text{ g}$$

** Este mismo cálculo se realizó para los demás pesos, rendimientos, análisis granulométrico, humedad, poder calorífico del char y bioaceite.

Ecuación 12. Desviación estándar.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_1^N (x_i - \bar{x})^2}{N}}$$

Ejemplo:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(22.16 - 23.50)^2 + (23.64 - 23.50)^2 + (25.07 - 23.50)^2 + (23.11 - 23.50)^2}{4}} = 1.053$$

**Se realizó este mismo cálculo para el peso, rendimiento y poder calorífico del char y bioaceite.

Ecuación 13. Incertidumbre de suma y restas.

$$\delta(q) = \sqrt{[\delta(x)]^2 + [\delta(y)]^2 + \dots}$$

Ejemplo:

$$\begin{aligned} \delta(q) &= \sqrt{[(76.13)(0.0088)]^2 + [(76.13)(0.0088)]^2 + [(10.86)(0.0011)]^2 + [(5.54)(0.0069)]^2 + [(2.83)(0.0043)]^2} \\ &= 0.6700 \end{aligned}$$

**Se realizó este mismo cálculo para todas las sumas y restas.

Ecuación 14. Incertidumbre de multiplicaciones y divisiones.

$$S_y = y * \sqrt{\left(\frac{Sa}{a}\right)^2 + \left(\frac{Sb}{b}\right)^2 + \dots + \left(\frac{Sn}{n}\right)^2}$$

Ejemplo:

$$s_y = 70.41 * \sqrt{\left(\frac{0.0001}{70.53}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{70.3}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{70.71}\right)^2 + \left(\frac{0.0001}{70.11}\right)^2} = 0.000211$$

D. Datos calculados

Figura 27. Curva granulométrica de la cáscara de naranja primera corrida.

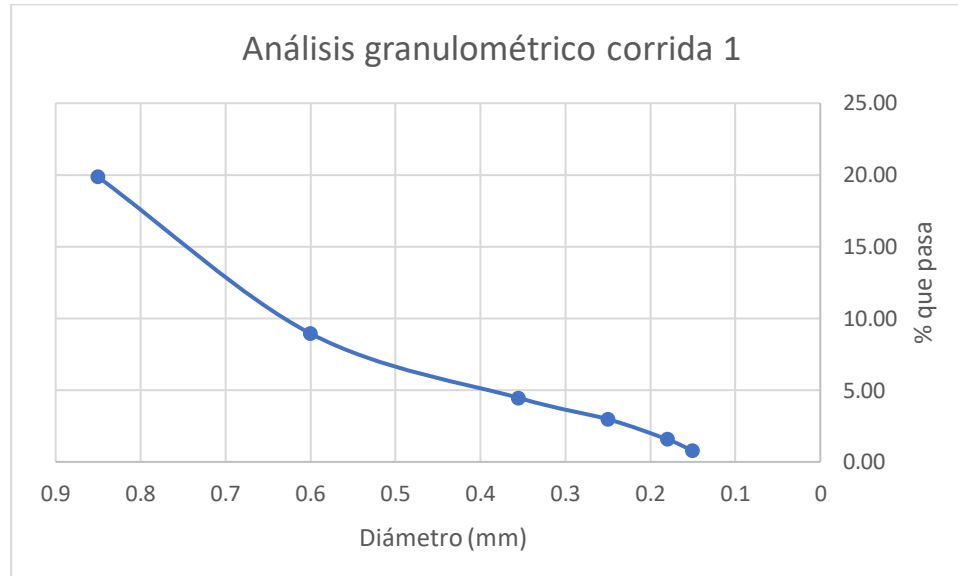


Figura 28. Curva granulométrica de la cáscara de naranja segunda corrida.

