

Evaluation of the Physicochemical and Thermogravimetric Properties of Three Peruvian Biomasses for their Energetic use

Victor Pretell, MSc¹, Raymundo Erazo, Dr²

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretell@fip.uni.edu.pe

²Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú, ray2erazo@yahoo.es

Abstract -- Peru has a growing production of agricultural crops such as cocoa, sugarcane, and oil palm, which generates a large amount of agricultural waste. Only in the 2017 there was a combined production of 5.2 million tons of lignocellulosic waste, which is mostly left in the crop field, causing environmental and health problems. We performed the elemental analysis (content of C, H, N, O, S), proximate (moisture, volatile matter, ash and fixed carbon), chemical (cellulose, hemicellulose and lignin) and thermogravimetric. High heating value, pH and the IR spectrum of three agricultural biomasses (sugarcane bagasse, empty fruits bunches of oil palm and cocoa pod husks), was also measured. The biomasses evaluated have small values of nitrogen and sulfur, elements that are precursors of NO_x and SO_x when thermochemical conversion processes occur. The values reported for the elemental and proximate analysis and for the higher calorific value are consistent with previous studies. The results indicate that the sugarcane bagasse and empty fruits bunches of oil palm are suitable for processes such as pyrolysis or gasification, the cocoa pod husks have a high ash content that makes it difficult to use them as a load for those processes.

Keywords-- Biomass, Physicochemical Properties, Thermogravimetric Analysis, Energy, Waste.

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2019.1.1.282>
ISBN: 978-0-9993443-6-1 ISSN: 2414-6390

Evaluación de las Propiedades Fisicoquímicas y Termogravimétricas de Tres Biomásas Peruanas para su uso Energético

Evaluation of the Physicochemical and Thermogravimetric Properties of Three Peruvian Biomasses for their Energetic use

Victor Pretell, MSc¹, Raymundo Erazo, Dr²

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretell@fip.uni.edu.pe

²Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú, ray2erazo@yahoo.es

Resumen– El Perú tiene una producción creciente de cultivos agrícolas como el cacao, la caña de azúcar y la palma aceitera, que generan una gran cantidad de residuos agrícolas. Solo en el 2017 hubo una producción combinada de 5.2 millones de toneladas de residuos lignocelulósicos, que en su mayoría se dejan en el campo de cultivo, causando problemas ambientales y de salud. Se realizó el análisis elemental (contenido de C, H, N, O, S), próximo (humedad, materia volátil, ceniza y carbono fijo), químico (celulosa, hemicelulosa y lignina) y termogravimétrico. También se midió el poder calórico, pH y el espectro IR de tres biomásas agrícolas (bagazo de caña de azúcar, racimos de frutos vacíos de palma aceitera y cáscaras de frutos de cacao). Las biomásas evaluadas tienen valores pequeños de nitrógeno y azufre, elementos que son precursores de NO_x y SO_x cuando se producen procesos de conversión termoquímica. Los valores reportados para el análisis elemental y próximo y para el poder calorífico superior son consistentes con estudios anteriores. Los resultados indican que el bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera son adecuados para procesos como la pirólisis o la gasificación, las cáscaras de frutos de cacao tienen un alto contenido de ceniza que hace que sea difícil usarlas como una carga para esos procesos.

Palabras clave— Biomasa, Propiedades Fisicoquímicas, Análisis Termogravimétrico, Energía, Residuo.

Abstract– Peru has a growing production of agricultural crops such as cocoa, sugarcane, and oil palm, which generates a large amount of agricultural waste. Only in the 2017 there was a combined production of 5.2 million tons of lignocellulosic waste, which is mostly left in the crop field, causing environmental and health problems. We performed the elemental analysis (content of C, H, N, O, S), proximate (moisture, volatile matter, ash and fixed carbon), chemical (cellulose, hemicellulose and lignin) and thermogravimetric. High heating value, pH and the IR spectrum of three agricultural biomasses (sugarcane bagasse, empty fruits bunches of oil palm and cocoa pod husks), was also measured. The biomasses evaluated have small values of nitrogen and sulfur, elements that are precursors of NO_x and SO_x when thermochemical conversion processes occur. The values reported for the elemental and proximate analysis and for the higher calorific value are consistent with previous studies. The results indicate that the sugarcane bagasse and empty fruits bunches of oil

palm are suitable for processes such as pyrolysis or gasification, the cocoa pod husks have a high ash content that makes it difficult to use them as a load for those processes.

Keywords— Biomass, Physicochemical Properties, Thermogravimetric Analysis, Energy, Waste.

I. INTRODUCCIÓN

La biomasa vegetal es una de las fuentes de energía renovable empleada por la humanidad desde los albores de la civilización y actualmente está siendo estudiada debido a que las fuentes fósiles de energía como el petróleo, gas natural y carbón al estar distribuidas desigualmente en el mundo originan problemas de dependencia y seguridad energética a los importadores de petróleo [1], asimismo estas fuentes fósiles de energía originan emisión de gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄, etc.) que deben ser mitigadas.

El Perú en las últimas dos décadas ha crecido rápidamente en los cultivos agroindustriales para exportación y uso doméstico. Cultivos como el cacao, la palma aceitera y la caña de azúcar que en el año 2000 producían 24,786 toneladas, 181,155 toneladas y 7.13 millones de toneladas en el año 2017 produjeron 121,814 toneladas, 852,022 toneladas y 11.13 millones de toneladas respectivamente [2], esto ha significado prácticamente quintuplicar la producción de cacao y palma aceitera y casi duplicar la producción de caña de azúcar. Este crecimiento trae aparejada la producción de grandes cantidades de residuos lignocelulósicos [3], originando problemas de tipo ambiental y de salud como la propagación de enfermedades en los cultivos [4].

