

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FIMI
Facultad de
Ingeniería Mecánica
e Industrial

Centro de Estudios Energéticos y Tecnologías Ambientales, CEETA

TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Caracterización de los bio-aceites obtenidos a partir de la pirólisis rápida de residuos de la caña de azúcar con y sin tratamiento previo.

Autor: Yassel Martínez Pérez

Tutor: Dra. Lizet Rodríguez Machín

Santa Clara , Julio 2019
Copyright©UCLV

UCLV
Universidad Central
"Marta Abreu" de Las Villas



FIMI
Facultad de
Ingeniería Mecánica
e Industrial

Centro de Estudios Energéticos y Tecnologías Ambientales, CEETA

DIPLOMA THESIS

Title: Caracterización de los bio-aceites obtenidos a partir de la pirólisis rápida de residuos de la caña de azúcar con y sin tratamiento previo.

Author: Yassel Martínez Pérez

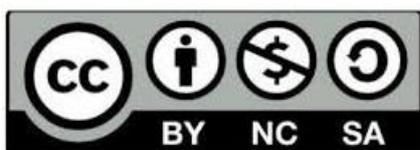
Thesis Director: Dra. Lizet Rodríguez Machín

Santa Clara , Julio 2019
Copyright©UCLV

Este documento es Propiedad Patrimonial de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y se encuentra depositado en los fondos de la Biblioteca Universitaria “Chiqui Gómez Lubian” subordinada a la Dirección de Información Científico Técnica de la mencionada casa de altos estudios.

Se autoriza su utilización bajo la licencia siguiente:

Atribución- No Comercial- Compartir Igual



Para cualquier información contacte con:

Dirección de Información Científico -Técnica. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas. Carretera a Camajuaní. Km 5½. Santa Clara. Villa Clara. Cuba. CP. 54 830

Teléfonos.: +53 01 42281503-1419

Pensamiento

De tal manera amó Dios al mundo, que ha dado a su hijo unigénito, para que todo aquel que en él cree no se pierda, sino que tenga vida eterna.

San Juan 3:16

Dedicatoria

Este trabajo se lo dedico a mis padres Odalis y Manuel, quienes con cariño, amor y paciencia me han brindado estímulo y apoyo en todo momento, guiándome sostenida e incansablemente por el sendero de la vida, dedicando todos sus esfuerzos a consolidar mi educación y formación como profesional.

A mi novia, hermanos y familiares, que han estado presentes en los momentos difíciles y alegres durante este periodo de preparación, haciendo posible la culminación del presente trabajo.

Agradecimientos

Mi más sincera gratitud para mi tutora de Tesis: Dra. Lizet Rodríguez Machín. Gracias por dedicar gran parte de su precioso tiempo al sueño de alguien que no hace sino respetar su labor y tomarla como ejemplo para enfrentar futuros desempeños profesionales. Gracias por permitirme aprender de usted, de usted que significa mucho, de usted que constituye la base de todos los éxitos que esperanzado auguro.

A todos muchas gracias

Resumen

Resumen

La generación de energía es un proceso industrial que puede desarrollarse mediante el uso de fuentes renovables y no renovables; los combustibles fósiles se encuentran amenazados debido a su utilización desproporcionada e intensiva, además de provocar múltiples daños al ambiente. Por lo tanto, resulta necesario buscar alternativas sustentables y ecológicas para la generación de energía. La pirólisis es un proceso de termo-conversión que ha recibido especial atención ya que puede convertir la biomasa en productos sólidos, líquidos y gaseosos. En la pirólisis rápida se obtiene en mayor proporción productos líquidos (bio-aceites). La utilización de combustibles de origen vegetal constituye una solución factible y sustentable. Es por ello que el objetivo de esta investigación es caracterizar y comparar reológicamente los bio-aceites obtenidos a partir de la pirólisis rápida del bagazo (SCB) y la paja de caña (SCT) sin tratamiento o con tratamiento con solución de ácido cítrico (SCB-CA, SCT-CA) previo a la pirólisis. Para realizar la caracterización reológica se utilizó la ecuación de regresión según el modelo de Ostwald-de Waele y se realizaron resultados como pH, contenido de sólido y contenido de agua, suministrados por otros autores. La clasificación de las muestras según el índice de pseudoplasticidad reveló que las muestras de SCB sin tratar y las SCB y SCT tratadas con ácido cítrico son fluidos pseudoplásticos ($n < 1$) sin embargo, la muestra de SCT sin tratar presentó separación de fase por lo que no fue posible hacer mediciones en el viscosímetro rotatorio.

Abstract

Abstract

The generation of energy is an industrial process that can be developed through the use of renewable and non-renewable sources; fossil fuels are threatened due to their disproportionate and intensive use, in addition to causing multiple damage to the environment. Therefore, it is necessary to look for sustainable and ecological alternatives for the generation of energy. Pyrolysis is a thermo-conversion process that has received special attention because it can convert biomass into solid, liquid and gaseous products. In fast pyrolysis, liquid products (bio-oils) are obtained in greater proportion. The use of fuels of vegetable origin is a feasible and sustainable solution. Thus, the objective of this research is to characterize and compare rheologically the bio-oils obtained from fast pyrolysis of bagasse (SCB) and sugarcane trash (SCT) without treatment or with treatment with citric acid solution (SCB-CA and SCT-CA) prior to pyrolysis. To perform the rheological characterization, the regression equation was used according to the Ostwald-de Waele model, and results such as pH, solids content and water content were provided by other authors. The classification of the samples according to the pseudoplasticity behavior index revealed that the untreated SCB samples and the SCB and SCT treated with citric acid are pseudoplastic fluids ($n < 1$) however, the untreated SCT sample presented phase separation so was no possible to make measurements in the rotary viscometer.

INDICE:

Introducción	1
1 Revisión bibliográfica	4
1.1 Introducción	4
1.2 Panorama energético mundial	4
1.3 Cuba y su marco energético	6
1.3.1 Tecnologías de producción de energía y política energética en Cuba.....	6
1.3.2 Política energética	7
1.4 Biomasa	8
1.4.1 Principales tipos de biomasa	8
1.4.2 Características generales de la biomasa	9
1.4.3 Principales usos de la biomasa	10
1.4.4 Principales transformaciones de la biomasa	11
1.5 Pirólisis	12
1.6 Tendencias actuales en el desarrollo de los bio-aceites.....	13
1.6.1 Desarrollo de los biocombustibles en Cuba	14
1.7 Características generales de los bio-aceites obtenidos por pirólisis.....	14
1.7.1 Densidad	15
1.7.2 Estabilidad térmica	15
1.7.3 Clasificación de los bio-aceites según el índice de pseudoplasticidad	16
1.7.4 Poder calórico.....	22
1.7.5 Solubilidad.....	22
1.7.6 Viscosidad	23
1.7.7 Cenizas en los bio-aceites	23
2 Materiales y Métodos.....	25
2.1 Introducción	25
2.2 Preparación y caracterización de la biomasa.....	25
2.3 Mini-planta, instalación	25
2.4 Análisis realizados al bio-aceite.....	27
2.4.1 Determinación del contenido de sólidos del bio-aceite.....	28
2.4.2 Determinación del contenido de agua del bio-aceite.....	28
2.4.3 Determinación del pH del bio-aceite	28
2.4.4 Prueba de envejecimiento del bio-aceite	28
2.4.5 Determinación de la viscosidad del bio-aceite	29
3 Resultados y discusión	32
3.1 Introducción	32
3.2 Análisis químico-físicos realizados a las muestras de bio-aceites.....	32
3.3 Determinación del índice de pseudoplasticidad	34
3.3.1 Determinación del índice de pseudoplasticidad (muestras frescas).....	34
3.3.2 Determinación del índice de pseudoplasticidad (muestras envejecidas).....	36

Índice

Conclusiones generales.....	40
Recomendaciones	41
Referencias bibliográficas.....	42
Anexos	46

Introducción

Las fuentes de energía fósiles (carbón, gas, petróleo) se consideran como recursos agotables cuya demanda se incrementa conforme se desarrolla la economía mundial. Una alternativa es reemplazar esta energía de origen fósil por otras fuentes como las renovables, dentro de las cuales se encuentra la biomasa. La otra razón fundamental para explorar el uso de energía renovable es el efecto del calentamiento global, ocasionado por la producción de gases de efecto invernadero. La biomasa se considera como fuente natural que mantiene el concepto del carbón neutral, favoreciendo la disminución en la producción de gases que contribuyen al calentamiento global (Bridgwater, 2012, García et al., 2013).

En la actualidad los combustibles fósiles constituyen la fuente de energía más usada mundialmente, Cuba no es una excepción. En nuestro país, los combustibles fósiles (petróleo y sus derivados) son la fuente de energía más usada en la generación de electricidad, en el año 2013 representó 95,7%, el resto lo constituyen el 3,5% de biomasa, el 0,7% de hidroenergía y 0,1% por aerogeneración (Oficina Nacional de Estadísticas, 2010).

La biomasa tiene un gran potencial como fuente renovable de energía, tanto para los países más ricos como para el mundo en desarrollo, representa el 35% del consumo de energía primaria en los países en desarrollo, elevando el total mundial a 14%. Gran parte de la energía de biomasa se produce a partir de la madera y sus residuos (64%), seguido por los residuos sólidos urbanos (24%), los residuos agrícolas (5%) y los gases de vertedero (5%). Muchos tipos de biomasa pueden ser cultivados para el propósito expreso de la producción de energía, entre ellos están: la caña de azúcar, maíz, remolacha, granos, algas marinas y muchos otros (Demirbas, 2005).

Los procesos termoquímicos de conversión de biomasa en energía son una opción muy estudiada en la actualidad. Estos procesos termoquímicos se pueden clasificar según la presencia o ausencia de oxígeno y según los productos buscados, los cuales pueden agruparse en tres grandes grupos: la combustión, la gasificación y la pirólisis. La pirólisis ha tenido un auge en la actualidad. El proceso de pirólisis se clasifica, dependiendo de las condiciones de funcionamiento, en tres subclases: convencional o lenta, rápida y flash (Barreto et al., 2012, British Petroleum p.l.c., 2013). De estos procesos se obtienen productos sólidos (bio-carbón), líquidos (bio-aceite) y gaseosos.

Los bio-aceites de pirólisis rápida de biomasa son completamente diferentes de los combustibles derivados del petróleo en sus propiedades físicas y composición química. Estos bio-aceites tienen típicamente alto contenido de agua, pueden tener niveles elevados de sólidos suspendidos, tienen una densidad más alta que los combustibles fósiles convencionales, son ácidos, tienen un poder calórico de aproximadamente la mitad de los aceites minerales y son químicamente inestables cuando se calientan. Los bio-aceites de

Introducción

pirólisis son altamente polares, contienen aproximadamente entre 35-40% en peso de oxígeno (base seca). Los bio-aceites de pirólisis no son miscibles con los aceites minerales, por lo tanto, las propiedades inusuales de los líquidos obtenidos de la pirólisis deben tenerse en cuenta cuidadosamente en una variedad de aplicaciones (Rodríguez-Machín et al., 2012, Bridgwater, 2012).

Aunque este proceso tiene potencialidades aún existen varias interrogantes por resolver entre ellas:

1. Condiciones de pre-tratamiento del bagazo para reducir el contenido de metales.
2. Catalizadores para mejorar la calidad y composición del biodiesel producido.
3. La humedad contenida en el biodiesel.
4. Aspectos económicos.

El primero de los factores incide fundamentalmente en el fenómeno de envejecimiento del producto líquido de la pirólisis. Este efecto se define como la pérdida de propiedades de los combustibles en el tiempo, este proceso es catalizado por el contenido de metales en las cenizas de la biomasa. El uso de catalizadores para mejorar las propiedades de los productos de la pirólisis ya sea por su utilización in-situ o ex-situ en procesos de reformado o craqueo catalítico (Putun E, 2009).

Otra forma de mejorar las características de los bio-aceites puede ser reducir el contenido de cenizas, especialmente los metales alcalinos y alcalinos-férreos, los cuales provocan reacciones secundarias durante la pirólisis y presentan el gran potencial de variar la composición resultante del bio-aceite (Patwardhan, 2010). Una de las razones del incremento de la viscosidad de los bio-aceites puede ser el arrastre de partículas de bio-carbón durante la pirólisis lo cual contribuye a la inestabilidad y aceleración de procesos de polimerización lentos. Por lo tanto, en algunas aplicaciones donde el bio-carbón es necesario eliminar se pueden utilizar filtros rotatorios, los cuales tienen el problema de un bloqueo rápido. Este también puede ser removido por centrifugación (Oasmaa and Peacocke, 2010).

Por lo anteriormente mencionado este trabajo se propone como objetivo general: realizar una caracterización físico-químico de los bio-aceites obtenidos a partir de la pirólisis rápida del bagazo y la paja de caña sin tratamiento y con tratamiento con solución de ácido cítrico (AC) previo a la pirólisis.

Introducción

Se plantean los siguientes objetivos específicos:

- 1- Estudiar el estado del arte de las principales propiedades de los bio-aceites obtenidos por pirólisis rápida.
- 2- Determinar las principales características químico-físicas de los bio-aceites obtenidos de la pirólisis rápida, que son fuertemente influenciadas por el tratamiento previo de los residuos de la caña.
- 3- Caracterizar y clasificar los bio-aceites obtenidos por pirólisis rápida de acuerdo al índice de flujo.

1 Revisión bibliográfica

1.1 Introducción

Dado el agotamiento de las reservas mundiales de combustibles fósiles y los daños que provoca el empleo excesivo de los mismos, y en aras de preservar la vida, ha despertado el interés por la búsqueda de nuevas fuentes de energías para lograr mantener los estilos de vidas y el desarrollo de la sociedad moderna sin afectar las generaciones venideras. En el presente capítulo se hablará acerca de la situación actual del uso de los bio-aceites, sus características, su desarrollo mundial y en Cuba.

1.2 Panorama energético mundial

De acuerdo a las proyecciones de la Agencia Internacional de Energía (AIE, 2014), la demanda mundial de energía presentará un aumento de un 37 % entre el año 2013 y el año 2040, con los mayores incrementos en China, India, África, Medio Oriente y América Latina. Una aproximación general a la evolución de la demanda energética mundial se puede realizar a través del análisis del consumo de energía primaria. La Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) define el consumo de energía primaria como " la utilización directa en la fuente, o el suministro a los usuarios sin transformación, de energía bruta, es decir, la energía que no ha sido sometida a ningún proceso de conversión o transformación.

Como se observa en la figura 1, los países de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OECD, por sus siglas en inglés) mantendrán estable para 2035 su demanda energética en comparación con el año 2015. Mientras que, China y otros países la incrementarán.

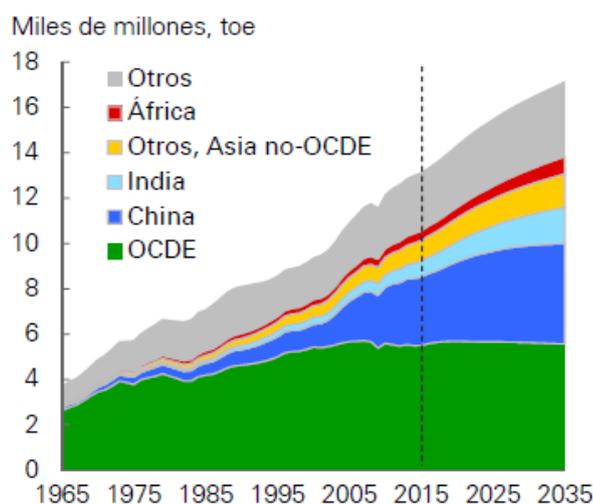


Figura 1: Demanda energética global, consumo de energía, por región.