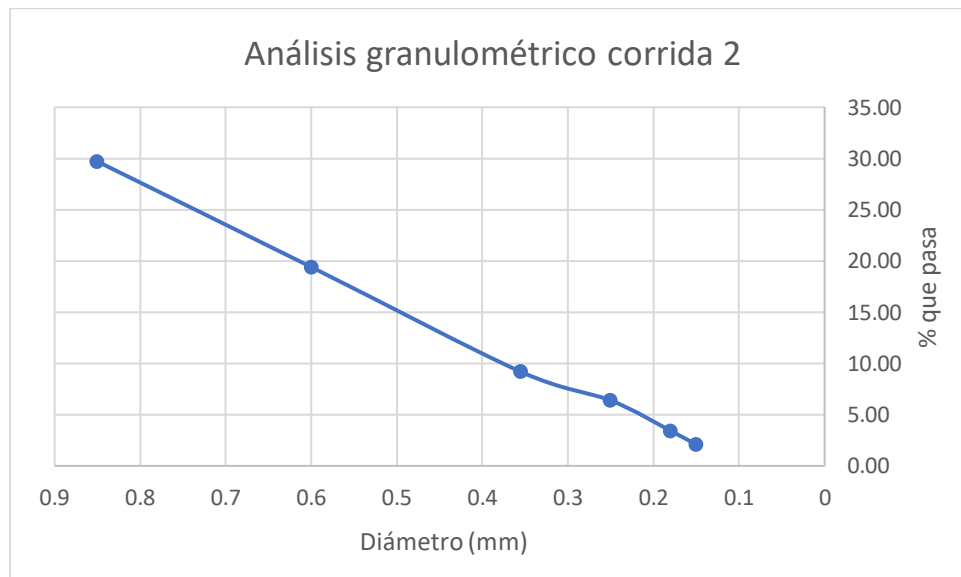


Figura 29. Curva granulométrica de la cáscara de naranja tercera corrida.

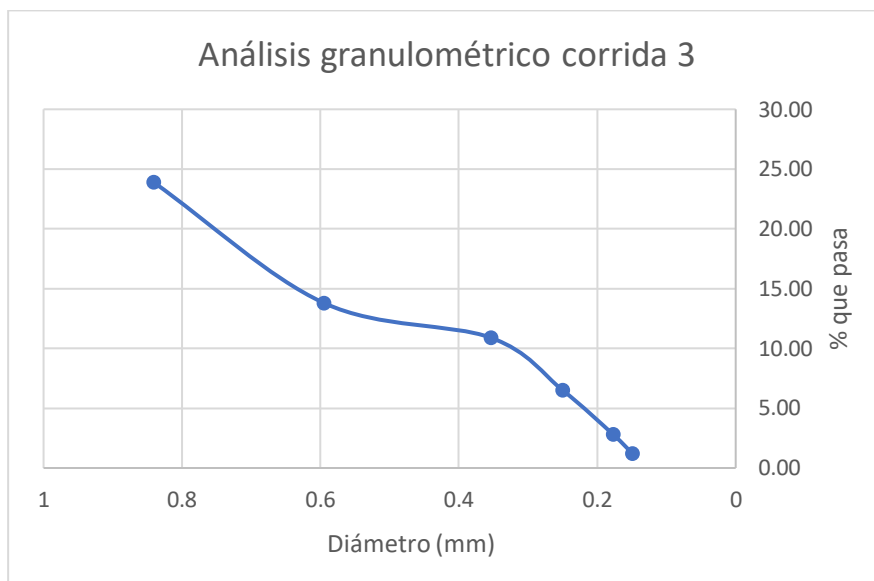


Figura 30. Curva granulométrica de la cáscara de naranja cuarta corrida.