La cáscara del fruto del cacao o vaina del cacao (CFC) es el residuo más abundante del proceso de producción del cacao y es el 75% del peso de la fruta entera, los productores lo consideran un subproducto indeseable y lo dejan descomponer en el campo, por cada tonelada de almendras secas de cacao se producen 10 toneladas de CFC [4], [5], según datos oficiales el 2017 se produjeron 121,814 toneladas de cacao [2] y podemos

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2019.1.1.282>

ISBN: 978-0-9993443-6-1 ISSN: 2414-6390

estimar que se produjeron 1.2 millones de toneladas de CFC, las cuales han sido mínimamente aprovechadas.

Del bagazo de caña de azúcar se obtienen varios tipos de biomasa residual: Las hojas secas, verdes y las puntas denominadas también pajas o barbojo, el cogollo y el bagazo que es el residuo lignocelulósico que queda después de la molienda del tallo de la caña. Según las estadísticas oficiales el año 2016 se produjeron 2.9 millones de toneladas de bagazo de caña de azúcar [6].

La palma aceitera es un prolífico productor de biomasa. El aceite es sólo el 10% de la producción de la palma, el resto es biomasa. Una hectárea de palma aceitera puede producir entre 50 a 70 toneladas de biomasa residual. Los tipos de biomasa producida por la industria de la palma aceitera incluyen: racimos de frutos vacíos (RFV), fibras, cáscara, cáscaras húmedas, almendras de palma, follaje y troncos. El 30.5% de esta biomasa residual está compuesta por los RFV [7], al año 2017 el área sembrada de palma en todo el país asciende a 58951 hectáreas [2] y se estima que la producción de racimos de frutos vacíos está en el orden de 1.1 millones de toneladas anuales.

La utilización de la biomasa vegetal o biomasa lignocelulósica para fines energéticos representa grandes ventajas porque respecto a la emisión de CO₂ puede ser considerada neutral ya que por el proceso fotosintético consume CO₂, y añade bajas cantidades de azufre y nitrógeno en la estructura de la planta, lo que reduce las emisiones de estos compuestos hacia la atmósfera [8]. Pese a sus innegables ventajas la biomasa también presenta problemas como su alto contenido de humedad inicial, heterogeneidad en forma y tamaño, baja densidad aparente [9], y con fuentes altamente dispersas lo que hace necesario realizar una evaluación minuciosa de sus propiedades para poder después definir el mejor uso como fuente energética ya sea en forma directa o indirecta [10].

La biomasa lignocelulósica normalmente es caracterizada por su composición elemental (contenido de C, H, N, O, S), análisis próximo (humedad, materia volátil, ceniza y carbono fijo), análisis químico (celulosa, hemicelulosa y lignina), poder calorífico y análisis termogravimétrico [11]. Adicionalmente la medición del espectro IR proporciona información de los grupos funcionales que componen la biomasa.

El objetivo de este trabajo es caracterizar tres biomásas agroindustriales peruanas (cacao, la caña de azúcar, y la palma aceitera) para aprovechar sus residuos lignocelulósicos (Bagazo, RFV y CFC) con fines energéticos ya sea por combustión directa o por gasificación o pirólisis para la producción de combustibles gaseosos, líquidos o sólidos.

II. METODOLOGÍA

Se obtuvieron muestras de tres biomásas residuales: 50 kg de bagazo adquiridos en la Empresa Agroindustrial Pomalca S.A.A. localizada en el distrito de Pomalca, provincia de Chiclayo, Perú; 50 kg de RFV en una plantación particular

ubicada en el distrito y provincia de Lamas, Perú y 30 kg de CFC de una plantación ubicada en el distrito de Pólvora, Provincia de Tocache, Perú. Todas las muestras fueron secadas en un espacio ventilado pero techado durante 15 días hasta que la humedad fue menor al 10%, luego fueron molidas en un molino de cuchillas hasta un tamaño de partícula menor a 850 µm y posteriormente fueron tamizadas a diferentes tamaños de malla según lo requerían los análisis respectivos. Todas las muestras fueron almacenadas en recipientes herméticos y en ambiente ventilado para su uso posterior.

A. Análisis Elemental

El análisis elemental se realizó según el estándar ASTM D5373-Metodo A y ASTM D4239, se empleó un analizador elemental de marca LECO, modelo 628 Series donde se analizó el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno (C/H/N), el análisis de azufre se realizó en el módulo 628 Series Sulfur Add-On Module y el contenido de oxígeno se obtuvo por diferencia. Se trabajó con muestras previamente secadas a 105 °C por 24 h y con un tamaño de partícula menor a 250 µm, todos los análisis se hicieron por triplicado, los resultados se reportan en base seca.

B. Análisis Próximo

El análisis próximo se realizó por termogravimetría según el estándar ASTM D7582, se empleó un analizador termogravimétrico TGA 4000 de Perkin Elmer, se empleó una rampa de calentamiento de temperatura ambiente a 105 °C a una velocidad de calentamiento de 15 °C/min, seguida de una isoterma a 105 °C por 80 minutos, luego una rampa de calentamiento de 105 °C a 950 °C a una velocidad de calentamiento de 30 °C/min, seguida por una isoterma a 950 °C por 7 minutos. Toda estas rampas se realizan bajo un flujo de nitrógeno de 70 cm³/min. Para la determinación de ceniza se realiza una rampa de calentamiento de temperatura ambiente a 500 °C a una velocidad de calentamiento de 8 °C/min bajo un flujo de oxígeno a 70 cm³/min. En todos los casos se trabajó con un tamaño de partícula menor a 250 µm, todas las muestras se mantuvieron en un desecador por seis horas antes del análisis. Se corrieron un mínimo de dos réplicas de cada ensayo. Los resultados se reportan en base así como es recibido.

C. Poder Calorífico

Se determinó el poder calorífico superior (PCS) según ASTM D5865, se tomó 0.5 a 1 g de biomasa pulverizada de un tamaño menor a 850 µm, se quemó en una bomba calorimétrica adiabática (Parr 1341) bajo condiciones controladas. El poder calorífico superior se calculó a partir de las observaciones de temperatura hechas antes y después de la combustión. El poder calorífico superior obtenido esta reportado en base así como es recibido, se corrieron tres réplicas de cada prueba para asegurar la repetibilidad del ensayo.