Fuente: (Energy, 2017).

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

El consumo de energía primaria a escala mundial sigue creciendo, se estima que para el 2035 el mayor incremento sea por medio de las fuentes renovables de energía y el gas como se puede ver en la figura 2.

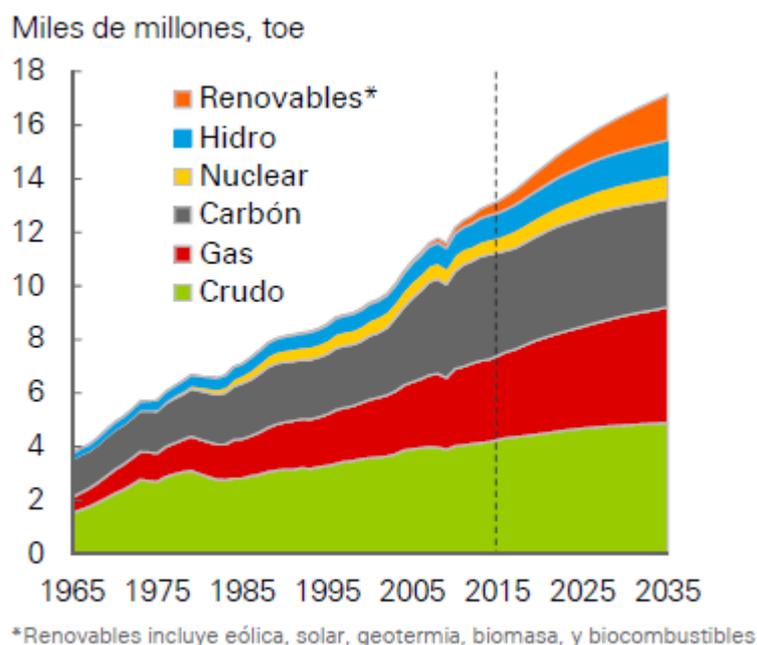


Figura 2: Consumo de energía primaria, por fuente de energía. Fuente: (Energy, 2017).

En la actualidad los combustibles fósiles ocupan alrededor del 97% de la energía primaria que se consume en el planeta, de ello un 33,3% corresponde al petróleo, el 28,1% al carbón, el gas natural 24,1% y en menor proporción, la hidráulica 6,9%, la nuclear 4,5% y renovable solo el 3,2% (Goldstein and Gutman, 2010, Energy, 2017). Todos ellos generan gran contaminación al medio ambiente. Estudios científicos revelan, en teoría, que las reservas de petróleo durarán 45 años aproximadamente, el gas natural 65 y el carbón unos 230 años. Varias de estas estimaciones han caducado, sin embargo, seguimos explotando estas reservas desmedidamente, a pesar de esto no se está ajeno a su eminente agotamiento.

La biomasa es un recurso renovable que en los últimos años ha tenido gran significación a escala mundial dado por consideraciones medioambientales, gran parte de la energía de este recurso se obtiene de la madera, desperdicios sólidos urbanos, los gases de vertederos y los residuos agrícolas destacándose considerablemente el bagazo de la caña, aunque en los países en vías en desarrollo la combustión de la biomasa se realiza de forma incompleta e ineficiente en fuegos abiertos para cocinar, para calefacción y como combustible para los centrales azucareros, haciendo más económico el proceso de obtención de la caña de azúcar (ONU, 2013).

La producción de bio-aceites está estrechamente relacionada con la materia prima existente en cada país. Los principales países productores de bio-aceites son Estados Unidos, el mayor

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

productor de etanol, donde la principal fuente de obtención es a partir del maíz, Brasil con producciones de etanol de caña de azúcar y la Unión Europea gran productora de biodiesel de colza (Bringezu et al., 2009, Sabudak and Yildiz, 2010).

1.3 Cuba y su marco energético.

1.3.1 Tecnologías de producción de energía y política energética en Cuba.

Cuba es un Pequeño Estado Insular en Desarrollo (PEID) que se encuentra en un período de recuperación prolongado de la disolución de acuerdos comerciales favorables con la antigua Unión Soviética para la importación de petróleo crudo y productos derivados del petróleo. Como otros PEID, el país carece de suficientes recursos probados de energía fósil para apoyar el desarrollo económico y social sostenible a largo plazo (International Atomic Energy Agency, 2008). El país no ha alcanzado un nivel más alto de desarrollo económico debido a factores externos e internos (Suárez et al., 2012). La mayor fuente de producción de energía fósil doméstica proviene del petróleo con $2,9 \cdot 10^6$ toneladas en 2014, seguido por el gas natural con $1,2 \cdot 10^6$ m³.

El Frente Nacional de Energías Renovables creado en 2002 por la Secretaría Ejecutiva del Consejo de Ministros describió un programa de desarrollo de energía verde en Cuba que, lamentablemente, se ha cumplido en un bajo porcentaje (Alonso-Pippo and Luengo, 2013). Sin embargo, hubo una serie de problemas que restringen el desarrollo de fuentes de energía renovables en Cuba; estos incluyen la falta de datos adecuados sobre el potencial energético real, la falta de capacidad local para fabricar equipos y repuestos de energía y la falta de apoyo financiero (Suárez et al., 2012). El crecimiento en la producción nacional de petróleo se ha mantenido por encima de $2,7 \cdot 10^6$ toneladas desde 2009. De ahí la importancia de la promoción y el desarrollo de fuentes de energía renovables y el aumento de la extracción nacional de petróleo (Oficina Nacional de Estadísticas, 2018). El sector energético ha sufrido una serie de cambios. Actualmente, el suministro de energía renovable, además de la biomasa, se compone de sistemas hidroeléctricos, de energía eólica y solar en un porcentaje muy pequeño distribuido como se presenta en la figura 3.

El consumo total de energía primaria en 2013 se distribuyó de la siguiente manera, $5,1 \cdot 10^6$ toneladas provinieron del petróleo crudo, seguido de biomasa (bagazo de caña y leña) con $5,4 \cdot 10^6$ toneladas, gas natural con $0,8 \cdot 10^6$ m³ y en menor proporción antracita con un contenido insignificante. Por otro lado, el consumo total de fuentes secundarias de combustible estuvo liderado por productos petrolíferos con $7,1 \cdot 10^6$ toneladas, gas manufacturado con $235,8 \cdot 10^6$ m³, alcohol desnaturalizado con 184,3 mil hl y carbón vegetal con $56 \cdot 10^6$ toneladas. Casi el 58.8% de la capacidad eléctrica total se genera a partir de

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

plantas de energía térmica centralizada de gasoil, mientras que el 22.8% proviene de plantas descentralizadas.

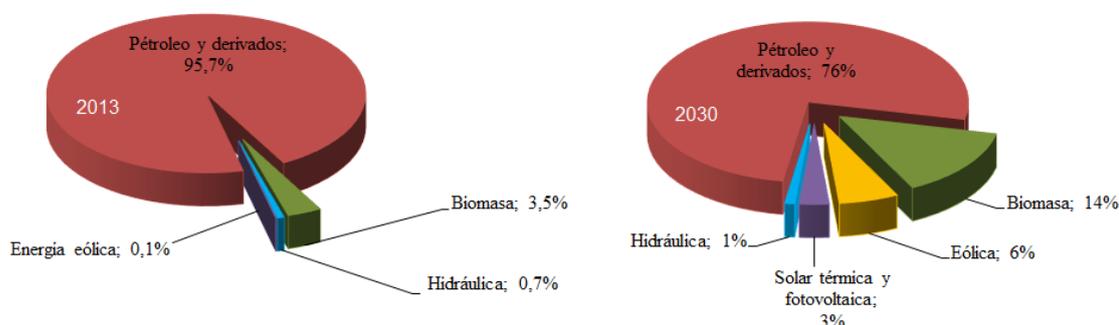


Figura 3: Porcentaje de suministro de energía por fuentes en Cuba y el crecimiento proyectado en comparación con 2013. Fuente: (Guerra, 2015, Oficina Nacional de Estadísticas, 2018).

En 2013, las fuentes de energía renovables en Cuba representaron el 4.3% de la electricidad, el 95,7% de la generación bruta de electricidad se obtuvo de empresas de servicios públicos, la agroindustria azucarera aportó el 3.3% de la energía por la cogeneración con bagazo. Un porcentaje muy pequeño corresponde a la industria del níquel (Oficina Nacional de Estadísticas, 2018). El uso de bagazo para la producción de bioetanol de segunda generación o la conversión térmica en biocombustible, en lugar de su uso tradicional como combustible para la cogeneración en la fábrica de azúcar, ha planteado algunas nuevas preocupaciones sobre su posible sustituto (Alonso-Pippo and Luengo, 2013).

1.3.2 Política energética

En 2012, el gobierno cubano creó la Comisión Gubernamental para el Desarrollo de Políticas para el desarrollo de fuentes de energía renovables durante el período 2014-2030. Un principio importante incluido en la política es que el uso de fuentes de energía renovables debe diseñarse en ambas direcciones, conectarse a la red del Sistema Nacional de Energía Eléctrica (SNEE) y reducir la demanda de energía de los consumidores, incluso proporcionarles energía. El programa de generación de energía para el año 2030 para el desarrollo de fuentes de energía renovables incluye, entre otros aspectos, la instalación de 13 parques eólicos que generan 633 MW, 25 plantas bioeléctricas adyacentes a las centrales azucareras 870 MW, energía solar fotovoltaica 700 MW y 56 MW generado por 74 centrales hidroeléctricas (Unión eléctrica de Cuba, 2015).

La política energética está planificando para el año 2030 un suministro eléctrico del 24% cubierto por energías renovables, especialmente un aumento en el uso del 11,5% de la biomasa en comparación con 2013 (Guerra, 2015).

1.4 Biomasa

La biomasa se puede definir como cualquier materia orgánica que conformó o es parte de un organismo vivo, la cual es una fuente de energía renovable. La canasta energética mundial presenta en los últimos años un claro interés por las fuentes de energía renovables, debido a la posibilidad del mencionado agotamiento de las fuentes de energía de origen fósil (Belderok, 2007).

La biomasa, representa el 35% del consumo de energía primaria en los países en desarrollo, elevando el total mundial a 14%. Gran parte de la energía de biomasa se produce a partir de la madera y sus residuos, seguido por los residuos sólidos urbanos, los residuos agrícolas y los gases de vertedero (ver figura 4).

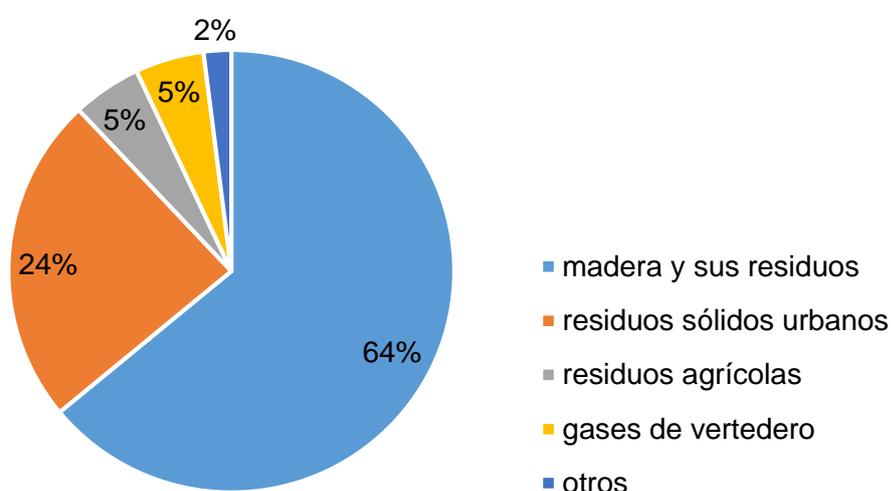


Figura 4. Distribución global del consumo de energía proveniente del procesamiento de la biomasa. Fuente: (AIE, 2014, Bardalai, 2015).

1.4.1 Principales tipos de biomasa

Se pueden considerar tres grandes grupos de biomasa respecto a la fuente (Joseph et al., 2001b, Lodos and Font, 2000a):

1. Biomasa natural: proviene de los ecosistemas naturales. Su aprovechamiento energético masivo podría originar una rápida degradación de los ecosistemas naturales.
2. Biomasa residual: proviene de actividades agrícolas, ganaderas y forestales, subproductos agroalimentarios y madereros, así como los residuos sólidos urbanos y biodegradables.
3. Cultivos energéticos: se obtienen con el objetivo de su aprovechamiento energético y se caracterizan por una gran producción de materia por unidad de tiempo y con mínima atención al cultivo. Ellos son ya una realidad en algunos países, como Brasil y Estados Unidos. En Cuba su mayor exponente es la caña energética.

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

Hasta ahora, el principal incremento en la utilización de la biomasa como fuente de energía ha estado basado en las biomásas de tipo residual, pero en la actualidad son los cultivos energéticos los que se vislumbran como una posible alternativa para solucionar, en parte, los problemas energéticos y económicos del sector agrícola.

En los países tropicales la caña de azúcar es una biomasa abundante que tiene como utilización principal la producción de azúcar, en el caso específico de Cuba es la principal procesadora de biomasa.

La caña de azúcar puede ser considerada como una fuente muy eficiente para la producción de alcohol. El hecho de que el bagazo resultante del proceso de elaboración de la azúcar, puede ser usado además como fuente energética para hacer funcionar una destilería, brinda un beneficio adicional para un óptimo balance energético en comparación con las otras materias primas. Adicionalmente se puede utilizar como fuente de materias primas para una gama de derivados, algunos de los cuales constituyen alternativas de sustitución de otros productos con impacto ecológico adverso (cemento, papel obtenido a partir de pulpa de madera, etc).

La biomasa se utiliza principalmente para quemarse como combustible, para obtener mediante la combustión energía en forma de calor en una caldera para posteriormente mediante procesos tecnológicos generar vapor donde este se utilizará para el funcionamiento de diferentes procesos de aquí sus diferentes características (García et al., 2013, Oasmaa et al., 2012).

1.4.2 Características generales de la biomasa

Entre las características más importantes a tener en cuenta en las biomásas están su humedad, material volátil, cenizas, carbono fijo entre otras.

La humedad de las biomásas es representada como la cantidad de agua por unidad de masa de sólido seco. El contenido de humedad de las biomásas está clasificado en dos categorías: humedad libre y humedad ligada. La humedad libre hace referencia a la humedad que puede ser adsorbida en la parte externa de las biomásas, la cual es lograda por el equilibrio de difusión del agua entre el aire atmosférico y la partícula sólida; por otro lado, la humedad ligada es asociada al contenido de agua que se encuentra en el interior de los capilares y poros de las estructuras celulares, además del agua unida por puentes de hidrógeno con otros compuestos presentes en las biomásas.

El contenido de **material volátil** hace referencia a los compuestos orgánicos condensables y no condensables que son liberados de la biomasa cuando esta es calentada. Este parámetro

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

está ligado a la temperatura y tasa de calentamiento. El contenido de materia volátil de las biomásas, es por lo general mayor al de los carbones y puede estar entre 40-80 % peso/peso (% peso base seca y libre de cenizas). La volatilidad desde el punto de vista químico, físico y de la termodinámica es una medida de la tendencia de una sustancia a pasar a la fase de vapor (Elder, 1983).