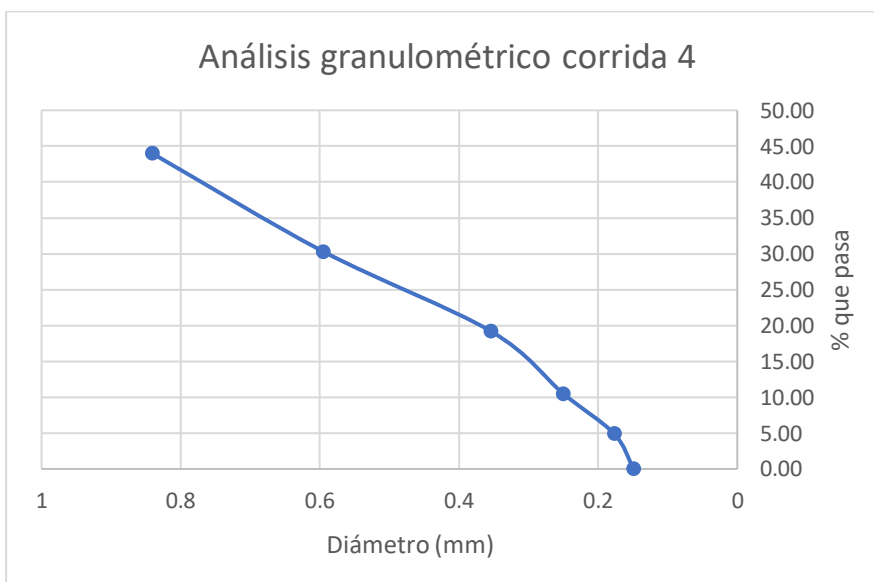


Tabla 27. Rendimiento másico en la producción de producto líquido, sólido y gaseoso.

No. de corrida	Rendimiento producto sólido (% m/m)	Rendimiento producto líquido (% m/m)	Rendimiento producto gaseoso (% m/m)
1	34.55 ±0.00015%	31.41 ±0.00016%	34.04 ±0.00015%
2	34.17 ±0.00015%	33.63 ±0.00015%	32.20 ±0.00016%
3	33.26 ±0.00014%	35.45 ±0.00014%	31.28 ±0.00016%
4	32.66 ±0.00015%	31.54 ±0.00015%	34.37 ±0.00014%
Promedio	33.66 ±0.00029%	33.00 ±0.00031%	32.97 ±0.00030%

Tabla 28. Costo de producción de productos de pirólisis.

	Costo (Q)
Costo de naranja	1.72
Transporte	31.4
Consumo energético del molino de discos	0.00467
Consumo energético de mufla durante pirólisis	28.1
Consumo energético de bomba de pecera	0.0204
Total	61.3

Tabla 29. Consumo energético de los equipos utilizados durante todos los procesos.

Equipo	Consumo energético (kWh)
Molino de discos	0.120
Mufla	20.2
Bomba de pecera	0.0147

Figura 31. Temperatura vs. tiempo de la primera corrida del análisis calorimétrico.

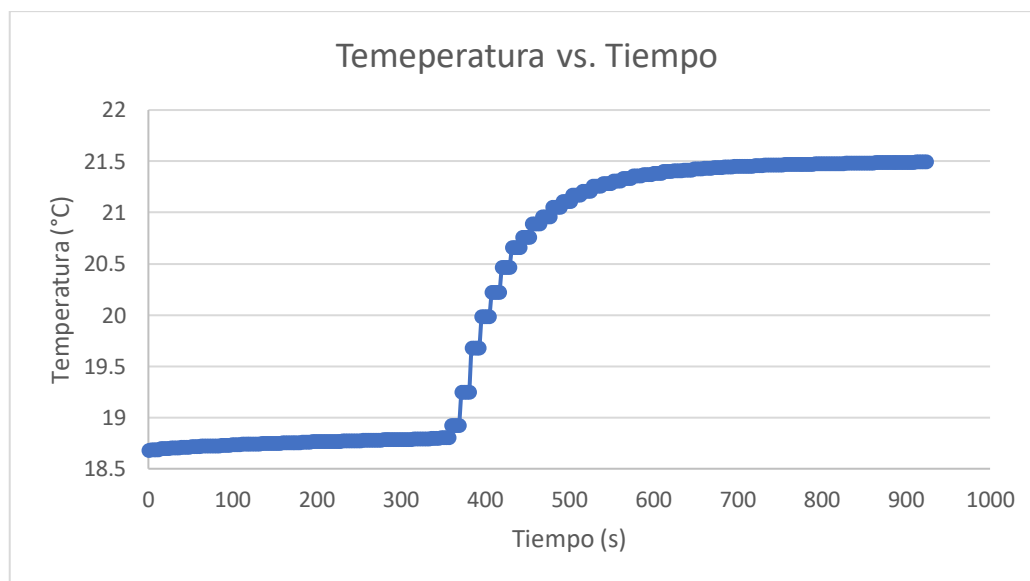


Tabla 30. Regresión de pre-p de la primera corrida del análisis calorimétrico.

Tiempo inicial (s)	27
Tiempo final (s)	345
Pendiente	0.0002852

Tabla 31. Regresión de post-p de la primera corrida del análisis calorimétrico.