La estimación del poder calorífico inferior se basó en la Ecuación 1 [12].

$$PCI = PCS - 2260\left(\frac{9H}{100} + \frac{M}{100}\right) \quad (1)$$

Donde:

PCI = Poder calorífico inferior (kJ/kg);
 PCS = Poder calorífico superior (kJ/kg);
 H = Contenido de hidrogeno (%);
 M = Contenido de humedad (%)

D. Determinación del pH

Para la determinación del pH de las biomásas, se tomó una muestra de 2 g con tamaño de partícula menor a 250 μm , se la colocó en un matraz de 125 cm^3 , se agregó 20 cm^3 de agua destilada en una relación 1:10, se agito por cuatro horas, se filtró y finalmente se midió el pH al filtrado, empleando un potenciómetro Hanna Instruments HI 255 [13]. Se realizaron tres mediciones para cada biomasa.

E. Análisis Químico

Se efectuó la determinación del contenido de celulosa, lignina y holocelulosa a las muestras de biomasa, para ello se procedió a retirar los extraíbles y luego se realizó la determinación en las muestras libre de extraíbles, los ensayos se hicieron un mínimo de tres veces para cada análisis.

1) *Limpieza de extraíbles*: Se procedió a retirar los compuestos extraíbles según el método ASTM D1105 [14], se tomó 10 g de muestra de la biomasa con un tamaño de partícula menor a 420 μm y mayor a 250 μm y con un contenido de humedad menor al 10%, las muestras se mantuvieron en el desecador por 6 horas previo al ensayo y luego se procedió a la extracción soxhlet con una mezcla de tolueno:etanol (2:1 v/v), seguida de una extracción con etanol y finalmente con agua caliente. El producto obtenido fue secado, pesado y almacenado como biomasa "libre de extraíbles".

2) *Contenido de lignina*: El contenido de lignina de Klason [15], [16] o lignina insoluble se determinó pesando una muestra de 0.5 g de biomasa, luego la muestra se colocó en un vaso de 50 cm^3 y se añadió 1 cm^3 de ácido sulfúrico al 72% (m/m) con una pipeta, se agito el contenido del vaso con una bagueta de vidrio hasta que la muestra empezó a disolverse, luego se agregó 28 cm^3 de agua, después se procedió a calentar hasta 80 °C, y se filtró mientras la solución aún estaba caliente a través de un filtro prepesado de fibra de vidrio. Se lavo el residuo retenido en el filtro con agua caliente hasta que no hubo acido en el filtrado (se verifico con papel de tornasol), luego se removió el filtro con el residuo y se puso a secar a 105°C por 12 horas, finalmente se enfrió y se pesó a peso constante. El porcentaje de lignina se determinó según la ecuación 2.

$$\%Lignina = \frac{W_F}{W_M} \times 100 \quad (2)$$

Donde:

W_M = Peso inicial de la muestra libre de extraíbles (g)
 W_F = Peso final de la muestra después del tratamiento (g)

3) *Contenido de celulosa*: Se empleo el Método de Kurschner-Hoffer [17], [18], se pesó 1 g de muestra libre de extraíbles, se añadió 50 cm^3 de una solución extractora de etanol:acido nítrico (4:1 v/v), se procedió a extraer por una hora en un equipo de extracción, luego se filtró y se repitió el proceso dos veces más. Al final de la tercera extracción, se lavó el sólido retenido en el filtro con un poco de etanol y después con agua destilada hasta que el filtrado sea neutro al papel pH, se dejó secar y se pesó hasta peso constante. El porcentaje de celulosa se determinó según la ecuación 3.

$$\%Celulosa = \frac{W_F}{W_M} \times 100 \quad (3)$$

Donde:

W_M = Peso inicial de la muestra libre de extraíbles (g)
 W_F = Peso final de la muestra después del tratamiento (g)

4) *Contenido de holocelulosa*: Se empleo el método de Jayme-Wise [19], [20], [21], se tomó 0.5 g de biomasa libre de extraíbles, se añadió 400 cm^3 de agua destilada y se calentó a 70 °C, luego se añadió 3 cm^3 de ácido acético glacial y 4 g de clorito de sodio (NaClO_2), se agito suavemente, este paso se repitió hasta completar 6 adiciones de ácido acético glacial y clorito de sodio en un periodo de 12 horas, manteniendo siempre la temperatura a 70°C, después de la sexta adición se dejó reaccionar por 12 horas. Luego la muestra se filtró y lavo con agua destilada hasta que la conductividad eléctrica del filtrado fue similar a la conductividad del agua destilada empleada en el lavado. Se dejo secar y se pesó hasta peso constante. El contenido de holocelulosa se determinó como:

$$\%Holocelulosa = \frac{W_F}{W_M} \times 100 \quad (4)$$

Donde:

W_M = Peso inicial de la muestra libre de extraíbles (g)
 W_F = Peso final de la muestra después del tratamiento (g)

4) *Contenido de hemicelulosa*: El contenido de hemicelulosa se determinó según:

$$\%Hemicelulosa = \%Holocelulosa - \%Celulosa \quad (5)$$

Todos los resultados del análisis químico se reportan en una base libre de extraíbles.

F. Análisis Termogravimétrico

La conducta térmica y estabilidad de las biomásas analizadas, fue investigada por Análisis Termogravimétrico empleando un analizador TGA 4000 de Perkin Elmer, todos los análisis se realizaron en un rango de temperatura entre 30 °C a 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, en una atmosfera de nitrógeno con un flujo de 20 cm³/min. Se trabajo con muestras con contenido de humedad menor a 10% y que estuvieron almacenadas en un desecador un mínimo de doce horas antes de ser usadas, se trabajó con un tamaño de partícula menor a 420 µm y mayor a 250. Todos los datos obtenidos en el análisis termogravimétrico fueron procesados con el software Pyris v 13.