El contenido de **cenizas** es el residuo inorgánico que queda luego de que la biomasa ha sido sometida a combustión completa. Los principales elementos presentes en las cenizas son el Na, K, Ca, Si, Fe, Mg, Mn, Cl, Cr. Las biomásas lignocelulósicas, por lo general, tienen contenidos de cenizas menores del 1% (García-Pérez et al., 2010), sin embargo, hay excepciones como la cascarilla de arroz y los residuos de tabaco que contienen entre 5-20 % de material inerte, en su mayoría compuesto de óxidos de silicio (Arbeláez et al., 2013).

El porcentaje de **carbono fijo** es la masa de materia orgánica que queda luego de que se ha liberado el material volátil y la humedad. No existe una norma para determinar de manera directa el porcentaje de carbono fijo, normalmente esto se hace sustrayendo el material volátil, la humedad y el contenido de cenizas del peso original de la biomasa (Melero et al., 2012).

1.4.3 Principales usos de la biomasa

La biomasa se utiliza principalmente como combustible, para obtener mediante la combustión, energía en forma de calor en una caldera para posteriormente, mediante procesos tecnológicos generar vapor. Este se utiliza para el funcionamiento tanto de turbogeneradores como en los procesos tecnológicos de la industria, como puede ser, por ejemplo, en los centrales azucareros para la obtención de azúcar, o simplemente para la cocción de alimentos.

Históricamente la producción de energía eléctrica en Cuba, ha tenido como soporte principal la utilización de centrales termoeléctricas, que consumen actualmente alrededor del 40% de los combustibles derivados del petróleo, para generar más del 80% de la electricidad total producida en el país (FAO, 2017), una de las alternativas viables para cambiar esta dependencia de los combustibles importados, es logrando el aprovechamiento de las fuentes renovables de energía, donde va a tener un papel fundamental la explotación de tecnologías mucho más baratas y que contribuyan con el medio ambiente. A partir de este análisis sólo la utilización de la biomasa como fuente de energía representa una alternativa potencial y real para la disminución del consumo de portadores energéticos convencionales en la generación de electricidad. Por lo tanto, en Cuba se cuenta con un gran potencial para poder desarrollar el uso de la biomasa, la principal problemática es el pobre aprovechamiento de la capacidad potencial que se podría obtener debido a diversos factores como pudiese ser la agricultura (siembra de plantación y plagas) y la explotación máxima y eficiente de las tierras cultivadas (Belderok, 2007).

1.4.3.1 Usos de los residuos lignocelulósicos del procesamiento de la caña de azúcar en Cuba

La biomasa residual proviene de las actividades agrícolas, ganaderas y forestales, subproductos agroalimentarios y madereros, así como los residuos sólidos urbanos y biodegradables. Este es el caso de residuos como el bagazo, la paja de caña, la cáscara de arroz y las excretas de animales, entre otros (Joseph et al., 2001a, Lodos and Font, 2000b).

En nuestro país, las principales fuentes de biomasa para la producción de energía se encuentran concentradas en el bagazo de caña (incluyendo la paja); representando estas alrededor de 1 249 700 TEP (80 % del total) (Oficina Nacional de Estadísticas, 2018).

La generación de electricidad en la industria azucarera es resultado de la cogeneración eléctrica que se practica en los mismos, por este motivo solo se está realizando durante el período de zafra. El combustible que se utiliza con este fin es el bagazo que se obtiene durante la molienda de la caña de azúcar (Alonso-Pippo et al., 2008).

1.4.4 Principales transformaciones de la biomasa

En la actualidad existen tres grandes grupos mediante los cuales se pueden llevar a cabo los procesos de conversión de la biomasa: conversión biológica, conversión termoquímica y conversión mecánica, de los cuales se derivan los diferentes productos del procesamiento, enfatizando en los de origen termoquímico (ver figura 5).

De los procesos termoquímicos se obtienen generalmente tres componentes principales: sólidos, líquidos y gaseosos. La proporción de los mismos está determinada en dependencia del tipo y parámetros del proceso, además del equipamiento empleado.

Existen varias rutas de conversión termoquímica de biomasa, como la pirólisis, la gasificación y la combustión como se muestra en la figura 5.

La gasificación es un tratamiento térmico de la biomasa, que resulta en gran producción de productos gaseosos y pequeñas cantidades de bio-carbón y cenizas. La gasificación se lleva a cabo a altas temperaturas con el fin de optimizar la producción de gas (Balat et al., 2009a).

La combustión es una tecnología comercial bien establecida con aplicaciones en muchos de los procesos industriales. Su desarrollo se concentra en resolver los problemas medioambientales. La combustión está bien establecida y se practica ampliamente con muchos ejemplos de plantas especializadas. La combustión es la reacción química en la que se combinan el O₂ del aire con los elementos oxidantes del combustible para dar lugar a un desprendimiento de calor (Bridgwater, 2006).

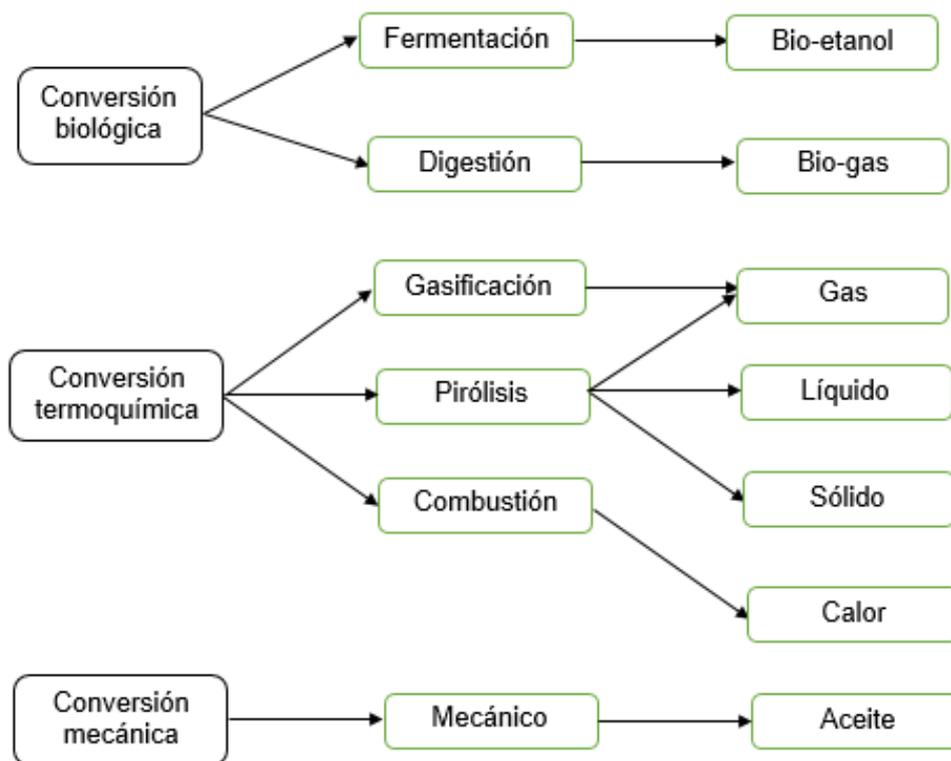


Figura 5: Esquema de los procesos de conversión de biomasa y productos del procesamiento termoquímico. Fuente: (Gómez et al., 2008, Bridgwater, 2006).

La pirólisis es básicamente un proceso de calentamiento de la biomasa en ausencia de oxígeno, en el cual se produce una descomposición de la biomasa en una fracción de gases volátiles condensables de los cuales se obtienen los bio-aceites, una fracción de gases no condensables y la materia sólida remanente, denominada bio-carbón.

La pirólisis se puede utilizar también como una forma de tratamiento termal para reducir el volumen de los residuos y producir combustibles como subproductos. También ha sido utilizada para producir un combustible sintético para motores de ciclo diésel a partir de residuos plásticos (British Petroleum p.l.c., 2013, Gómez et al., 2008). Aunque todavía la pirólisis está en fase de desarrollo, en el escenario energético actual, ha recibido especial atención, ya que puede convertir directamente la biomasa en productos sólidos, líquidos y gaseosos por descomposición térmica en ausencia de oxígeno (Oasmaa et al., 2010).

1.5 Pirólisis

El proceso de pirólisis se clasifica, dependiendo de las condiciones de funcionamiento, en cuatro subclases: rápida, intermedia, torrefacción, carbonización como se muestra en la tabla 1 (Barreto et al., 2012, British Petroleum p.l.c., 2013).

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

En lo adelante se hará énfasis en la pirólisis rápida ya que es el tipo de proceso empleado para la obtención de las muestras de bio-aceites, objeto de estudio de esta tesis.

En la década de los 80, los investigadores encontraron que el componente líquido de la pirólisis podría aumentar mediante pirólisis rápida, donde se calienta la materia prima biomasa a un ritmo acelerado y los vapores producidos se condensan también rápidamente.

La pirólisis rápida, definida con más precisión como termólisis, es un proceso en el que un material como la biomasa, es rápidamente calentado a altas temperaturas en ausencia de aire (especialmente el O₂).

Tabla 1: Tipos de pirólisis. Fuente: (Balat et al., 2009b, Goyal et al., 2008).

Tipo	Condiciones	Líquido	Sólido	Gas
Rápida	Temperatura del reactor (500 °C) Tasas de calentamiento altas >1000 °C/s Tiempos de residencia cortos ~1 s	75%	12%	13%
Intermedia	Temperatura del reactor (400-500 °C) Tasas de calentamiento altas 1-1000 °C/s Tiempos de residencia cortos ~1-10 s	50%	25%	25%
Torrefacción	Temperatura del reactor (~290 °C) Tasas de calentamiento altas 1 °C/s Tiempos de residencia ~30 min	0-5%	77%	23%
Carbonización	Temperatura del reactor (400-500 °C) Tasas de calentamiento altas 1 °C/s Tiempos de residencia largos, horas-días	30%	35%	35%

1.6 Tendencias actuales en el desarrollo de los bio-aceites

La producción de bio-aceites entra en la lista de prioridades de los países desarrollados y en vías al desarrollo. Varios son los factores que influyen en el acelerado crecimiento de la obtención de bio-aceites (ONU, 2013). La producción de bio-aceites se quintuplicó en menos de una década, según un estudio dado a conocer por un grupo de expertos sobre seguridad alimentaria y nutricional de la ONU (Centro de Investigación y Desarrollo del Transporte, 2011). A lo anteriormente mencionado se suma la producción de las mezclas combustibles que hace años ha tenido un aumento de 1,5 veces a escala mundial entre los años 2005 y 2009, englobando tanto la producción de biodiésel, los medios de transporte a base de gasoil o nafta. Actualmente la producción de bio-aceites está compuesta en elevada proporción por el bio-etanol (ONU, 2013).

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

Este incremento en el desarrollo de los bio-aceites presenta significativos beneficios ecológicos, económicos y mecánicos ya que estos provienen de recursos renovables, son menos contaminantes que los combustibles fósiles pues reducen significativamente la emanación de partículas de humo y las emisiones de CO₂. Dentro de los beneficios mecánicos posee un importante poder lubricante, por lo que puede ser considerado un aditivo para mejorar la lubricidad. Además, el gasoil sin azufre pierde cualidades lubricantes y para suplir dicha desventaja, deben usarse aditivos (Nezahat et al., 2009).

1.6.1 Desarrollo de los biocombustibles en Cuba

En Cuba el empleo de esta tecnología se encuentra limitada por el alto costo y novedosa tecnología de las mismas, sin embargo, algunas universidades y centros de investigación han realizado trabajos científicos. Una muestra de ello son los trabajos realizados en el Centro de investigaciones del petróleo, en La Habana, donde se realizó un estudio teniendo en cuenta la pérdida de lubricidad de la mezcla etanol-diésel provocado por la adición de etanol. El estudio se basó en la posible adición del biodiésel para retomar las propiedades del diésel comercializado en nuestro país teniendo muy buenos resultados. Se utilizó un 8% de etanol anhidro más un 2% de biodiésel (Lin and Tavlarides, 2013).

En el Centro de investigación y desarrollo del transporte de Cuba han logrado algunos avances en la introducción del etanol como combustible en el transporte automotor. Las investigaciones se basan en el empleo de etanol hidratado para mezclarlo con gasolina y diésel. En el estudio se mezcló un 25% de etanol en el diésel y gasolina, pero en este caso surgió el inconveniente de la necesidad de utilizar un kit para la alimentación independiente de etanol y diésel lo cual significa una complicación en el sistema de alimentación y mayores costos de inversión (Goyal et al., 2008).

La Universidad Central de las Villas junto con la Universidad de Gante, Bélgica, han realizado estudios en la obtención de biogás, alcoholes y recientemente los trabajos realizados por Rodríguez Machín para la obtención de mejores rendimientos y calidad de los bio-aceites obtenidos a partir de la pirólisis rápida de los residuos lignocelulósicos de la caña de azúcar mediante el tratamiento ácido de los mismos.

1.7 Características generales de los bio-aceites obtenidos por pirólisis

Entre las características más importantes a tener en cuenta en un bio-aceite están su densidad, estabilidad térmica, viscosidad, el contenido de agua, los sólidos, el poder calórico, la solubilidad y los puntos de inflamación y de combustión.

1.7.1 Densidad

La densidad es un parámetro importante para los sistemas de inyección de combustible diésel. Muchas características de rendimiento, tales como el número de cetano y el poder calorífico, se relacionan con la densidad. Esta propiedad influye en la eficiencia de atomización del combustible. La evaluación de la viscosidad de un combustible es muy importante porque valores por encima o por debajo de ciertos límites pueden causar problemas de funcionamiento en el motor, tales como depósitos, daños en el sistema de inyección, y más pobre atomización del combustible, por lo tanto, puede comprometer la inyección de combustible y la vida útil del mismo. El sistema de inyección de un motor diésel controla el volumen de combustible a ser inyectado. Por lo tanto, los motores diésel están diseñados para funcionar dentro de un determinado rango de valores de densidad. Por tanto, grandes variaciones en la densidad pueden dar lugar a cambios significativos en la masa de combustible inyectado, lo que resulta en una mezcla pobre de aire/combustible y posiblemente provocando problemas, como pérdida de energía, aumento del consumo de combustible, y el aumento de las emisiones contaminantes (Barreto et al., 2012).

1.7.2 Estabilidad térmica

La estabilidad térmica de un combustible se define como su capacidad para soportar el estrés a altas temperaturas durante un tiempo razonable sin notable deterioro. Tal deterioro puede incluir el cambio de color, formación de depósitos sólidos, los cambios en las propiedades físicas, químicas y propiedades de combustión, etc. Aunque la estabilidad térmica del diésel ha sido explorada, una amplia investigación sobre la estabilidad del combustible jet ha proporcionado las principales variables que afectan y controlan la descomposición del combustible y la formación de depósitos sólidos. Estas variables se dividen en dos categorías: (1) variables químicas (o variables relacionadas con el combustible), incluyendo el tipo de combustible, contenidos de procesamiento de combustible, la composición del combustible, oxígeno / azufre / nitrógeno y aditivos de combustible, y (2) variables físicas (o variables de funcionamiento) incluyendo la temperatura, presión, flujo de calor, el régimen de flujo, prueba de duración (Yildiz, 2015).