Tiempo inicial (s)	747
Tiempo final (s)	924
Pendiente	0.00016353

Tabla 32. Identificación de tiempos y de temperaturas de la primera corrida del análisis calorimétrico.

Ti (s)	369.00
tf (s)	786.00
td (s)	727.65
Tf (°C)	21.50
Ti (°C)	18.70

Figura 32. Temperatura vs. tiempo de la segunda corrida del análisis calorimétrico.

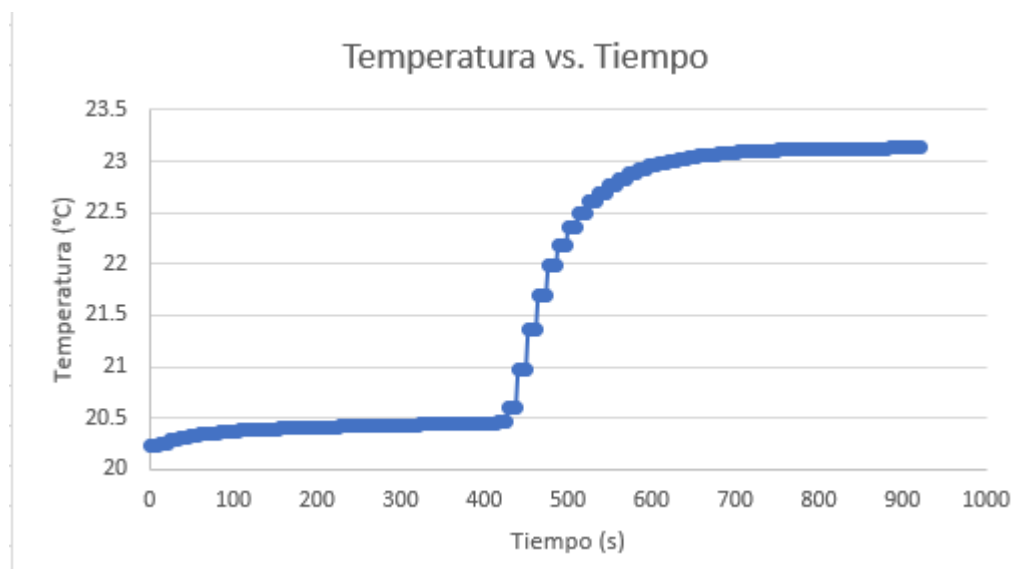


Tabla 33. Regresión pre-p de la segunda corrida del análisis calorimétrico.

Tiempo inicial (s)	117
Tiempo final (s)	414
Pendiente	0.0002238

Tabla 34. Regresión de post-p de la segunda corrida del análisis calorimétrico.

Tiempo inicial (s)	765
Tiempo final (s)	921
Pendiente	0.0001243

Tabla 35. Identificación de tiempos y de temperaturas de la segunda corrida del análisis calorimétrico.

Ti (s)	438.00
tf (s)	702.00
td (s)	718.20
Tf (°C)	23.12
Ti (°C)	20.45

Figura 33. Temperatura vs. tiempo de la tercera corrida del análisis calorimétrico.