G. Espectroscopia de IR (FTIR)

Se realizo un análisis del espectro infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) de las biomásas para así determinar la presencia de los grupos funcionales más importantes. Todos los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro FTIR IR-Affinity de Shimadzu con un ATR MIRacle de Pike Technologies. Los espectros se realizaron en un rango de frecuencias de 500 a 4000 cm⁻¹ con resolución de 4 cm⁻¹ y 70 escaneos.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Análisis Elemental, Próximo y Poder Calorífico

Los resultados de los análisis elemental, próximo y de poder calorífico se muestran en la Tabla I, en la Tabla II se dan los valores obtenidos en otras investigaciones. Para el caso del bagazo de caña de azucar los elementos carbono, hidrogeno, nitrógeno y azufre están dentro del rango dado por las referencias pero en el caso del oxígeno se obtiene un valor más bajo, esto es positivo ya que menores valores de oxígeno significa mayor poder calorífico, un mejor uso como combustible o una mejor carga para procesos de conversión termoquímicos. En el caso de los racimos de frutos vacíos de palma aceitera el único elemento que se halla dentro del rango referencial es el carbono, el hidrogeno está en mayor porcentaje que el rango referencial y los elementos nitrógeno, azufre y oxígeno están en menor porcentaje que los valores referenciales, esto indica que los racimos de frutos vacíos de palma aceitera si se emplean como combustible emitirían bajas cantidades de compuestos nitrogenados y azufrados. Respecto a las cascara de frutos de cacao los elementos carbono, hidrogeno, nitrógeno y azufre se hallan en el rango de los valores referenciales dados en la Tabla II, el oxígeno está en menor porcentaje que el del rango referencial.

Las biomásas evaluadas tienen valores pequeños de los elementos nitrógeno y azufre que son precursores de los NOx y SOx cuando se da el proceso de combustión. Los valores reportados de la composición elemental son consistentes con los reportados en estudios previos.

TABLA I
ANÁLISIS ELEMENTAL, PRÓXIMO Y PODER CALORÍFICO

Parámetro	Biomasa		
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera	Cascara de frutos de cacao
Análisis Elemental (%) ^a			
C	45.13	45.31	42.0
H	6.37	6.46	5.90
N	0.21	0.47	0.83
S	0.05	0.07	0.12
O ^b	41.07	41.15	36.6
Relaciones Atómicas			
H/C	1.68	1.70	1.67
O/C	0.68	0.68	0.65
Análisis Próximo (%)			
Humedad	1.80	3.66	4.35
Ceniza	7.04	6.30	13.92
Materia Volátil	77.78	72.43	65.31
Carbono Fijo ^c	13.38	17.61	16.42
Índice de Reactividad			
MV/CF ^d	5.81	4.11	3.98
Poder Calorífico (kJ/kg)			
PCS ^e	18281.79	17313.72	15328.70
PCI ^f	16945.45	15017.04	14030.33

^a Resultados en base seca

^b El % oxígeno = 100 - %C - %H - %N - %S - %Ceniza_(base seca)

^c El carbono fijo se obtuvo por diferencia

^d MV = Materia Volátil, CF = Carbono Fijo

^e PCS, Poder Calorífico Superior

^f PCI, Poder Calorífico Inferior, por calculo según ecuación 1

TABLA II
ANÁLISIS ELEMENTAL – VALORES REFERENCIALES

Parámetro	Biomasa		
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera	Cascara de frutos de cacao
Análisis Elemental (%)			
C	44.86 ^a 45.3 ^b	44.84 ^c 46.83 ^d	48.82 ^e 41.59 ^f
H	5.87 ^a 6.8 ^b	6.41 ^c 6.28 ^d	7.89 ^e 6.18 ^f
N	0.24 ^a 0.5 ^b	1.41 ^c 0.66 ^d	1.95 ^e 1.67 ^f
S	0.06 ^a 0.3 ^b	0.4 ^c 0.24 ^d	1.49 ^e 0.10 ^f
O	48.97 ^a 47.1 ^b	47.34 ^c 45.99 ^d	39.85 ^e 50.46 ^f

^a [22], ^b [3], ^c [23], ^d [24], ^e [25], ^f [26]

Con los datos del análisis elemental se ha calculado las relaciones atómicas para cada biomasa evaluada, estas

relaciones muestran valores altos que indican la presencia de estructuras aromáticas y asimismo indican que de acuerdo a los tratamientos térmicos a que sea sometida la biomasa podría obtenerse compuestos más densos energéticamente como por ejemplo los biochar [5].

TABLA III

ANÁLISIS PRÓXIMO Y PODER CALORÍFICO – VALORES REFERENCIALES

Parámetro	Biomasa		
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera	Cascaras de frutos de cacao
Análisis Próximo (%)			
Humedad	5.4 ^a nr ^b	6.3c 2.88 ^d	14.43 ^e 16.1 ^f
Ceniza	3.1 ^a nr ^b	7.0c 5.36 ^d	6.99 ^e 13.5 ^f
Materia Volátil	80.2 ^a 82.31 ^b	79.2c 75.61 ^d	58.75 ^e 49.9 ^f
Carbono Fijo	11.3 ^a 17.16 ^b	7.5c 16.42 ^d	19.83 ^e 20.5 ^f
Poder Calorífico (MJ/kg)			
PCS	18 ^a 17.88 ^b	16.9 ^c nr ^d	18.87 ^e 17.0 ^f
Índice de Reactividad			
MV/CF ^g	7.09 ^a 4.79 ^b	10.56c 4.60 ^d	2.92 ^e 2.43 ^f

^a [22], ^b [3], ^c [23], ^d [24], ^e [25], ^f [27]

^g Calculado a partir de los datos de las referencias

nr No reportado en la referencia

Analizando los datos obtenidos para el análisis próximo con los reportados en otras investigaciones (Tabla III) podemos ver que para el caso del bagazo de caña de azúcar los valores de humedad y materia volátil son menores al referencial, el contenido de ceniza es mayor y el contenido de carbono fijo está en rango reportado en las referencias. En el caso de los racimos de frutos vacíos de palma aceitera los parámetros humedad y ceniza están dentro del rango referencial, el parámetro materia volátil es menor al valor referencial y el carbono fijo es mayor. En las cascaras de frutos de cacao los parámetros humedad y carbono fijo están por debajo de rango referencial y el contenido de ceniza y materia volátil son mayores a los valores referenciales.