Los aceites de biomasa contienen compuestos que, durante el almacenamiento o la manipulación, pueden reaccionar entre sí para formar moléculas más grandes. Estas reacciones dan como resultado cambios indeseables en las propiedades físicas, como el aumento de la viscosidad y el contenido de agua con una disminución correspondiente de la volatilidad. Debido a que los cambios progresan lentamente con el tiempo, el proceso se denomina "envejecimiento". Normalmente, la viscosidad del bio-aceite disminuye con su contenido de agua. Sin embargo, la liberación de agua observada durante el envejecimiento es bastante pequeña y su efecto se compensa por el aumento en el peso molecular promedio

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

del aceite. Por lo tanto, la tasa de aumento de la viscosidad, directamente relacionada con el peso molecular promedio, puede ser una medida de la tasa de envejecimiento. La tasa de envejecimiento depende de la composición del aceite, por lo tanto, de la materia prima, de las condiciones de pirólisis, de la eficiencia de la eliminación de sólidos y la recolección del producto. Sin embargo, el factor más importante es la temperatura, ya que afecta exponencialmente la velocidad de las reacciones químicas. Sin embargo, condiciones de almacenamiento severas pueden causar tal aumento de agua y de contenido de material de alto peso molecular en el aceite que se produce la separación de fases, con una parte superior rica en agua de baja viscosidad y una capa gruesa de alquitrán en la parte inferior. Este alquitrán puede convertirse además en un material gomoso y, eventualmente, en un sólido carbonoso. (Oasmaa and Czernik, 1999).

Sobre la base de una buena correlación en los datos de envejecimiento, ocurren reacciones químicas relativamente similares en el rango de temperatura. Esta es la base para realizar una prueba de envejecimiento acelerado a temperaturas elevadas y luego aplicar los resultados para predecir el almacenamiento de bio-aceites a temperaturas más bajas. La ventaja de las pruebas de envejecimiento acelerado es el corto tiempo (24 horas) requerido para demostrar las propiedades de envejecimiento de un bio-aceite en particular (Czernik et al., 1994, Oasmaa et al., 2011). Mientras que la prueba de envejecimiento a largo plazo se realiza a temperatura ambiente durante 12 meses para evaluar el efecto del envejecimiento natural.

1.7.3 Clasificación de los bio-aceites según el índice de pseudoplasticidad

La clasificación de un bio-aceite en newtoniano o no está dada por la determinación del índice de pseudoplasticidad, para esto se han propuesto numerosas ecuaciones empíricas o modelos para expresar la relación que vincula la tensión cortante y el gradiente de viscosidad. Por lo que existen cinco modelos representativos: Modelo de Bringham, Modelo de Ostwald-de Waele, Modelo de Eyring, Modelo de Ellis, Modelo de Reiner-Philippoff. Todas las ecuaciones contienen parámetros empíricos positivos cuyo valor numérico puede determinarse correlacionando los datos experimentales de la tensión cortante vs. el gradiente de velocidad.

1.7.3.1 Ley de Newton de la viscosidad

Para poder entender el comportamiento de la viscosidad, consideremos un fluido (líquido o gas) contenido entre dos grandes laminas planas y paralelas, de área A , separadas entre sí por una distancia muy pequeña Y (véase figura 6). El sistema está inicialmente en reposo,

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

pero que al cabo del tiempo $t = 0$, la lámina inferior se pone en movimiento en la dirección del eje x , con una velocidad constante V . A medida que transcurre el tiempo el fluido gana cantidad de movimiento, y, finalmente se establece el perfil de velocidad en régimen estacionario, que se indica en la figura 6. Una vez alcanzado dicho estado estacionario de movimiento, es preciso aplicar una fuerza constante F para conservar el movimiento de la lámina inferior. Esta fuerza viene dada por la siguiente expresión (suponiendo que el flujo es laminar):

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{V}{Y} \quad \text{Ec. 1}$$

Es decir, la fuerza por unidad de área es proporcional a la disminución de la velocidad con la distancia Y . La constante de proporcionalidad μ se denomina viscosidad del fluido.

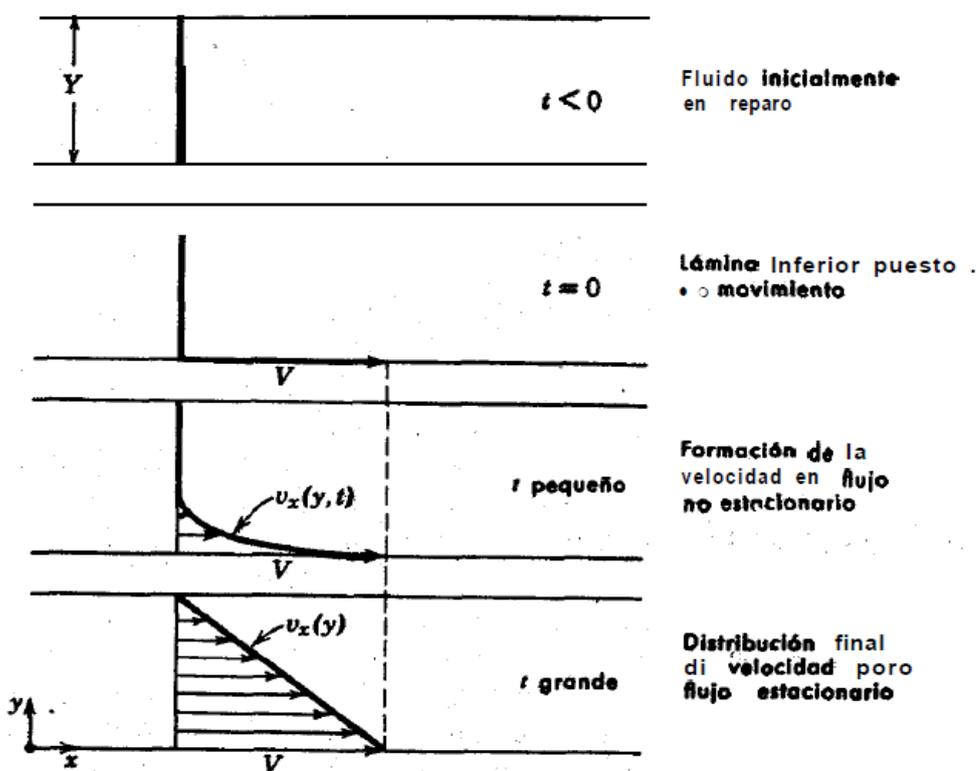


Figura 6: Formación del perfil de velocidad en estado estacionario para un fluido contenido entre dos láminas. Fuente: (Byron Bird et al., 1986)

Para utilizar la Ec. 1 es conveniente expresarla en una forma más explícita. El esfuerzo cortante que se ejerce en la dirección x sobre la superficie de un fluido, situada a una distancia constante y , por el fluido existente en la región donde y es menor, se designa por τ_{xy} , y el componente x del vector de velocidad del fluido, por v_x . Si se tiene en cuenta que v_x no es igual a $\frac{dv}{dy}$; entonces la Ec. 1 queda de la siguiente forma:

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

$$\tau_{xy} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \quad \text{Ec. 2}$$

Donde: $\tau = (N/m^2)$; $\frac{dv_x}{dy} = (s^{-1})$

Es decir, que la fuerza de cizalla por unidad de área es proporcional al gradiente negativo de la velocidad local. Ésta es la ley de Newton de la viscosidad, y los fluidos que la cumplen se denominan fluidos newtonianos. Todos los gases y la mayor parte de los líquidos sencillos, se comportan de acuerdo con la Ec. 2.

Los fluidos que no obedecen a esta ley (esencialmente pastas, suspensiones y polímeros de elevado peso molecular) se denominan fluidos no-newtonianos.

Fluidos no-newtonianos

De acuerdo con la ley de la viscosidad de Newton (Ec. 2), al representar gráficamente τ_{xy} vs. $-\frac{dv_x}{dy}$ para un fluido determinado, debe de obtenerse una línea recta que pasa por el origen de coordenadas, cuya pendiente es la viscosidad del fluido a una cierta temperatura y presión. La experiencia demuestra que, para todos los gases y los líquidos homogéneos no polimerizados, τ_{xy} es directamente proporcional a $-\frac{dv_x}{dy}$. Sin embargo, existen algunos materiales industrialmente importantes que no se comportan de acuerdo con la Ec. 2. Se conoce a estas sustancias con el nombre de fluidos no-newtonianos.

Entendiendo como fluido aquella sustancia que no puede soportar un esfuerzo sin ponerse en movimiento, podemos decir que la reología es "la ciencia del flujo y la deformación", es decir, la rama de la física que estudia el comportamiento de los fluidos sometidos a diferentes tipos de esfuerzos, también las propiedades mecánicas de los gases, líquidos, plásticos, sustancias asfálticas y materiales cristalinos. La reología se extiende desde la mecánica de los fluidos Newtonianos, por una parte, hasta la elasticidad de Hooke por otra.

El comportamiento reológico en estado estacionario de la mayoría de los fluidos puede establecerse mediante una forma generalizada de la Ec. 2.

$$\tau_{xy} = -\eta \frac{dv_x}{dy} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde η puede expresarse a su vez en función de $\frac{dv_x}{dy}$ o de τ_{xy} indistintamente.

En las regiones en que η disminuye al aumentar el gradiente de velocidad $-\frac{dv_x}{dy}$, el

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

comportamiento se denomina pseudoplástico; y dilatantes en las que η aumenta con dicho gradiente. Si η resulta independiente del gradiente de velocidad, el fluido se comporta como newtoniano y entonces $\eta = \mu$.

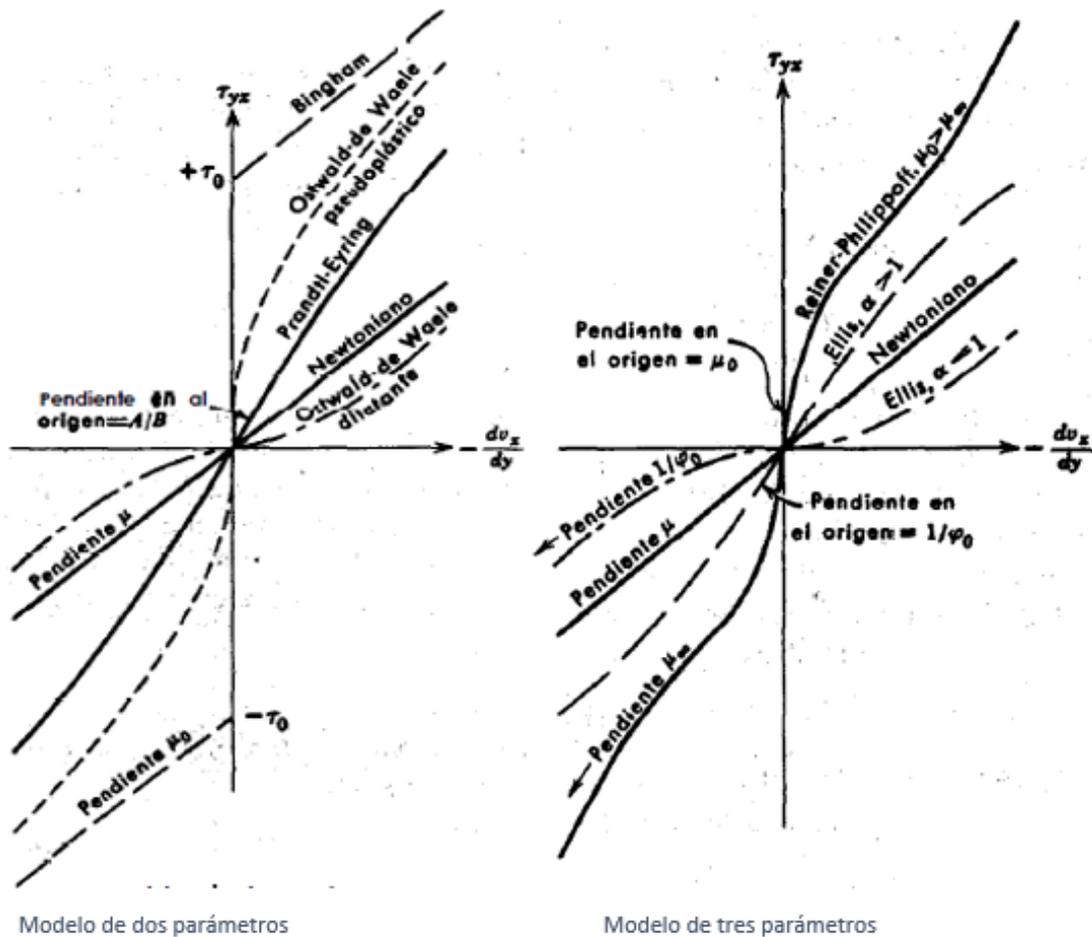


Figura 7: Diagrama reológico. Fuente:(Shames, 1995)

Los fluidos dilatantes o espesantes de cizallamiento aumentan en la viscosidad aparente a velocidades de cizallamiento más altas. Raramente se encuentran, pero un ejemplo común es una pasta sin cocinar de almidón de maíz y agua.

Se han propuesto numerosas ecuaciones empíricas o «modelos» para expresar la relación que existe, en estado estacionario, entre τ_{xy} y $\frac{dv_x}{dy}$. A continuación, se presenta un resumen de cinco modelos representativos. Todas las ecuaciones contienen parámetros empíricos positivos, cuyo valor numérico puede determinarse correlacionando los datos experimentales de τ_{xy} , frente a $\frac{dv_x}{dy}$, a temperatura y presión constantes.

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

Modelo de Bingham.

$$\tau_{xy} = -\mu_0 \frac{dv_x}{dy} \pm \tau_0 \quad \text{Ec. 4}$$

$$\text{si } |\tau_{xy}| > \tau_0 \quad \frac{dv_x}{dy} = 0 \quad \text{si } |\tau_{xy}| < \tau_0$$

La ecuación anterior se utiliza con signo “+” si τ_{xy} es positivo, y con signo “-” si es este es negativo. Toda sustancia que se comporta de acuerdo con este modelo de dos parámetros se denomina plástico de Bingham. Se caracteriza por permanecer rígida mientras el esfuerzo cortante es menor de un determinado valor τ_0 , por encima del cual se comporta de forma semejante a un fluido newtoniano. Este modelo resulta suficientemente exacto para muchas pastas y suspensiones finas.

Modelo de Ostwald-de Waele

$$\tau_{xy} = -m \left| \frac{dv_x}{dy} \right|^{n-1} \frac{dv_x}{dy} \quad \text{Ec. 5}$$

Esta ecuación de dos parámetros se conoce también con, el nombre de ley de la potencia. Para $n = 1$ se transforma en la ley de la viscosidad de Newton, siendo $m = \mu$; por consiguiente, la desviación del. valor de n con respecto a la unidad es una medida del grado de desviación del comportamiento newtoniano. Cuando n es menor que uno el comportamiento es pseudoplástico, mientras que para valores superiores a la unidad es dilatante.

Esta relación matemática es de las más utilizadas debido a su simplicidad, pero solo describe el comportamiento de un fluido no newtoniano real aproximadamente.

Modelo de Eyring

$$\tau_{xy} = A \operatorname{arcsenh} \left(-\frac{1}{B} \frac{dv_x}{dy} \right) \quad \text{Ec. 6}$$

Este modelo de dos parámetros deriva de la teoría cinética de los líquidos, de Eyring. El modelo predice el comportamiento pseudoplástico para valores finitos de τ_{xy} , y tiende asintóticamente a la ley de la viscosidad de Newton cuando τ_{xy} tiende hacia cero, siendo en este caso $\mu = A/B$.