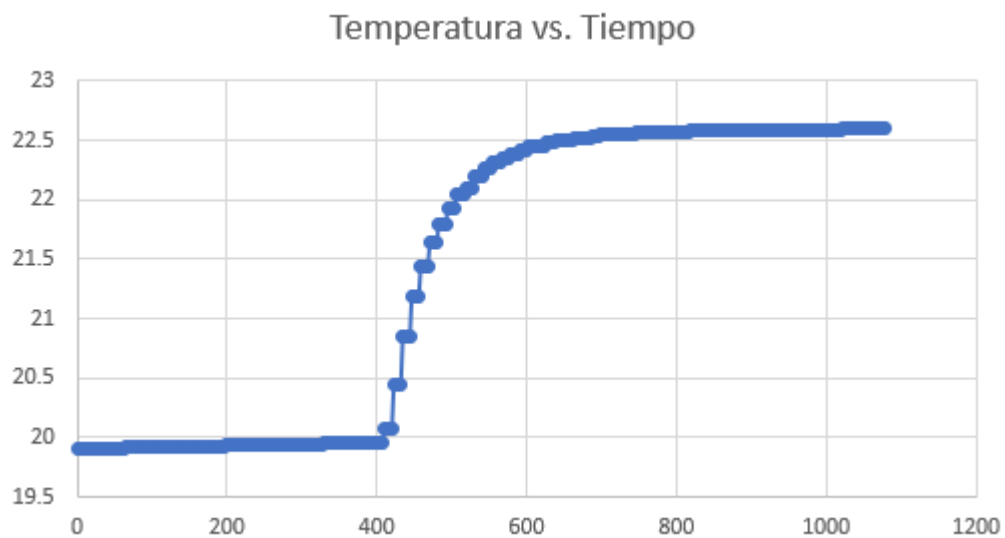


Tabla 36. Regresión de pre-p de la tercera corrida del análisis calorimétrico.

Tiempo inicial (s)	84
Tiempo final (s)	408
Pendiente	0.0001285

Tabla 37. Regresión de post-p de la tercera corrida del análisis calorimétrico.

Tiempo inicial (s)	756
Tiempo final (s)	1021
Pendiente	0.0001006

Tabla 38. Identificación de tiempos y temperaturas de la tercera corrida del análisis calorimétrico.

Ti (s)	408.00
tf (s)	744.00
td (s)	725.76
Tf (°C)	22.60
Ti (°C)	19.93

Figura 34. Temperatura vs. tiempo de la cuarta corrida del análisis calorimétrico.

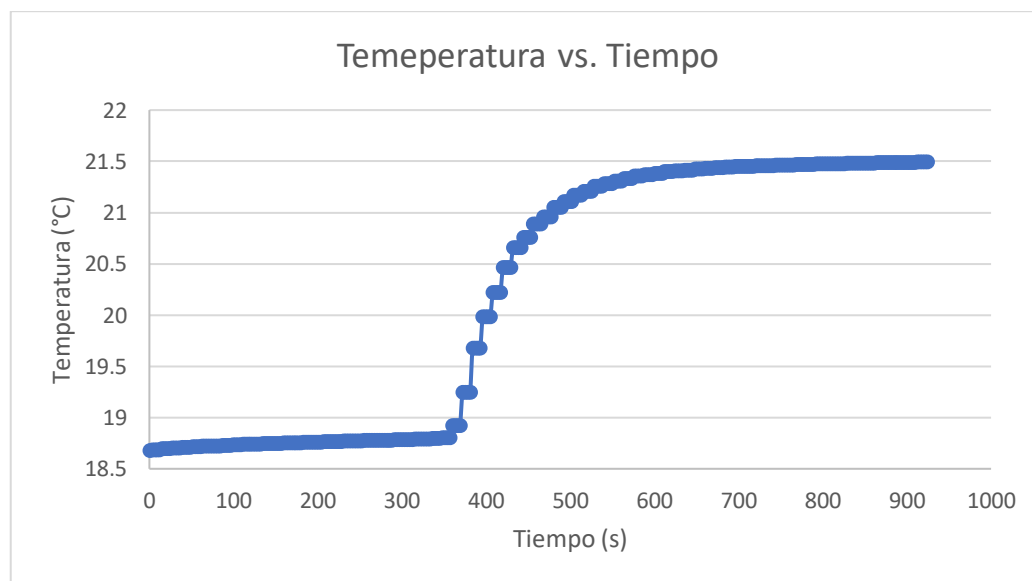


Tabla 39. Regresión de pre-p de la cuarta corrida del análisis calorimétrico.

Tiempo inicial (s)	127
Tiempo final (s)	438
Pendiente	0.00022341

Tabla 40. Regresión de post-p de la cuarta corrida del análisis calorimétrico.

Tiempo inicial (s)	752
Tiempo final (s)	939
Pendiente	0.0001254

Tabla 41. Identificación de tiempos y de temperaturas de la cuarta corrida del análisis calorimétrico.

Ti (s)	326.00
tf (s)	756.00
td (s)	735.76
Tf (°C)	22.90
Ti (°C)	20.25

Tabla 42. Cambio de temperatura de las cuatro corridas del análisis calorimétrico.

No. de corrida	Cambio de temperatura ΔT (°C)
1	2.912
2	2.731
3	2.713
4	2.753
Promedio	2.777

Tabla 43. Poder calorífico de las cuatro pastillas de char.