El parámetro humedad es un indicativo de la calidad de la biomasa y varía mucho dependiendo del tipo de residuo, el clima y almacenamiento, hay dos clases de humedad la intrínseca que no depende de factores climáticos y la extrínseca que está afectada por el clima de la zona donde se halle la biomasa. Para usos de conversión termoquímica (combustión, pirólisis, gasificación) el contenido de humedad debe estar por debajo del 10% [22], [8], en este caso los valores obtenidos indican que son aptas para fines de conversión termoquímica.

El contenido de materia volátil indica que componentes son retirados de la biomasa cuando esta es calentada a temperaturas elevadas, estos compuesto gaseosos pueden ser combustibles (gases C_xH_y, CO o H₂) e incombustibles (CO₂,

SO₂, NO_x) [8], valores altos de este parámetro facilitan la pirólisis de la biomasa. Los valores reportados indican que los residuos más atractivos para una conversión termoquímica por pirólisis son el bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera.

La ceniza es el componente inorgánico de la biomasa que queda después de la combustión [8], la composición y tipo de la ceniza varía de acuerdo al tipo de biomasa, a las condiciones del suelo y método de cultivo [28], los valores hallados son relativamente altos para el bagazo de caña de azúcar, normales para los racimos de frutos vacíos de palma aceitera y altos para las cascaras de frutos de cacao. Otras investigaciones indican que las concentraciones altas de ceniza pueden tener efectos catalíticos adversos en los procesos de conversión termoquímicos como la pirólisis, generando gases no condensables en detrimento de los productos líquidos [23]. Asimismo si las cenizas pueden originar problemas de ensuciamiento y formación de escorias [22].

El contenido de carbono fijo es la masa que queda después que la materia volátil ha sido expulsada de la biomasa, sin contar el contenido de ceniza y humedad [8], esta es la porción más resistente a la degradación térmica, para el caso de la obtención de biochar por pirólisis es un indicador de la estabilidad térmica del producto [16]. En las biomásas evaluadas si se busca obtener biochar las cargas más útiles desde ese punto de vista serían los racimos de frutos vacíos de palma aceitera, seguido de las cascaras de cacao y bagazo de caña de azúcar.

El índice de reactividad calculado indica que el bagazo es más reactivo seguido por los racimos de frutos vacíos de palma aceitera y al final las cascaras de frutos del cacao. El PCS también sigue esta tendencia. Los valores del PCS comparados con los referenciales muestran concordancia para el caso del bagazo y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera pero para las cascaras de frutos del cacao los valores reportados en esta investigación son menores a los referenciales, una probable explicación es el alto contenido de ceniza y el bajo índice de reactividad de esta biomasa, en general el PCS disminuye al aumentar el contenido de ceniza [27].

B. Análisis Químico y Determinación del pH

Los resultados del análisis químico (Tabla IV) comparado con los valores referenciales (Tabla V) muestran para la lignina valores concordantes para las tres biomásas, en el caso del bagazo hay una diferencia absoluta respecto al valor referencial del 0.81%. En el caso de la celulosa el bagazo y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera estas acordes a los valores referenciales y las cascaras de frutos de cacao muestran una diferencia absoluta de 3.28% (celulosa) respecto al valor referencial. Para la hemicelulosa las cascaras de frutos de cacao están en rango de los valores referenciales pero el bagazo y los racimos de frutos vacíos de palma aceitera están lejos. Estas diferencias dependen del método aplicado y del

tipo de biomasa analizada, pues la estructura de la planta está influenciada por diversos factores como el suelo, clima, tipo de cultivo, variedad de planta. Para el caso de la hemicelulosa todos los valores son consistentemente más bajos respecto a los referenciales excepto las cascaras de frutos del cacao.

TABLA IV
ANÁLISIS QUÍMICO Y PH

Parámetro	Biomasa		
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera	Cascaras de frutos de cacao
Análisis Químico (%)			
Holocelulosa	60.13	63.11	38.25
Lignina	26.01	27.75	16.3
Celulosa	46.63	45.53	31.72
Hemicelulosa ^a	13.5	17.58	6.54
Determinación del pH			
pH	4.88	4.87	5.52

^a Hemicelulosa obtenida por diferencia de la Holocelulosa y Celulosa

TABLA V
ANÁLISIS QUÍMICO-VALORES REFERENCIALES

Parámetro	Biomasa		
	Bagazo de caña de azúcar	Racimos de frutos vacíos de palma aceitera	Cascaras de frutos de cacao
Análisis Químico (%)			
Lignina	11.2 ^a 25.2 ^b	38.3 ^c 18.8 ^d	14.6 ^e 38.8 ^f
Celulosa	47.6 ^a 35.2 ^b	22.1 ^c 62.9 ^d	35 ^e 35.3 ^f
Hemicelulosa	39 ^a 33.28 ^b	35.8 ^c 28 ^d	11 ^e 6.0 ^f

^a [22], ^b [29], ^c [23], ^d [30], ^e [31], ^f [32]

Para que estas biomásas sean empleadas como cargas de procesos de conversión termoquímicas es deseable que el contenido de lignina sea el menor posible, porque la celulosa y hemicelulosa son más fácilmente degradables, un indicador usual es la relación Celulosa/Lignina y Hemicelulosa/Lignina, en este caso se tiene que para el bagazo los valores son 1.79 y 0.52 respectivamente lo que indica un alto contenido relativo de lignina respecto a la hemicelulosa. Los racimos de frutos vacíos de palma aceitera tienen 1.64 para la relación Celulosa/Lignina y 0.63 para la Hemicelulosa/Lignina respectivamente y al igual que el bagazo la relación de lignina es muy alta respecto a la hemicelulosa. En el caso de las cascaras de frutos de cacao también la relación Hemicelulosa/Lignina es baja. En general sería deseable tener valores mayores a la unidad pues eso indicaría una mayor cantidad de los materiales fácilmente degradables, la lignina se descompone entre 500 °C a 900 °C mientras que la hemicelulosa se degrada entre 220 °C a 315 °C y la celulosa entre 315 °C a 400 °C [22] esto implica que la conversión

termoquímica de estas biomásas requerirá de condiciones más severas en el reactor.