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

Modelo de Ellis

$$-\frac{dv_x}{dy} = (\varphi_0 + \varphi_1 |\tau_{xy}|^{\alpha-1}) \tau_{xy} \quad Ec. 7$$

Este modelo consta de tres parámetros positivos ajustables: φ_0 , φ_1 y α . Si se toma para α un valor mayor que la unidad, el modelo tiende hacia la ley de Newton para valores bajos de τ_{xy} , mientras que si se elige para α un valor menor que la unidad, la ley de Newton se establece para valores elevados de τ_{xy} . El modelo presenta una gran flexibilidad, y en el cual están comprendidos, como casos particulares, tanto la ley de Newton (para $\varphi_1 = 0$), como la ley de la potencia (para $\varphi_0 = 0$).

Modelo de Reiner-Philippoff

$$-\frac{dv_x}{dy} = \left(\frac{1}{\mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{1 + \left(\frac{\tau_{xy}}{\tau_s}\right)^2}} \right) \tau_{xy} \quad Ec. 8$$

Este modelo contiene también tres parámetros positivos ajustables: μ_0 , μ_∞ , y τ_s . Teniendo en cuenta que frecuentemente se ha observado que el comportamiento newtoniano se presenta, tanto para valores muy bajos como muy elevados del gradiente de velocidad. La curva que resulta al representar gráficamente τ_{xy} vs. $\frac{dv_x}{dy}$ muestra dos puntos de inflexión que corresponden a valores de $\tau_{xy} = \pm \tau_s \sqrt{3\mu_0/\mu_\infty}$.

Los fluidos de ley de potencia se pueden subdividir en tres tipos diferentes en función del valor de su índice de comportamiento de flujo (índice de pseudoplasticidad) como se puede ver en la tabla 2.

Tabla 2: Tipos de fluidos basados en el valor de su índice de pseudoplasticidad.

n	Tipo de fluido
< 1	Pseudoplástico
1	Newtoniano
> 1	Dilatantes (menos común)

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

Los fluidos pseudoplásticos o de dilución de cizallamiento suelen ser soluciones de moléculas poliméricas grandes en un disolvente con moléculas más pequeñas. En general, se supone que las cadenas moleculares grandes caen al azar y afectan a grandes volúmenes de fluido a bajo cizallamiento, pero que gradualmente se alinean en la dirección de aumento de la cizalladura y producen menos resistencia.

Un ejemplo común de uso doméstico de un fluido de dilución fuertemente cortante es el gel de peinado, compuesto principalmente de agua y un fijador como un co-polímero de acetato de vinilo / vinilpirrolidona.

1.7.4 Poder calórico

El poder calórico es la cantidad de energía por unidad de masa o unidad de volumen de materia que se puede desprender al producirse una reacción química de oxidación. El poder calorífico expresa la energía que puede liberar la unión química entre un combustible y el comburente y es igual a la energía que mantenía unidos los átomos en las moléculas de combustible (energía de enlace), menos la energía utilizada en la formación de nuevas moléculas en las materias (generalmente gases) formadas en la combustión.

1.7.5 Solubilidad

La solubilidad es una medida de la capacidad de una determinada sustancia (sóluto) de disolverse en un determinado medio (disolvente). Los líquidos de pirólisis pueden ser considerados como mezclas, sus características dependen de la biomasa (que es la que se piroliza), el tipo de proceso de pirólisis, la producción y el tipo de almacenamiento. En la tabla 3 se muestran las principales características físicas reportadas en la literatura de los bioaceites típicos obtenidos a partir de pirólisis rápida.

Tabla 3: Propiedades físicas de los bio-aceites obtenidos por pirólisis rápida. Fuente: (Oasmaa and Peacovke, 2001).

Análisis	Bio-aceite típico
Agua, % peso	20–30
Sólidos, % peso	< 0.5
Cenizas, % peso	0.01–0.2
Estabilidad	No estable
Viscosidad (40°C), cSt	15–35
Densidad (15°C), kg/dm ³	1.10–1.30
Punto de inflamación, °C	40–110
Punto de congelación, °C	9–36
Poder calórico bajo, MJ/kg	13–18
pH	2–3
Destilabilidad	No destilable

1.7.6 Viscosidad

La viscosidad de un fluido es una medida de su resistencia a las deformaciones graduales producidas por tensiones cortantes o tensiones de tracción. Esta se corresponde con el concepto informal de "espesor", también es una propiedad física, característica de todos los fluidos que emerge de las colisiones entre las partículas del fluido que se mueven a diferentes velocidades, provocando una resistencia a su movimiento. Debido a la inestabilidad de los líquidos de pirólisis, se debe tener especial cuidado al manipular, transportar, almacenar y usar estos líquidos (Diebold, 2000).

Para medir y describir precisamente el flujo de un material es necesario confinarlo, hacer que ocurra el flujo por medios mecánicos, medir la fuerza requerida para ello y convertir las fuerzas medidas a valores específicos que puedan ser comparados con otros.

1.7.7 Cenizas en los bio-aceites

Los bio-aceites obtenidos por pirólisis contienen cenizas (que se originan del contenido de inorgánicos de la biomasa) debido a las ineficiencias en los equipos de eliminación de bio-carbón, como los ciclones, lo que lleva al arrastre de bio-carbón al sistema de recolección de líquido. Las cenizas son la parte inorgánica de los sólidos presentados anteriormente que contienen carbonos no quemados y metales. También puede contener arena utilizada en la transferencia de calor.

CAPÍTULO I: Revisión bibliográfica

Dependiendo del uso del combustible, el contenido y la composición de las cenizas tienen una influencia considerable sobre si se producirán efectos perjudiciales o no. El alto contenido de cenizas puede causar un alto desgaste en bombas e inyectores, depósitos en equipos de combustión o corrosión en turbinas de gas debido a los metales alcalinos en las cenizas. Las calderas grandes y los motores de baja velocidad pueden tolerar más cenizas que los equipos más sofisticados (Oasmaa and Peacovke, 2001).

Conclusiones parciales

1. Los combustibles fósiles constituyen la fuente de energía más empleada mundialmente. Debido al agotamiento existente de los mismos se impone el uso de la biomasa como uno de los recursos renovables más abundantes y de aceptable comportamiento respecto al medioambiente.
2. La biomasa cañera es hoy el principal recurso energético renovable utilizado en Cuba.
3. Se puede concluir que las propiedades de mayor interés de los bio-aceites son: su densidad, estabilidad térmica, viscosidad, el contenido de agua, los sólidos, el poder calórico, la solubilidad.
4. De los modelos representativos existentes para estimar el índice de pseudoplasticidad, el de Ostwald-de Waele es el más utilizado debido a su simplicidad, es de dos parámetros y describe aproximadamente el comportamiento de un fluido no newtoniano real.

2 Materiales y Métodos

2.1 Introducción

Luego de una revisión bibliográfica exhaustiva, en este capítulo se prepararán las muestras, se llevará a cabo el procedimiento para el pretratamiento, se llevarán a la mini-planta y se realizarán los análisis al bio-aceite, hasta llegar a la determinación de la viscosidad del bio-aceite.

2.2 Preparación y caracterización de la biomasa

Los materiales utilizados, paja de caña (SCT, por sus siglas en inglés) y bagazo de caña (SCB, por sus siglas en inglés), fueron suministrados por el central azucarero Efraín Alfonso en Villa Clara. SCT fue recogido directamente de la plantación de caña, mientras el SCB fue recogido 2 horas después de la molienda. Después de eso, SCT y SCB fueron secados de forma natural a temperatura ambiente durante 3 días y se molieron con un molino de cuchilla (Retsch) y tamizados a un tamaño de partículas entre 1 y 2 mm. Estos materiales fueron almacenados a temperatura ambiente en bolsas plásticas herméticamente selladas.

Estas muestras fueron pre-tratadas con ácido cítrico (0.096 kg/dm^3) como solución de lixiviación en una proporción de 0,63 kg de biomasa en 760 dm^3 de solución. El procedimiento para el pretratamiento (Figura 8) de ambas biomásas se presenta a continuación.

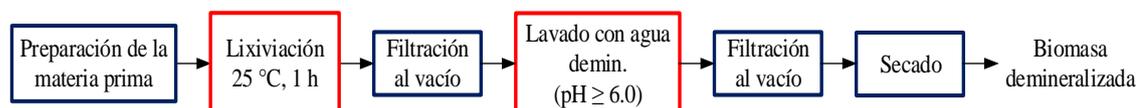


Figura 8: Procedimiento para el pretratamiento de la biomasa (Rodríguez-Machín et al., 2012).

2.3 Mini-planta, instalación

La mini-planta es una instalación desarrollada por Biomassa Technologie Groep B.V., BTG (Enschede, Holanda). Actualmente se encuentra situada en el laboratorio experimental del departamento Green Chemistry and Technology, Faculty of Bioscience Engineering, Universidad de Gante, Bélgica. Este reactor está diseñado para la producción continua de bio-aceite, aproximadamente $0,3 \text{ kg/h}$, mediante pirólisis rápida y opera utilizando tecnología de reactor de tornillo. Los bio-aceites producidos pueden analizarse y caracterizarse. Esta configuración de mini-planta se usó para obtener cantidades suficientes de bio-aceite para realizar una caracterización fisicoquímica del bio-aceite lo más completa posible. La mini planta se muestra esquemáticamente en la Figura 9.

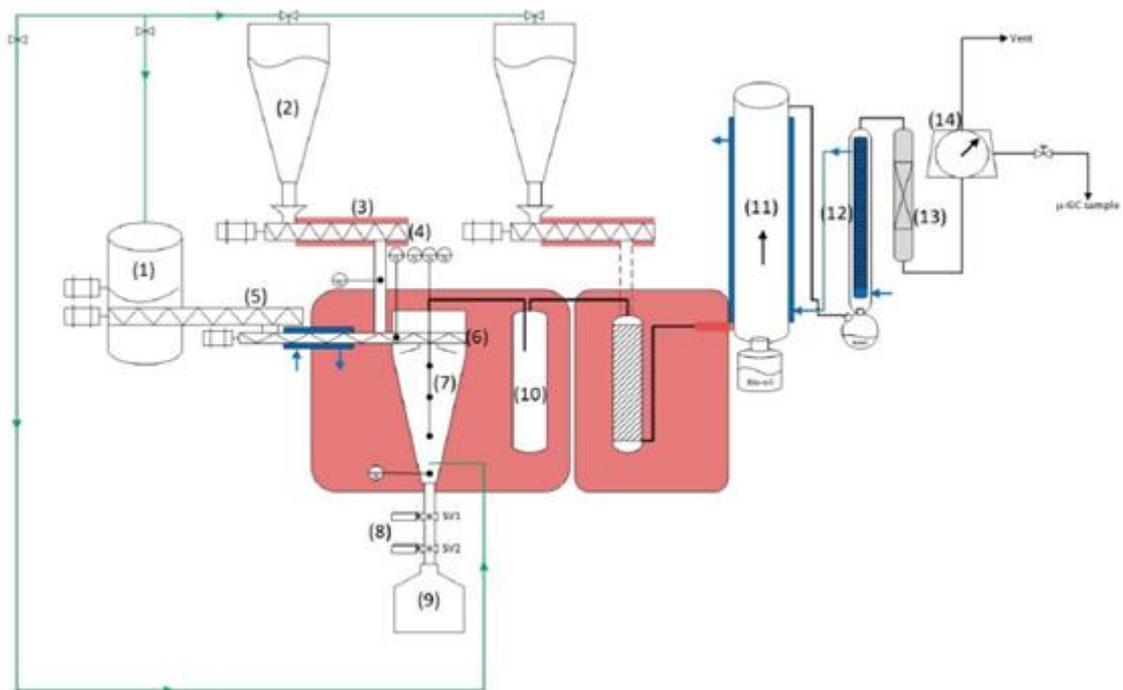


Figura 9: Esquema de la mini-planta. Fuente: (Yildiz, 2015).

(1) tolva de almacenamiento de biomasa; (2) tolva de almacenamiento del portador de calor (arena de sílice); (3) zona de calentamiento (4) transportador del portador de calor; (5) transportador de biomasa; (6) reactor de tornillo; (7) “downer”; (8) sistema de compuertas; (9) recipiente de recogida de sólidos; (10) trampa; (11) precipitador electrostático; (12) condensador de vidrio; (13) filtro de algodón; (14) medidor de flujo de gas; Verde: línea N₂; rosa: zonas calentadas; azul: zona enfriada.

El procedimiento general consiste en: la biomasa se coloca en la tolva (1) antes del experimento y se pesa de antemano. Esta tolva está equipada con un agitador para evitar la formación de grumos. A partir de aquí, la biomasa se transporta utilizando un tornillo de dosificación (5) que termina en el reactor de tornillo (6) que lleva la biomasa al “downer” (7). Aquí la biomasa se pone en contacto con la arena de sílice calentada previamente. Esta arena se almacena primero en una tolva de 25 kg (2) y se alimenta al reactor mediante a un tornillo de 110 cm de largo (4), equipado con elementos de calentamiento (3). Tanto la tolva de arena como la de biomasa constan con un flujo de nitrógeno para eliminar todo el aire atrapado, fundamentalmente el oxígeno. Solo al final de este reactor la biomasa se encuentra con la arena calentada y ambas se mezclan. La mayoría de las reacciones de pirólisis tienen lugar donde la biomasa entra en contacto con la arena caliente. El tiempo de residencia en el reactor de tornillo después del punto de contacto es de solo 1 s, después de lo cual la mezcla fluye al “downer” (7) donde la biomasa puede pirolizarse más. Este “downer” contiene un lecho de arena/biomasa de una altura específica, lo que le permite a la biomasa un tiempo adicional de

reacción. La altura de la cama depende de la apertura y cierre de un sistema de compuertas (8) que se coloca en la parte inferior de la plataforma. Este sistema de compuertas consiste en una compuerta superior e inferior que se abren y cierran alternadamente.

Después de la pirólisis, las partículas arrastradas en los vapores se separan usando una trampa (10), que es un recipiente de acero inoxidable con lana de acero en el interior, que actúa como un filtro de vapor caliente. Los vapores filtrados se condensan luego en un precipitador electrostático enfriado con agua a 5 °C (ESP, por sus siglas en inglés) (11) donde se recoge como líquido, el bio-aceite. Los vapores no condensables se desvían a través de un segundo condensador (12), después de esto pasan a través de un filtro de algodón (13), luego a través de un medidor de flujo de gas (14) y, finalmente, al escape. Durante la operación, cada 5 minutos se mide el flujo de gas no condensable y se toma una muestra de gas para ser analizada por micro cromatografía gaseosa. Las especificaciones de diseño de la mini-planta se presentan en la tabla 4.

Tabla 4: Especificaciones de diseño de la mini-planta

Especificaciones	Pirólisis rápida
Max. temperatura (°C)	600
Max. flujo de alimentación (g/h)	500
Max. flujo del portador de calor (kg/h)	10
Max. flujo del gas inerte (l/h)	150
Presión del sistema	atmosférica
Tiempo de residencia de la biomasa–solamente en el tornillo (s)	1
Tiempo de residencia del vapor caliente (s)	5

2.4 Análisis realizados al bio-aceite

Los productos de la pirólisis consisten en un líquido (denominado como bio-aceite), un producto sólido (bio-carbón) y un producto gaseoso (gases no condensables). En el caso del bio-aceite se realizaron los siguientes análisis: contenido de sólidos, contenido de agua, pH y viscosidad de los bio-aceites obtenidos. En este trabajo se procesaron los datos obtenidos del viscosímetro para la de determinación del índice de pseudoplasticidad y la viscosidad, el resto de los análisis fueron realizados por Rodríguez Machín en el 2017 que no han sido publicadas aún. A continuación, se describen brevemente las técnicas analíticas empleadas.