No. de corrida	Poder calorífico (MJ/kg)
1	27.46
2	28.50
3	28.17
4	29.62
Promedio	28.44

Tabla 44. Poder calorífico del char obtenido de la pirólisis de residuos alimenticios.

Tipo de biomasa	Poder calorífico (MJ/kg)
Cáscara de coco	35.48
Harinas cárnicas	20.00
Cuesco de palma	29.00
Médula de coco	25.00
Elote	28.60
Madera	24.10
Cascarilla de arroz	27.40

(Rojas y Montes; 2019).

Tabla 45. Producción de bioaceite de 25 a 270 °C.

Temperatura (°C)	25	50	100	150	165	180	195	210	225	240	255	270
Producción de bioaceite primera corrida (g)	0	0	0	0	0	0	1.95	1.73	0.99	0.54	0.48	1.69
Producción de bioaceite segunda corrida (g)	0	0	0	0	0	0	1.87	1.79	0.99	0.56	0.49	1.79
Producción de bioaceite tercera corrida (g)	0	0	0	0	0	0	1.61	1.67	1.06	0.65	0.61	1.97
Producción de bioaceite cuarta corrida (g)	0	0	0	0	0	0	1.43	1.59	1.00	0.45	0.55	1.36
Promedio	0	0	0	0	0	0	1.71	1.69	1.01	0.55	0.53	1.70

Tabla 46. Producción de bioaceite de 285 a 430 °C.

Temperatura (°C)	285	300	315	330	345	360	375	390	405	420	430
Producción de bioaceite primera corrida (g)	2.856	2.351	2.145	1.872	1.236	0.856	0.921	0.672	0.387	0.298	0.178
Producción de bioaceite segunda corrida (g)	2.972	2.543	2.97	1.369	2.157	1.697	0.921	0.632	0.387	0.298	0.178
Producción de bioaceite tercera corrida (g)	2.467	2.333	2.698	2.111	2.269	1.988	1.543	1.121	0.544	0.233	0.162
Producción de bioaceite cuarta corrida (g)	2.361	2.159	2.232	2.555	2.636	1.689	1.311	0.981	0.411	0.233	0.126
Promedio	2.664	2.3465	2.51125	1.97675	2.0745	1.5575	1.174	0.8515	0.43225	0.2655	0.161

Tabla 47. Análisis de ANOVA de 1 factor para la producción de bioaceite respecto a la temperatura.

Temperatura	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
195	5	8.585	1.717	0.041921
210	5	8.49625	1.69925	0.004960688
225	5	5.08	1.016	0.000941
240	5	2.77	0.554	0.0049735
255	5	2.67625	0.53525	0.002687188
270	5	8.535	1.707	0.0483025
285	5	13.32	2.664	0.0655865
300	5	11.7325	2.3465	0.01849275
315	5	12.55625	2.51125	0.114361688
330	5	9.88375	1.97675	0.183182188
345	5	10.3725	2.0745	0.26575025
360	5	7.7875	1.5575	0.17854625
375	5	5.87	1.174	0.070737
390	5	4.2575	0.8515	0.04245025
405	5	2.16125	0.43225	0.004258688
420	5	1.3275	0.2655	0.00105625
430	5	0.805	0.161	0.000451

Tabla 48. Análisis de ANOVA de 1 factor.

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Grados de libertad</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Entre grupos	52.642655	16	3.290165938	53.33748874	4.36304E-32	1.794556249
Dentro de los grupos	4.19463475	68	0.061685805			
Total	56.83728975	84				

Tabla 49. Parámetros del análisis ANOVA 1 factor.

Hipótesis nula (H₀)	No existe dependencia en la temperatura en la producción de bioaceite.
Hipótesis alternativa (H_a)	La producción de bioaceite cambia considerablemente según la temperatura.
Probabilidad	4.363E-32
Valor F	53.33
Valor crítico F	1.795

E. Imágenes del proceso

Imagen 1. Secado solar de la cáscara de naranja.



Imagen 2. Balanza de humedad.



Imagen 3. Molino de discos.



Imagen 4. Tamizadora vibratoria vertical.



Imagen 5. Sistema de pirólisis.



Imagen 6. Reactor de pirólisis.



Imagen 7. Condensador de vidrio utilizado para la pirólisis.