Respecto al pH no se ha encontrado valores referenciales en la literatura revisada pero si para la paja de trigo [13] con valores de pH 5.5 y 6.5, en nuestro caso los valores reportados (4.87 a 5.52) indican un carácter ácido para las biomásas evaluadas.

C. Análisis Termogravimétrico

Los resultados del análisis termogravimétrico se muestran en la Fig. 2 y Fig. 3

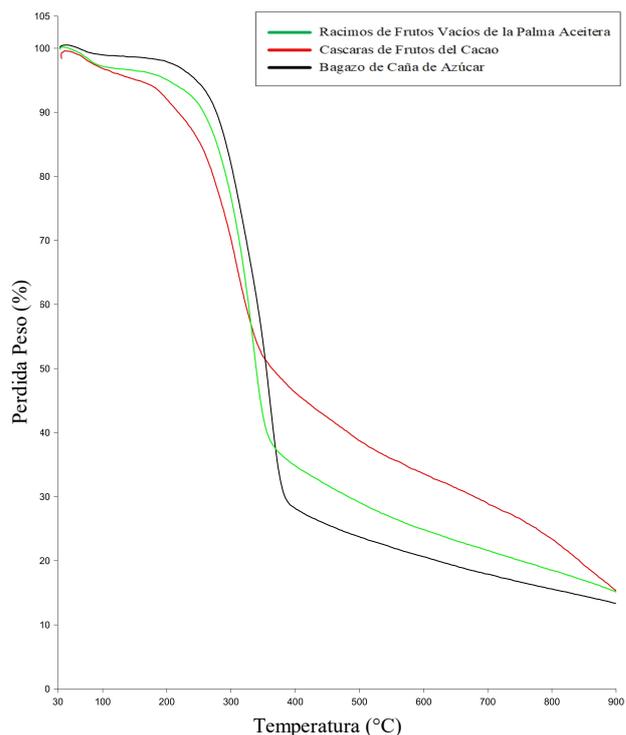


Fig. 2 Termogramas de los Racimos de Frutos Vacíos de Palma Aceitera, Cascaras de Frutos de Cacao y Bagazo de Caña de Azúcar (velocidad de calentamiento 20 °C/min, flujo de N₂ de 20 cm³/min)

El comportamiento de la biomasa durante los procesos de descomposición térmica son directamente dependientes de su composición química, especialmente del contenido de celulosa y lignina [16]. En la Fig. 2 podemos identificar tres regiones, en la primera región desde la temperatura inicial hasta 120 °C se identifica una etapa de deshidratación y pérdida parcial de volátiles, una segunda etapa entre 120 °C hasta 410 °C implica la descomposición de la hemicelulosa (220 °C – 315 °C) y la celulosa (315 °C – 400 °C) así como el desprendimiento de compuestos volátiles, en esta etapa se da la máxima descomposición de la biomasa, luego en una tercera etapa de 410 °C a 650 °C se da la descomposición de la lignina, y la oxidación del biochar [33].

De la Fig. 2 se tiene que a 120 °C (fin de la primera zona) el bagazo tiene el 98.82% de su masa, los racimos de frutos

vacios de palma aceitera el 96.83% y las cascaras de los frutos del cacao el 96.07%. Al final de la segunda zona a una temperatura de 410 °C el bagazo solo mantiene el 27.57% de su masa inicial, los racimos de frutos vacios de palma aceitera el 34.13% y las cascaras de los frutos del cacao el 45.42%, la biomasa más estable son las cascaras de los frutos del cacao; en ese punto ya se ha descompuesto la hemicelulosa y la celulosa y algo de la lignina, al final de la tercera zona a una temperatura de 650 °C el bagazo mantiene el 19.20% de su masa inicial, los racimos de frutos vacios de palma aceitera el 23.14% y las cascaras de los frutos del cacao el 31.38%.

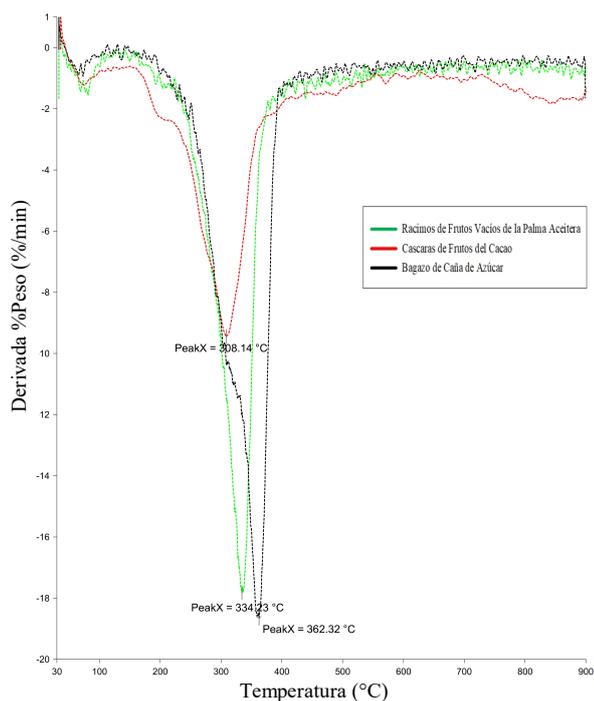


Fig. 3 Análisis Termogravimétrico Diferencial de los Racimos de Frutos Vacios de Palma Aceitera, Cascaras de Frutos de Cacao y Bagazo de Caña de Azúcar

De la fig. 3 se obtiene las temperaturas de máxima descomposición de las biomazas. Para el bagazo a 362.32 °C se ha descompuesto hasta el 56.54%, para los racimos de frutos vacios de palma aceitera a 334.23 °C se han descompuesto hasta el 45.78% y para las cascaras de frutos de cacao a 308.14 °C se han descompuesto hasta el 33.53%.