2.4.1 Determinación del contenido de sólidos del bio-aceite

Los sólidos que quedan atrapados en el bio-aceite a través del vapor condensado se miden teniendo en cuenta que es importante para las prácticas de combustión; las partículas causan obstrucción en las boquillas de inyección y otros problemas.

El bio-aceite se homogeniza previamente, se toma una muestra de 10-15 gramos. Se seca un microfiltro durante 15 min. en una desecadora y se pesa en un plato de aluminio. La muestra de bio-aceite se disuelve luego en 100-200 ml de mezcla de metanol/diclorometano en relación 1/1. El filtro seco se coloca en un embudo conectado a una bomba de vacío. Después, la mezcla de metanol/diclorometano y bio-aceite se vierte en el centro del filtro evitando derrame por los bordes del mismo, se añade metanol hasta que el filtrado se observe limpio. El filtro se coloca en un horno a 105 °C durante 30 minutos y se coloca en una desecadora para enfriar. Los sólidos se determinan por diferencia de peso (Rodríguez-Machín et al., 2012).

2.4.2 Determinación del contenido de agua del bio-aceite

El contenido de agua de los líquidos de pirólisis puede analizarse mediante valoración de Karl Fischer (KF) de acuerdo con ASTM E 203-96: Método de prueba estándar para agua usando la valoración volumétrica de KF. En la titulación, la muestra se disuelve en un disolvente adecuado (por ejemplo, metanol: cloroformo = 3:1) y se titula mediante un reactivo de KF (Rodríguez-Machín et al., 2012).

2.4.3 Determinación del pH del bio-aceite

Para la medición del pH de las muestras de bio-aceite se empleó un pH metro (Metrohm) introduciendo el electrodo en la muestra previamente homogenizada. El método de determinación de pH es útil en aplicaciones en la cual el bio-aceite corrosivo puede causar un daño considerable (Rodríguez-Machín et al., 2012).

2.4.4 Prueba de envejecimiento del bio-aceite

Los líquidos de pirólisis no son tan estables química o térmicamente como los combustibles de petróleo convencionales debido al alto contenido de compuestos que contienen oxígeno reactivo y los volátiles de bajo punto de ebullición. La inestabilidad de los líquidos de pirólisis puede observarse como la evaporación de componentes volátiles bajo condiciones atmosféricas, posibles reacciones con aire debido a la adsorción de O₂, aumento de la viscosidad y posible separación de fases “envejecimiento” en el tiempo, o un rápido aumento

de la viscosidad/polimerización y separación de fases cuando se calienta (Oasmaa and Peacocke, 2010). Debido a la inestabilidad de los líquidos de pirólisis, se debe tener especial cuidado al manipular, transportar, almacenar y usar estos líquidos (Diebold, 2000).

No existe un método estándar para medir la estabilidad de los líquidos obtenidos por pirólisis sin embargo existen dos formas de determinarlo: primero, de forma lenta y segundo, de forma acelerada (empleada en este trabajo). Oasmaa and Peacocke (2010) han desarrollado un método ampliamente utilizado en la literatura. Se desarrolló una prueba simple a modo de comparación rápida de la estabilidad de las diferentes muestras de bio-aceites de pirólisis obtenidos por Rodríguez Machín. En la prueba, el bio-aceite de pirólisis (45 ml en un frasco de 50 ml) se mantiene en una estufa a una temperatura de 80 °C durante un tiempo de 24 horas y se mide el aumento de la viscosidad (medido a 40 °C) (Oasmaa and Peacocke, 2010).

2.4.5 Determinación de la viscosidad del bio-aceite

Para la determinación de la viscosidad se emplea el viscosímetro digital Brookfield LVDVII + Pro (Scintek Instruments). El torque requerido para girar un objeto, como el “spindle”, en un fluido indica la viscosidad del fluido. En la figura 10 se muestra una foto del equipamiento empleado para las mediciones de viscosidad.



Figura 10: Viscosímetro y equipos periféricos. Foto: Lizet Rodríguez Machín.

CAPÍTULO II: Materiales y Métodos

El viscosímetro está equipado con un porta-muestra y un “spindle” en dependencia del tipo de muestra. En este trabajo, se usó el “spindle” SC4-18 para todas las muestras. El porta muestras tiene una chaqueta refrigerada o calentada con un líquido para controlar la temperatura. La chaqueta está acoplada a un baño termostatzado en el cual se establece la temperatura a 40 °C, el dispositivo está equipado con un sensor de temperatura, equipamiento empleado para la medición de la viscosidad. Hay que verificar si el bio-aceite se calienta a la temperatura deseada. El porta muestras se coloca dentro de la chaqueta y la temperatura se verifica con el sensor. El “spindle” se coloca al dispositivo cuando la muestra alcanza la temperatura deseada. Una vez que se alcanza la temperatura, se retira el soporte y el “spindle” se coloca en la muestra sumergiéndolo lentamente.

La cantidad de muestra debe ser exactamente suficiente para llenar el soporte hasta el borde cuando el “spindle” está colocado en el porta-muestra. De esta forma, la cantidad de muestra siempre es exactamente la misma. Luego se programa el viscosímetro a diferentes velocidades de rotación, en este trabajo se fijaron a: 10, 48, 86, 124, 162 y 200 min⁻¹. El torque no debe exceder el 100%. En cada muestra de bio-aceite obtenido el software empleado brinda los valores de la tensión cortante y el gradiente de velocidad además de la viscosidad para cada velocidad del “spindle” seleccionada.

Determinación del índice de pseudoplasticidad

Una forma de determinar este índice es a través de la ecuación de regresión según el modelo de Ostwald-de Waele, también conocida como ley de potencia de Ostwald - de Waele, esta relación matemática es útil debido a su simplicidad, pero solo describe aproximadamente el comportamiento de un fluido no newtoniano real.

Un fluido de ley de potencia, o la relación de Ostwald-de Waele, es un tipo de fluido newtoniano generalizado para el cual la tensión cortante, τ , en (N/m²) viene dada por:

$$\tau = K \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^n$$

Donde:

K, es el índice de consistencia del flujo, Pa.sⁿ

$\frac{\partial v}{\partial y} = D_r$, es la tensión cortante o gradiente de velocidad perpendicular al plano de corte, s⁻¹

n, índice de pseudoplasticidad

En el caso que n fuera menor que uno, la ley de potencia predice que la viscosidad efectiva disminuiría al aumentar la velocidad de cizallamiento indefinidamente, y viscosidad cero a medida que la velocidad de cizallamiento se acerca al infinito, pero un fluido real tiene ambos

CAPÍTULO II: Materiales y Métodos

una viscosidad efectiva mínima y máxima que depende de la química física a nivel molecular. Por lo tanto, la ley de potencia puede ser una buena descripción del comportamiento de los fluidos en el rango de velocidades de cizalla a las que se ajustaron los coeficientes. Hay varios otros modelos que describen mejor el comportamiento de flujo completo de los fluidos dependientes del corte, pero lo hacen a expensas de la simplicidad, por lo que la ley de potencia todavía se usa para describir el comportamiento del fluido, permitir predicciones matemáticas y correlacionar datos experimentales.

Para clasificar el bio-aceite en newtoniano o no se determinó el índice de pseudoplasticidad empleando la ley de potencia.

Aplicando logaritmo a ambos miembros de (1) se obtiene una ecuación lineal.

$$\ln(\tau) = n \cdot \ln(Dr) + \ln(K) \quad (II)$$

La ecuación de regresión se puede obtener por el correspondiente al modelo:

$$y = a \cdot x + b \quad (III)$$

Donde:

$$\ln(\tau) = y, \quad \ln(K) = b, \quad \ln(Dr) = x \quad y \quad n = a$$

Conclusiones Parciales:

1. Dentro de los análisis a realizar al bio-aceite luego de producido en la mini-planta están: determinación del contenido de sólidos del bio-aceite, determinación del contenido de agua del bio-aceite, determinación del pH del bio-aceite, prueba de envejecimiento del bio-aceite, determinación de la viscosidad del bio-aceite.
2. Para clasificar el bio-aceite en newtoniano o no se determina el índice de pseudoplasticidad empleando la ley de potencia de Ostwald-de Waele.

3 Resultados y discusión

3.1 Introducción

Luego de la obtención de las muestras por pirólisis rápida se hace necesario estudiar las características más importantes a tener en cuenta en un bio-aceite, entre las cuales están su densidad, viscosidad, el valor calórico y los puntos de inflamación y de combustión, y para conocer la clasificación de cada muestra de acuerdo al índice de pseudoplasticidad, se aplica la ecuación de regresión según el modelo de Ostwald-de Waele, también conocida como ley de potencia de Ostwald - de Waele.

3.2 Análisis químico-físicos realizados a las muestras de bio-aceites

En las muestras de los bio-aceites obtenidos por pirólisis, el agua está disuelta o existe como una emulsión, por tanto, no puede ser eliminada por métodos físicos (como la centrifugación). El agua tiene tanto efectos positivos como negativos en bio-aceites obtenidos por pirólisis, aunque la reducción del contenido de agua en el bio-aceite mejoraría su poder calórico y su estabilidad además puede reducir la demora de encendido, pero su ausencia incrementaría la viscosidad del bio-aceite.

Los bio-aceites de pirólisis contienen compuestos de bajo punto de ebullición ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) y otros que son solubles en agua, por lo que no se pueden utilizar métodos de secado convencionales o destilación de xileno sin una significativa pérdida de productos químicos de bajo peso molecular y la ocurrencia de reacciones secundarias en el bio-aceite.

La cantidad de sólidos en los bio-aceites de pirólisis es variable. Esto puede causar erosión en las bombas y boquillas de inyección, bloqueos y altas emisiones de partículas. Los bio-aceites de pirólisis típicamente contienen menos de 0,5% en peso de sólidos de tamaño medio de partícula de aproximadamente $5\text{ }\mu\text{m}$ cuando se usan ciclones para eliminar el bio-carbón de los vapores durante la pirólisis. La cantidad de sólidos (bio-carbón y arena residual) en el bio-aceite se debe a la materia prima (tipo y distribución del tamaño de partícula), tipo de proceso (ejemplo: de lecho fluidizado) y al efecto de ciclones u otro tipo de técnicas de eliminación del bio-carbón. Dependiendo de las densidades y el tiempo de almacenamiento, los sólidos se pueden encontrar en la superficie o en el fondo del líquido (Rodríguez-Machín et al., 2012).

Los resultados del análisis inmediato realizados a las muestras no tratadas y las tratadas con ácido cítrico se presentan en las tablas 5 y 6, respectivamente. Estos fueron realizados por Rodríguez Machín y Feys en 2017.

Tabla 5: Análisis inmediato del bagazo (SCB) y paja (SCT) de caña sin tratar.

	SCB	SCT
Humedad (g/g)	0.031	0.021
Volátiles (g/g, base seca)	0.801	0.752
Carbono fijo (g/g, base seca)	0.181	0.168
Cenizas (g/g, base seca)	0.019	0.074

La tabla 5 muestra como principal diferencia entre las dos muestras de biomasa no tratadas el contenido de cenizas que ha sido ampliamente referido en la literatura como un elemento que afecta la viscosidad del bio-aceite obtenido por pirólisis (Patwardhan, 2010). Las características de las muestras tratadas con ácido cítrico siguiendo el proceso de tratamiento presentado en la figura 7 se muestran en la tabla 6.

Tabla 6: Análisis inmediato del bagazo y paja de caña pretratados con ácido cítrico (0.096 kg/dm³).

	SCB-CA	SCT-CA
Humedad (g/g)	0.028	0.027
Volátiles (g/g, base seca)	0.805	0.765
Carbono fijo (g/g, base seca)	0.185	0.178
Cenizas (g/g, base seca)	0.011	0.057

Los bio-aceites obtenidos por pirólisis rápida de la biomasa tratada y sin tratar se caracterizaron a través del pH, contenido de agua y de sólidos, los cuales se presentan en la tabla 7. Además, se hizo la prueba de la estabilidad de los bio-aceites y determinó la viscosidad a 40 °C de las muestras frescas (no envejecidas) y las envejecidas. Estos resultados se discuten posteriormente en la sección 3.3.

Tabla 7: Características de bio-aceites obtenidos por pirólisis rápida (500 °C) de las biomásas tratadas con ácido cítrico y sin tratar. Las desviaciones estándar se incluyen.

Características	SCB	SCB-CA	SCT	SCT-CA
pH	2.5±0.1	2.9±0.3	3.3±0.3	2.5±0.1
contenido de agua (% peso)	34.9±0.9	33.48±2.8	59.1±1.4 (FA) 17.8±0.5 (FO)	26.8±2.0
contenido de sólidos (% peso)	0.8±0.1	0.9±0.2	2.2±0.01	2.0±0.3

Nota: FA: fase acuosa, FO: fase oleosa

El pH es una representación de cuan corrosivo puede ser el bio-aceite, pero no indica la concentración de los constituyentes ácidos. Todas las muestras de los bio-aceites obtenidas por pirólisis rápida de SCB y SCT tratadas con ácido cítrico y sin tratar es bajo entre 2–3 lo cual está en correspondencia con los valores reportados por (Oasmaa and Peacocke, 2001) para bio-aceite típicos (ver tabla 3).

3.3 Determinación del índice de pseudoplasticidad

3.3.1 Determinación del índice de pseudoplasticidad (muestras frescas)

Para cada muestra de bio-aceite se hicieron determinaciones en el viscosímetro empleando tres muestras con sus réplicas en cada caso. Para la obtención del índice de pseudoplasticidad se empleó el modelo de Ostwald-de Waele. Se graficó logaritmo natural del gradiente de velocidad vs el logaritmo natural de la tensión cortante (figuras 11 y 12) de los datos provenientes del viscosímetro rotatorio (ver anexos) para las muestras de bio-aceite obtenido por pirólisis del bagazo sin y con tratamiento.

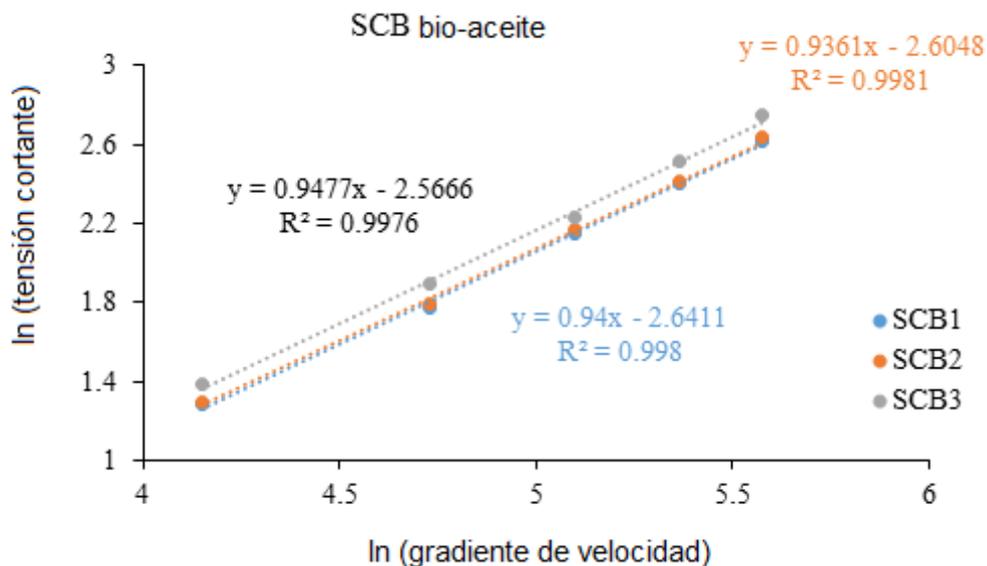


Figura 11: Estimación del índice de pseudoplasticidad del bio-aceite obtenido por pirólisis del bagazo sin tratar.