Imagen 8. Empastilladora.



Imagen 9. Char obtenido de la pirólisis de cáscara de naranja.



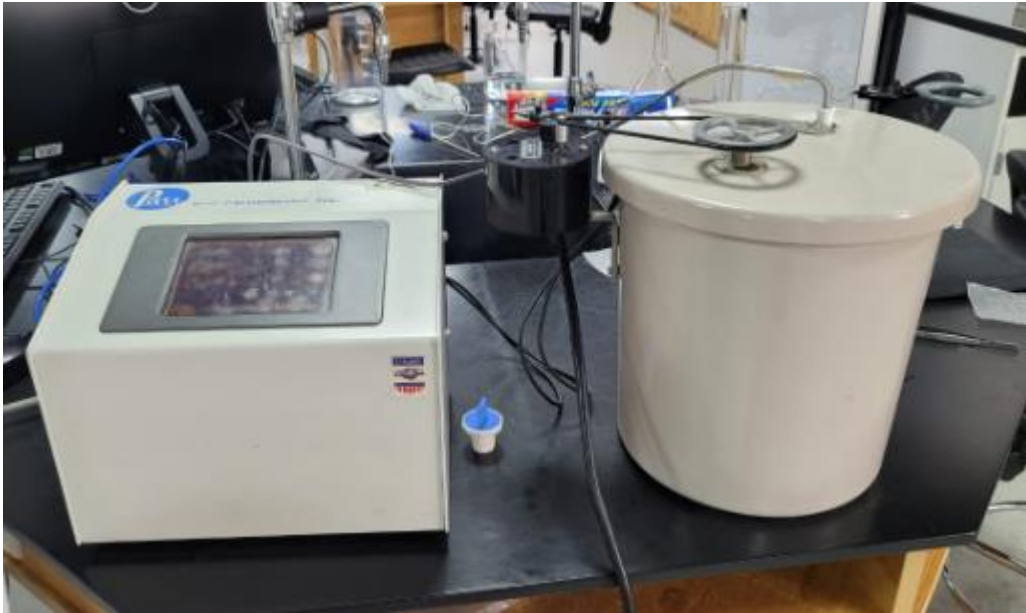
Imagen 10. Bioaceite obtenido de la pirólisis de cáscara de naranja.



Imagen 11. Pastillas de char para calorimetría.



Imagen 12. Sistema de análisis calorimétrico.



XIII. Glosario

Bioaceite: Producto líquido del proceso de pirólisis, consta de una mezcla de entre 200 a 300 compuestos diferentes, con un alto contenido de agua, aproximadamente de 45%.

Biomasa: Fuente de energía renovable la cual aprovecha los residuos de materia orgánica para producir energía, normalmente mediante procesos termoquímicos.

Calorimetría: Ciencia que se encarga de la determinación de la cantidad de calor que se genera o pierde cierto cuerpo al pasar por ciertos procesos físicos o químicos.

Celulosa: Biopolímero compuesto por moléculas de glucosa, es la biomolécula más abundante y forma parte de la mayor parte de biomasa existente.

Char: Producto sólido del proceso de pirólisis, compuesto en su mayoría de carbón, el cual le otorga un alto poder calorífico.

Gases no condensables: Son los productos en estado gaseoso del proceso de pirólisis, los cuales son incapaces de pasar del estado de vapor al líquido por medio de sistema de condensación, entre estos comprende: dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano e hidrógeno molecular.

Hemicelulosa: Mezcla de polisacáridos, contenido en la masa vegetal, generalmente en las paredes celulares.

Lignina: Polímero cuya composición es diversa según la materia en cuanto al monómero y enlaces que la componen. Contenido en tejidos de plantas y materia orgánica para el soporte y estructura.

Material lignocelulósico: Materia seca vegetal contenida en la biomasa, utilizado como biocombustible. Compuesto de celulosa, hemicelulosa y lignina.

Materia Orgánica: Materia conformada por compuestos orgánicas proveniente de restos de organismos como plantas, animales y residuos de estos.

Pirólisis: Degradación térmica de un material orgánico en ausencia de oxígeno.

Poder calorífico: Es la cantidad de calor que genera una sustancia normalmente expresada en kJ por kilogramo o metro cúbico de esta misma sustancia, al oxidarse completamente.