La biomasa que se descompone más es el bagazo, seguido de los racimos de frutos vacios de palma aceitera y al final las cascaras de los frutos del cacao. Este orden es similar al obtenido por la relación MV/CF obtenida en la Tabla I.

D. Espectroscopia de IR (FTIR)

Los espectros de FTIR (Fig. 4) de las tres biomazas son similares en las regiones de 550 a 650 cm^{-1} , 1000 a 1050 cm^{-1} , 1200 a 1300 cm^{-1} , 2300 a 2400 cm^{-1} , 2800 a 3000 cm^{-1} y de 3100 a 3800 cm^{-1} . Estas regiones indican la presencia de

lignina (850 a 750 cm^{-1}), celulosa, lignina y hemicelulosa (1246 a 950 cm^{-1}), hemicelulosa (1235 cm^{-1}), hemicelulosa y celulosa (1440 a 1400 cm^{-1}), lignina y celulosa (1510 a 1650 cm^{-1}), hemicelulosa (1730 cm^{-1}), grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ (2800 a 3000 cm^{-1}), grupos fenólicos, alcohólicos y carboxílicos (3000 a 3700 cm^{-1}) [23].

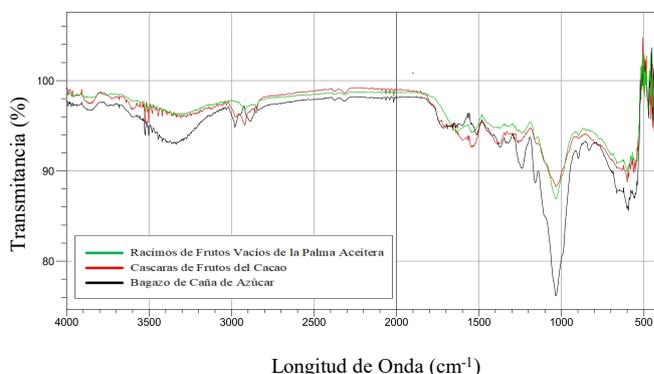


Fig. 4 Espectros FTIR de los Racimos de Frutos Vacios de Palma Aceitera, Cascaras de Frutos de Cacao y Bagazo de Caña de Azúcar.

IV. CONCLUSIÓN

Se evaluaron tres biomazas agroindustriales peruanas: Bagazo de caña de azúcar, racimos de frutos vacios de la palma aceitera y cascaras de frutos del cacao. Los resultados de los análisis elemental, próximo, poder calorífico, análisis químico, análisis termogravimétricos y espectroscopia IR indican que el bagazo de caña de azúcar y los racimos de frutos vacios de palma aceitera pueden ser usados en procesos de conversión termoquímicos como la combustión, pirólisis o gasificación. Para el caso de las cascaras de frutos del cacao su alto contenido de ceniza y bajo contenido de hemicelulosa implica realizar estudios posteriores de procesos de pretratamiento a fin de que puedan ser empleados en procesos de conversión.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Unidad de Investigación de la Facultad de Ingeniería de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica y al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería por financiar este proyecto. Asimismo agradecemos al Grupo de Procesos Termoquímicos por el apoyo material en el desarrollo de la investigación.

REFERENCIAS

- [1] M. Amutio, J. F. Saldarriaga, A. Pablos, M. Olazar, J. Bilbao, and R. Aguado, "Fast characterization of biomass fuels by thermogravimetric analysis (TGA)," *Fuel*, vol. 140, pp. 744–751, 2014.
- [2] Ministerio de Agricultura y Riego, "Serie de