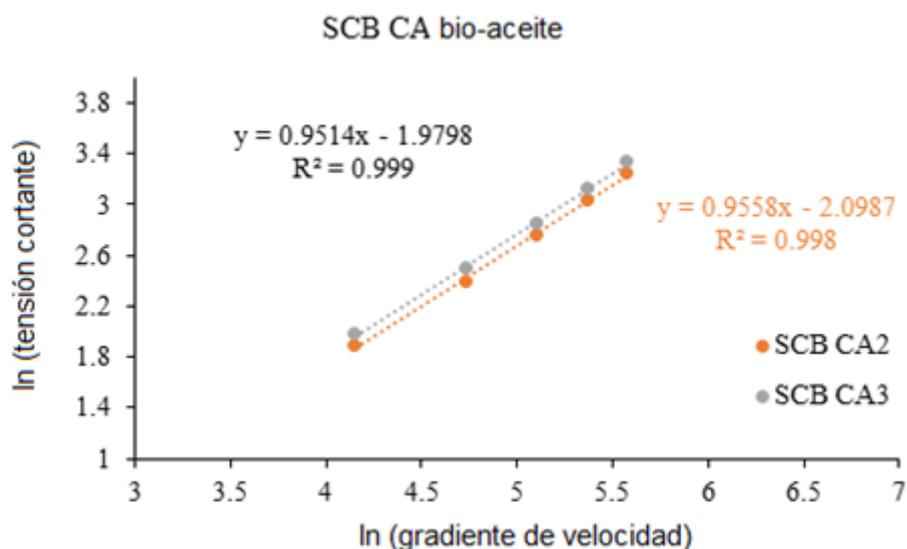


Figura 12: Estimación del índice de pseudoplasticidad del bio-aceite obtenido por pirólisis del bagazo tratado con ácido cítrico.

La muestra de bio-aceite proveniente de la pirólisis de la paja de caña sin tratar presentó separación de fase debido al alto contenido de agua (FA: 59.1 ± 1.4 y FO: 17.8 ± 0.5 , ambas en %peso). Estudios anteriores señalan que el contenido de agua entre 15 y 30% en el bio-aceite no deriva en separación de fases pero para valores superiores si es posible que ocurra (Oasmaa and Czernik, 1999). Por lo anteriormente explicado, a esta muestra no se realizó la medición de viscosidad al no haber sido posible la homogenización de la misma.

En la figura 13 se grafica el logaritmo natural del gradiente de velocidad vs el logaritmo natural de la tensión cortante para la muestra de paja de caña tratada con ácido cítrico.

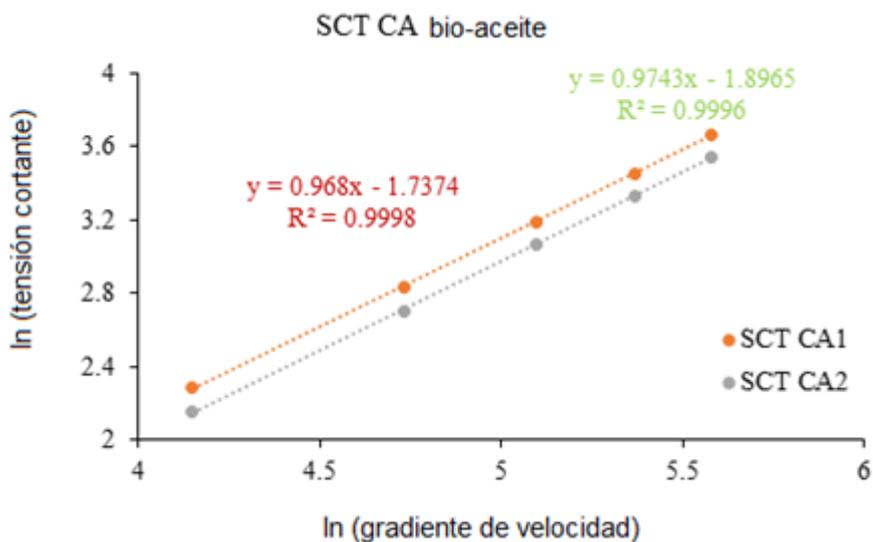


Figura 13: Estimación del índice de pseudoplasticidad del bio-aceite obtenido por pirólisis de la paja de caña tratada con ácido cítrico.

3.3.2 Determinación del índice de pseudoplasticidad (muestras envejecidas)

El envejecimiento altera la viscosidad del combustible trayendo como consecuencia el deterioro progresivo del bio-aceite, limitando su posible uso. Para conocer la estabilidad de las muestras de bio-aceites en estudio se desarrolló la prueba de estabilidad simple explicada en los materiales y métodos. Los datos de la medición de la viscosidad a 40 °C cada muestra Al igual que para las muestras frescas se graficó el logaritmo natural del gradiente de velocidad vs el logaritmo natural de la tensión cortante (figuras 14 y 15) de los datos provenientes del viscosímetro rotatorio para las muestras de bio-aceite obtenido por pirólisis del bagazo sin y con tratamiento con ácido cítrico.

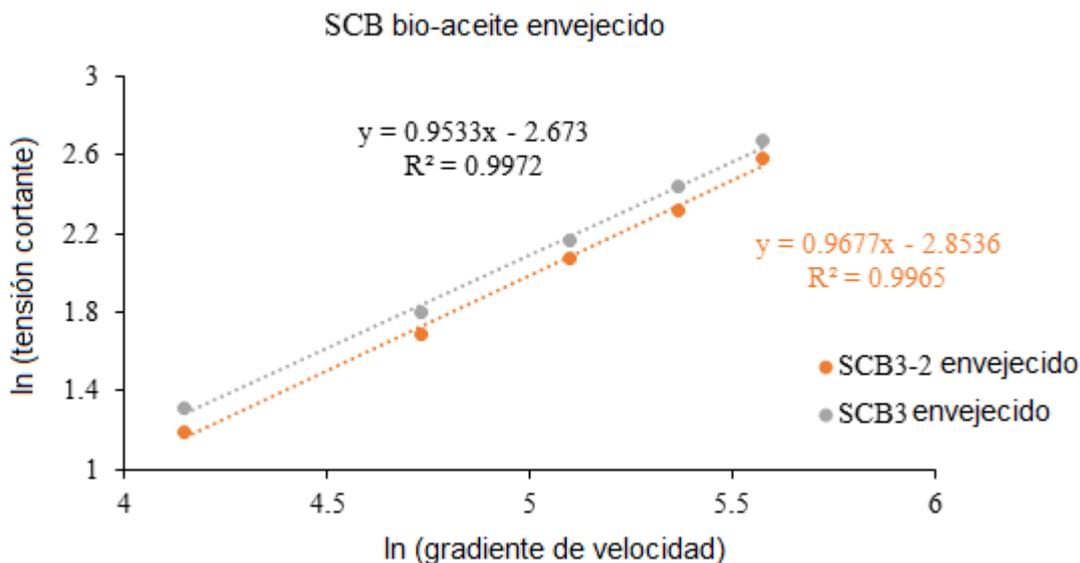


Figura 14: Estimación del índice de pseudoplasticidad del bio-aceite obtenido por pirólisis del bagazo sin tratar, para muestras envejecidas.

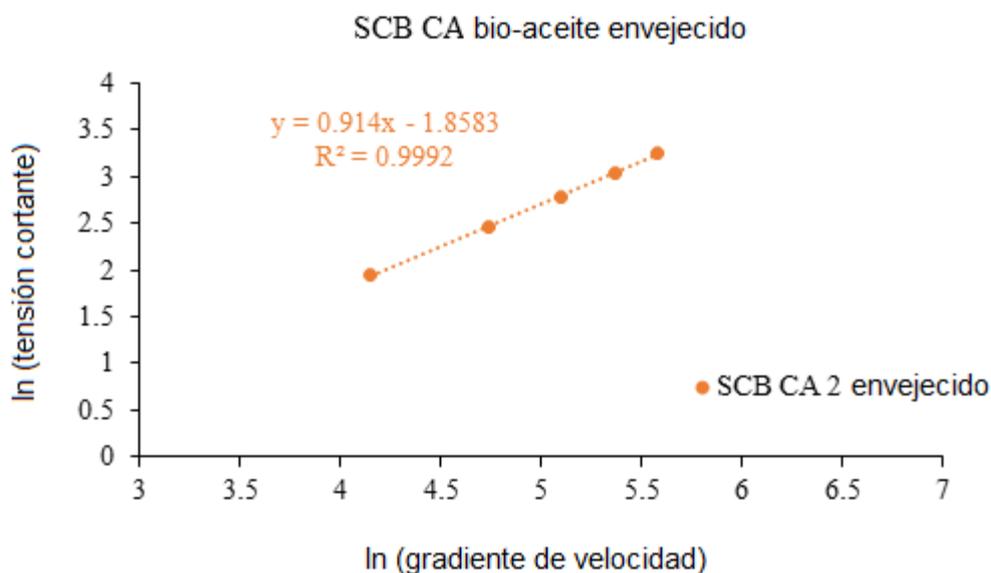


Figura 15: Estimación del índice de pseudoplasticidad del bio-aceite obtenido por pirólisis del bagazo tratado con ácido cítrico, para muestra envejecida.

Como se mencionó anteriormente la muestra de bio-aceite proveniente de la pirólisis de la paja de caña sin tratar presentó separación de fases (fase acuosa (FA) y fase oleosa (FO)) debido al alto contenido de agua. A esta muestra no se le realizó la medición de viscosidad por no haber sido posible lograr la homogenización de la muestra.

En la figura 16 se grafica el logaritmo natural del gradiente de velocidad vs el logaritmo natural de la tensión cortante para la muestra de paja de caña tratada con ácido cítrico.

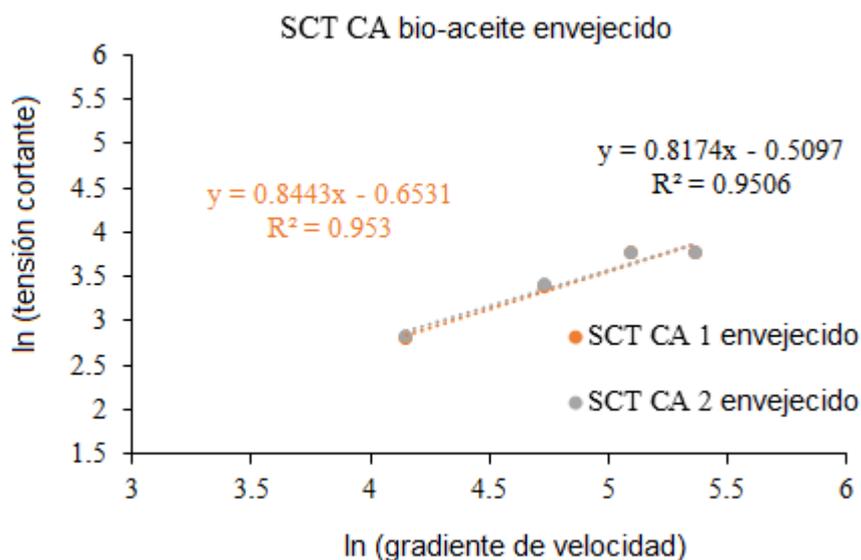


Figura 15: Estimación del índice de pseudoplasticidad del bio-aceite obtenido por pirólisis de la paja de caña tratada con ácido cítrico, para muestras envejecidas.

En la tabla 8 se resumen los resultados obtenidos de los gráficos anteriores, los cuales permiten clasificar cada muestra de bio-aceite según el índice de pseudoplasticidad determinado.

Tabla 8: Clasificación de las muestras según el índice de pseudoplasticidad.

Bio-aceite	Constantes de Ostwald-de Waele		Rango de Viscosidad (mPa·s)
	K	n	
<i>Bio-aceites derivados de la paja de caña</i>			
SCT sin tratar (FO)*	-	-	NM
SCT sin tratar (FO)* (envejecida)	-	-	NM
SCT CA-tratado	0,16	0,97	13,14 – 15,25
SCT CA-tratado (envejecida)	0,56	0,83	20,18 – 26,65
<i>Bio-aceites derivados del bagazo de caña</i>			
SCB sin tratar	0,07	0,94	5,15 – 5,93
SCB sin tratar (envejecida)	0,07	0,94	4,84 – 5,48
SCB tratado con AC	0,13	0,95	9,63 – 10,75
SCB tratado con AC (envejecida)	0,16	0,91	12,95 – 13,94

AC: ácido cítrico

*muestra con separación de fases

NM: no medido

CAPÍTULO III: Resultados y discusión

Se puede observar de la tabla 8 que todas las muestras en las que se pudo determinar la viscosidad presentaron valores de $n < 1$ por lo tanto se puede concluir que tienen comportamiento pseudoplástico. Además, se puede ver que la viscosidad de SCB sin tratar es la más baja entre las muestras medidas, la que se reduce ligeramente con el envejecimiento, lo cual puede estar dado por la formación de compuestos durante el envejecimiento que contribuyen a la disminución de la viscosidad. Por otro lado, la viscosidad de los bio-aceites de las biomásas tratadas con ácido cítrico aumentó durante el envejecimiento, lo que puede atribuirse (Polk, 1982) a los compuestos en el bio-aceite que, durante el envejecimiento, pueden reaccionar entre sí y formar moléculas más grandes.

Las emulsiones o suspensiones presentan a menudo un comportamiento pseudoplástico. Tal comportamiento se caracteriza por una disminución de la viscosidad a medida que aumenta el cizallamiento. Esto proviene obviamente de la forma en que se orientan las heterogeneidades contenidas en fluidos complejos como dispersiones y emulsiones.

Conclusiones Parciales:

1. Los análisis químico-físicos realizados a las muestras de bio-aceites revelaron que el contenido de cenizas de la paja de caña sin tratamiento previo el alto (0.074 g/g, base seca) en comparación con el bagazo de caña, esta característica disminuyó a 0.057 g/g, base seca luego del tratamiento.
2. Las características de bio-aceites obtenidos por pirólisis rápida (500 °C) de las biomásas tratadas con ácido cítrico y sin tratar, se encuentran en los rangos de las del bio-aceites típicos reportados en la literatura.
3. Se determinaron los índices de pseudoplasticidad a las muestras frescas y envejecidas y se pudo observar que todas las muestras a la que se le pudo determinar la viscosidad presentaron valores de $n < 1$ por lo tanto se puede concluir que tienen comportamiento pseudoplástico.