- Estadísticas de Producción Agrícola,” *Serie de Estadísticas de Producción Agrícola (SEPA)*, 2019. [Online]. Available: http://frenteweb.minagri.gob.pe/sisca/?mod=consulta_cult. [Accessed: 20-Feb-2019].
- [3] L.-E.-R. Paula, “Characterization of Residues from Plant Biomass for Use in Energy Generation,” *CERNE*, vol. 17, no. 2, pp. 237–246, 2011.
- [4] L. Valadez-Carmona, A. Ortiz-Moreno, G. Ceballos-Reyes, J. A. Mendiola, and E. Ibáñez, “Valorization of cacao pod husk through supercritical fluid extraction of phenolic compounds,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 131, no. September 2017, pp. 99–105, 2018.
- [5] L. C. Vriesmann, R. F. Teófilo, and C. L. D. O. Petkowicz, “Optimization of nitric acid-mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 84, no. 4, pp. 1230–1236, 2011.
- [6] MINEM, “Balance Nacional de Energía 2016 - Perú,” 2016.
- [7] V. Pretell, “Pirólisis rápida de biomasa de palma africana y caña de azúcar para la obtención de biopetróleo,” Universidad Nacional de Ingeniería, 2013.
- [8] R. García, C. Pizarro, A. G. Lavín, and J. L. Bueno, “Characterization of Spanish biomass wastes for energy use,” *Bioresour. Technol.*, vol. 103, no. 1, pp. 249–258, 2012.
- [9] Á. Viviana, R. Salcedo, A. Felipe, R. González, J. Manuel, and B. Burgos, “Caracterización termogravimétrica de carbonizados de residuos provenientes de la uva Isabella (*Vitis labrusca*) Thermogravimetric characterization of chars of waste from Isabella grape (*Vitis labrusca*),” vol. 3461.
- [10] R. García, C. Pizarro, A. G. Lavín, and J. L. Bueno, “Biomass proximate analysis using thermogravimetry,” *Bioresour. Technol.*, vol. 139, no. March, pp. 1–4, 2013.
- [11] J. Cai *et al.*, “Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 76, no. January, pp. 309–322, 2017.
- [12] B. Prabis, *Biomass Gasification and Pyrolysis - A practical guide*. 2010.
- [13] E. Romero Uscanga, G. Montero Alpírez, L. Toscano Palomar, L. Pérez Pelayo, R. Torres Ramos, and M. T. Beleno Cabarcas, “Determinación de los principales componentes de la biomasa lignonocelulósica; celulosa, hemicelulosa y lignina de la paja de trigo para su posterior pretratamiento biológico,” *XVII Congr. Int. en Ciencias Agrícolas*, no. October 2015, 2014.
- [14] ASTM, “Standard Test Method for Preparation of Extractive-Free Wood 1,” *Astm*, vol. 96, no. Reapproved, pp. 1–2, 2013.
- [15] E. Sjöholm, F. Aldaeus, Y. Nordström, and A. Reimann, “COST Action FP0901 Round Robins of lignin samples,” no. January 2013, 2011.
- [16] M. F. F. Pego, T. R. L. A. Veiga, J. T. Lima, P. F. Trugilho, A. L. de A. Dessimoni, and J. R. Soares, “Different Plant Biomass Characterizations for Biochar Production,” *Cerne*, vol. 23, no. 4, pp. 529–536, 2018.
- [17] J. D. Reid and D. F. J. Lynch, “Cellulose Analysis. A Comparison of Three Principal Methods,” *Ind. Eng. Chem.*, vol. 9, no. 12, pp. 570–573, 1937.
- [18] A. Ouensanga, “Variation of Fiber Composition in Sugar Cane Stalks,” *J. Soc. Wood Sci. Technol.*, vol. 64134, no. 2, 1989.
- [19] C. Macfarlane, C. R. Warren, D. A. White, and M. A. Adams, “A rapid and simple method for processing wood to crude cellulose for analysis of stable carbon isotopes in tree rings,” *Tree Physiol.*, vol. 19, no. 12, pp. 831–835, 1999.
- [20] M. Prado, J. Hernández, B. Becerra, H. Palacios, J. de J. Vargas, and M. Rentería, “Caracterización de hojas de mazorca de maíz y de bagazo de caña para la elaboración de una pulpa celulósica mixta,” *Madera y bosques*, vol. 18, no. 3, pp. 37–51, 1995.
- [21] J. R. Southon and A. L. Magana, “A comparison of cellulose extratoin and ABA pretreatment methods from AMS 14C dating of ancient wood,” *Radiocarbon*, vol. 52, no. 2, pp. 1371–1379, 2010.
- [22] A. K. Varma and P. Mondal, “Physicochemical Characterization and Pyrolysis Kinetic Study of Sugarcane Bagasse Using Thermogravimetric Analysis,” *J. Energy Resour. Technol.*, vol. 138, no. 5, p. 052205, 2016.
- [23] M. Asadieraghi and W. M. A. W. Daud, “In-depth investigation on thermochemical characteristics of palm oil biomasses as potential biofuel sources,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 115, pp. 379–391, 2015.

- [24] C. L. Yiin, S. Yusup, A. T. Quitain, Y. Uemura, M. Sasaki, and T. Kida, "Thermogravimetric analysis and kinetic modeling of low-transition-temperature mixtures pretreated oil palm empty fruit bunch for possible maximum yield of pyrolysis oil," *Bioresour. Technol.*, vol. 255, no. December 2017, pp. 189–197, 2018.
- [25] C. H. Tsai, W. T. Tsai, S. C. Liu, and Y. Q. Lin, "Thermochemical characterization of biochar from cocoa pod husk prepared at low pyrolysis temperature," *Biomass Convers. Biorefinery*, vol. 8, no. 2, pp. 237–243, 2018.
- [26] A. O. Akinola, J. F. Eiche, P. O. Owolabi, and A. P. Elegbeleye, "Pyrolytic analysis of cocoa pod for biofuel production," *Niger. J. Technol.*, vol. 37, no. 4, p. 1026, 2018.
- [27] M. Syamsiro, H. Saptoadi, B. H. Tambunan, and N. A. Pambudi, "A preliminary study on use of cocoa pod husk as a renewable source of energy in Indonesia," *Energy Sustain. Dev.*, vol. 16, no. 1, pp. 74–77, 2012.
- [28] E. Virmond, J. D. Rocha, R. F. P. M. Moreira, and H. J. Jose, "Valorization of agroindustrial solid residues and residues from biofuel production chains by thermochemical conversion: A review, citing brazil as a case study," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 2, pp. 197–229, 2013.
- [29] A. Ayeni, O. Adeeyo, O. Oresangun, and T. Oladimeji, "Compositional analysis of lignocellulosic materials: Evaluation of an economically viable method suitable for woody and non-woody biomass," *Am. J. Eng. Res.*, vol. 4, no. 4, pp. 14–19, 2015.
- [30] K. N. Law, W. R. W. Daud, and A. Ghazali, "Morphological and chemical nature of fiber strands of oil palm empty-fruit-bunch (OPEFB)," *BioResources*, vol. 2, no. 3, pp. 351–362, 2007.
- [31] R. Campos-Vega, K. H. Nieto-Figueroa, and B. D. Oomah, "Cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk: Renewable source of bioactive compounds," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 81, no. September, pp. 172–184, 2018.
- [32] E. B. Laconi and A. Jayanegara, "Improving nutritional quality of cocoa pod (*Theobroma cacao*) through chemical and biological treatments for ruminant feeding: In vitro and in vivo evaluation," *Asian-Australasian J. Anim. Sci.*, vol. 28, no. 3, pp. 343–350, 2015.
- [33] M. A. A. Mohammed, A. Salmiaton, W. A. K. G. Wan Azlina, and M. S. Mohamad Amran, "Gasification of oil palm empty fruit bunches: A characterization and kinetic study," *Bioresour. Technol.*, vol. 110, pp. 628–636, 2012.