Conclusiones generales

1. Debido al agotamiento existente de los combustibles fósiles se presenta a la biomasa, en el ámbito energético internacional, como uno de los recursos renovables más prometedores por su abundancia y aceptable comportamiento respecto al medioambiente. La biomasa cañera es hoy el principal recurso energético renovable utilizado en Cuba.
2. Las propiedades de mayor interés de los bio-aceites obtenidos de los residuos de la caña son: su densidad, estabilidad térmica, viscosidad, el contenido de agua, los sólidos, el poder calórico, la solubilidad.
3. La ley de potencia de Ostwald-de Waele es un modelo factible para clasificar el bio-aceite en newtoniano o no, determinando el índice de pseudoplasticidad de la muestra.
4. Las características de bio-aceites obtenidos por pirólisis rápida (500 °C) de las biomásas tratadas con ácido cítrico y sin tratar, se encuentran en el rango de las reportadas en la literatura para bio-aceites típicos, entre ellas algunas características que limitan su uso directo, como por ejemplo: bajo pH (2-3) y alto contenido de agua (26-59 %peso).
5. La clasificación de las muestras de bio-aceite de bagazo de caña sin tratar y las tratadas con ácido cítrico (bagazo y paja de caña) según el índice de pseudoplasticidad reveló que todas las muestras son pseudoplásticas ($n < 1$).

Recomendaciones

1. Continuar con el estudio de las muestras de bio-aceites obtenidas en este trabajo con el fin de determinar otras propiedades de importancia para su posterior uso, como ejemplo, las cenizas, la densidad y el punto de inflamación.

Referencias bibliográficas

- ASTM E872-82(2013), Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- AIE 2014. Agencia Internacional de Energía.
- ALONSO-PIPPPO, W. & LUENGO, C. 2013. Sugarcane energy use: accounting of feedstock energy considering current agro-industrial trends and their feasibility. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 4, 1-13.
- ALONSO-PIPPPO, W., LUENGO, C. A., KOEHLINGER, J., GARZONE, P. & CORNACCHIA, G. 2008. Sugarcane energy use: The Cuban case. *Energy Policy*, 36, 2163-2181.
- ARBELÁEZ, J. I. M., JANNA, F. C., GUTIÉRREZ, C. A. G., RENTERÍA, C. F. V., VELASCO, J. O., BLANCO, L. A., MARRUGO, G., AGUIRRE, E. Y. O., MONROY, E. F. C. & REYES, J. R. A. 2013. *Pirólisis rápida de biomasa*, Universidad Nacional de Colombia.
- BALAT, M., BALATA, M., KİRTAYA, E. & BALATA, H. 2009a. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems. *Energy Conversion and Management*, 50, 11.
- BALAT, M., KİRTAY, E. & BALAT, H. 2009b. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. *Energy Conversion and Management*, 50, 3147-3157.
- BARDALAI, M. 2015. A Review of Physical Properties of Biomass Pyrolysis Oil. *Int. J. Energy Res.*, 5, 277-286.
- BARRETO, C. C. K., OLIVEIRA, C. C., SOUZA, G. G., SUAREZ, P. A. Z. & RUBIM, J. C. 2012. Evaluation of the stability during storage of a diesel-like fuel obtained by the pyrolysis of soybean oil. *Biomass and Bioenergy*, 37, 42-48.
- BELDEROK, H. J. M. 2007. Experimental investigation and modelling of the pyrolysis of biomass.
- BRIDGWATER, A. V. 2006. Biomass for energy. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 1755-1768.
- BRIDGWATER, A. V. 2012. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenergy*, 38, 68-94.
- BRINGEZU, S., SCHÜTZ, H., ARNOLD, K., MERTEN, F., KABASCI, S., BORELBACH, P., MICHELS, C., REINHARDT, G. A. & RETTENMAIER, N. 2009. Global implications of biomass and biofuel use in Germany - Recent trends and future scenarios for domestic and foreign agricultural land use and resulting GHG emissions. *Journal of Cleaner Production*, 17, S57-S68.
- BRITISH PETROLIUM P.L.C. 2013. BP Energy Outlook 2030. London, United Kingdom, January 2013: British Petroleum.

Referencias bibliográficas

- BYRON BIRD, R., STEWART, W. E. & LIGHTFOOT, E. N. 1986. *Fenómenos de Transporte*. CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO DEL TRANSPORTE 2011.
- CZERNIK, S., JOHNSON, D. K. & BLACK, S. 1994. Stability of wood fast pyrolysis oil. *Biomass and Bioenergy*, 7, 187-192.
- DEMIRBAS, A. 2005. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues. *Progress in Energy and Combustion Science*, 31, 171-192.
- DIEBOLD, J. P. 2000. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils. In: BRIDGWATER, A. V. (ed.) *Fast Pyrolysis of Biomass a Handbook*. Newbury: CPL Press.
- ELDER, J. P. 1983. Proximate analysis by automated thermogravimetry. 580–584.
- ENERGY, W. 2017. BP Statistical Review of World Energy 2017.
- FAO. 2017. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*. FAOSTAT. [Online]. Available: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC> [Accessed 2017].
- GARCIA-PEREZ, M., SHEN, J., WANG, X. S. & LI, C.-Z. 2010. Production and fuel properties of fast pyrolysis oil/bio-diesel blends. 296–305.
- GARCÍA, R., PIZARRO, C., LAVÍN, A. G. & BUENO, J. L. 2013. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresource Technology*, 139, 1-4.
- GOLDSTEIN, E. & GUTMAN, G. E. 2010. Bio-aceites y Biotecnología. Contexto Internacional y situación en Argentina.
- GÓMEZ, A., KLOSE, W. & RINCÓN, S. 2008. Pirólisis de Biomasa: Cuesco de palma de aceite.
- GOYAL, H. B., SEAL, D. & SAXENA, R. C. 2008. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 504-517.
- GUERRA, R. 2015. Política para el desarrollo prospectivo de las fuentes renovables y el uso eficiente de la energía. Ministerio de Industria y Minas (MINEM).
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, I. 2008. Cuba: a country profile on sustainable energy development. Vienna: International Atomic Energy Agency.
- JOSEPH, A., CORRETGER, J. M. & DELTELL, A. Energía de la biomasa, aplicaciones. Congreso internacional de Energías Renovables CIER 2001, 2001a La Habana, Cuba.
- JOSEPH, A., CORRETGER, J. M. & DELTELL, A. 2001b. Energía de la biomasa, aplicaciones. in Congreso internacional de Energías Renovables.
- LIN, R. & TAVLARIDES, L. L. 2013. Thermal stability and decomposition of diesel fuel under subcritical and supercritical conditions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 75, 101-111.
- LODOS, J. & FONT, P. G. 2000a. Hacia una estrategia de cogeneración con biomasa en la industria cubana de la caña de azúcar.

Referencias bibliográficas

- LODOS, J. & FONT, P. G. Hacia una estrategia de cogeneración con biomasa en la industria cubana de la caña de azúcar. 1ra. Conferencia y Exposición Mundial sobre Biomasa para la Energía y la Industria, 2000b Sevilla, España.
- MELERO, J. A., IGLESIAS, J. & GARCIA, A. 2012. Biomass as renewable feedstock in standard refinery units.
- NEZAHAT, B., MIRAY, K., OYLUM SUNAL, E. A. & NEBAHAT DEG, I. 2009. Investigation of the fuel properties of biodiesel produced over an alumina-based solid catalyst.
- OASMAA, A. & CZERNIK, S. 1999. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils State of the Art for the End Users. *Energy Fuels*, 13, 914-921.
- OASMAA, A., KORHONEN, J. & KUOPPALA, E. 2011. An Approach for Stability Measurement of Wood-Based Fast Pyrolysis Bio-Oils. *Energy & Fuels*, 25, 3307-3313.
- OASMAA, A., KUOPPALA, E. & ELLIOTT, D. C. 2012. Development of the Basis for an Analytical Protocol for Feeds and Products of Bio-oil Hydrotreatment. *Energy Fuels*, 26, 2454-2460.
- OASMAA, A. & PEACOCKE, C. 2010. *Properties and fuel use of biomass-derived fast pyrolysis liquids – A guide*.
- OASMAA, A. & PEACOVKE, C. 2001. *A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids*, Otamedia Oy, Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT).
- OASMAA, A., SOLANTAUSTA, Y., ARPIAINEN, V., KUOPPALA, E. & SIPILÄ, K. 2010. Fast Pyrolysis Bio-Oils from Wood and Agricultural Residues. *Energy Fuels*, 24, 1380-1388.
- OFICINA NACIONAL DE ESTADÍSTICAS 2018. *Statistical Yearbook of Cuba 2017*, Havana, Cuba, National Office of Statistics.
- OFICINA NACIONAL DE ESTADÍSTICAS, R. D. C. 2010. Anuario Estadístico de Cuba 2009. *In: ESTADÍSTICAS, O. N. D. (ed.)*.
- ONU, C. D. N. D. L. 2013.
- PATWARDHAN, P. R. 2010. *Understanding the product distribution from biomass fast pyrolysis*. Graduate Theses and Dissertations, Iowa State University.
- POLK, M. B. 1982. *Development of methods for the stabilization of pyrolytic oils [microform]* / M.B. Polk and M. Phingboddhipakkiya, Cincinnati, OH, U.S. Environmental Protection Agency, Municipal Environmental Research Laboratory : Center for Environmental Research Information [distributor].
- PUTUN E 2009. Rapid pyrolysis of olive residue. Effect of catalytic upgrading of pyrolysis vapors in a twostage fixed-bed reactor.
- RODRÍGUEZ-MACHÍN, L., LÓPEZ-DÍAZ, I., OCAÑA-GUEVARA, V. S. & PÉREZ-BERMÚDEZ, R. A. 2012. Termo-conversión de biomasa por pirólisis. Tendencias de investigación y desarrollo. *Centro Azúcar*, 39, 27- 32.

Referencias bibliográficas

- SABUDAK, T. & YILDIZ, M. 2010. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. *Waste Management*, 30, 799-803.
- SHAMES, I. H. 1995. Mecánica de los Fluidos
- SUÁREZ, J. A., BEATÓN, P. A., ESCALONA, R. F. & MONTERO, O. P. 2012. Energy, environment and development in Cuba. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 2724-2731.
- YILDIZ, G. 2015. *Catalytic fast pyrolysis of biomass (Doctoral dissertation)*. Ghent University, Ghent, Belgium, 214 p.

Anexos**Tabla A1** Muestras de SCB 1 (frescas y sin tratar).

Viscosidad (mPa.s)	Error std.	ln (tensión cortante)	Error std	ln (gradiente de velocidad)
5,686	0,026	1,28	0,004	4,15
5,179	0,042	1,77	0,008	4,73
5,225	0,026	2,15	0,005	5,10
5,152	0,040	2,40	0,008	5,37
5,204	0,006	2,62	0,001	5,58

Tabla A2 Muestras de SCB 2 (frescas y sin tratar).

Viscosidad (mPa.s)	Error std.	ln (tensión cortante)	Error std	ln (gradiente de velocidad)
5,843	0,060	1,30	0,014	4,15
5,284	0,033	1,79	0,006	4,73
5,327	0,006	2,17	0,001	5,10
5,207	0,005	2,41	0,001	5,37
5,286	0,013	2,64	0,003	5,58

Tabla A3 Muestras de SCB 3 (frescas y sin tratar).

Viscosidad (mPa.s)	Error std.	ln (tensión cortante)	Error std	ln (gradiente de velocidad)
6,519	0,091	1,39	0,035	4,15
5,871	0,051	1,90	0,009	4,73
5,934	0,018	2,23	0,030	5,10
5,795	0,039	2,52	0,007	5,37
5,909	0,015	2,75	0,003	5,58

Anexos

Tabla B1 Muestras de SCB CA 2 (frescas y tratadas).

Viscosidad (mPa.s)	Error std.	ln (tensión cortante)	Error std	ln (gradiente de velocidad)
10,458	0,055	1,89	0,005	4,15
9,627	0,114	2,39	0,011	4,73
9,651	0,130	2,76	0,013	5,10
9,689	0,137	3,03	0,014	5,37
9,792	0,150	3,25	0,015	5,58

Tabla B2 Muestras de SCB CA 3 (frescas y tratadas).

Viscosidad (mPa.s)	Error std.	ln (tensión cortante)	Error std	ln (gradiente de velocidad)
11,477	0,137	1,98	0,012	4,15
10,754	0,081	2,50	0,008	4,73
10,627	0,043	2,86	0,003	5,10
10,652	0,063	3,13	0,006	5,37
10,708	0,023	3,34	0,002	5,58

Tabla C1 Muestras de SCT CA1 (frescas y tratadas).

Viscosidad (mPa.s)	Error std.	ln (tensión cortante)	Error std	ln (gradiente de velocidad)
15,247	0,062	2,29	0,018	4,15
14,834	0,107	2,83	0,012	4,73
14,787	0,061	3,19	0,006	5,10
14,731	0,060	3,46	0,006	5,37
14,752	0,086	3,67	0,008	5,58

Anexos

Tabla C2 Muestras de SCT CA2 (frescas y tratadas).

Viscosidad (mPa.s)	Error std.	ln (tensión cortante)	Error std	ln (gradiente de velocidad)
13,747	0,250	2,16	0,013	4,15
13,201	0,122	2,70	0,009	4,73
13,146	0,181	3,06	0,010	5,10
13,136	0,083	3,33	0,007	5,37
13,220	0,082	3,55	0,006	5,58

Tabla D1 Muestras de SCB 2 (envejecida y sin tratar).

Viscosidad (mPa.s)	Error std.	ln (tensión cortante)	Error std	ln (gradiente de velocidad)
5,186	0,126	1,19	0,024	4,15
4,759	0,019	1,69	0,004	4,73
4,850	0,060	2,07	0,013	5,10
4,766	0,044	2,32	0,010	5,37
4,994	0,016	2,58	0,003	5,58

Tabla D2 Muestras de SCB 3 (envejecida y sin tratar).

Viscosidad (mPa.s)	Error std.	ln (tensión cortante)	Error std	ln (gradiente de velocidad)
5,875	0,125	1,31	0,022	4,15
5,320	0,230	1,80	0,043	4,73
5,370	0,190	2,17	0,036	5,10
5,350	0,130	2,44	0,024	5,37
5,485	0,195	2,67	0,036	5,58

Anexos

Tabla E1 Muestras de SCB CA (envejecida y tratada).

Viscosidad (mPa.s)	Error std.	ln (tensión cortante)	Error std	ln (gradiente de velocidad)
13,944	0,132	1,95	0,009	4,15
13,391	0,092	2,46	0,007	4,73
13,114	0,176	2,79	0,013	5,10
12,948	0,171	3,04	0,013	5,37
13,124	0,121	3,26	0,009	5,58

Tabla F1 Muestras de SCT CA 1 (envejecida y tratada).

Viscosidad (mPa.s)	Error std.	ln (tensión cortante)	Error std.	ln (gradiente de velocidad)
26,057	0,062	2,80	0,002	4,15
26,140	0,052	3,39	0,002	4,73
26,293	0,073	3,76	0,003	5,10
20,218	0,000	3,77	0,000	5,37
16,377	0,000	3,77	0,000	5,58

Tabla F2 Muestras de SCT CA 2 (envejecida y tratada).

Viscosidad (mPa.s)	Error std.	ln (tensión cortante)	Error std.	ln (gradiente de velocidad)
26,786	0,552	2,83	0,020	4,15
26,645	0,263	3,41	0,010	4,73
26,398	0,016	3,77	0,001	5,10
20,218	0,000	3,77	0,000	5,37
16,377	0,000	3,77	0,000	5,58