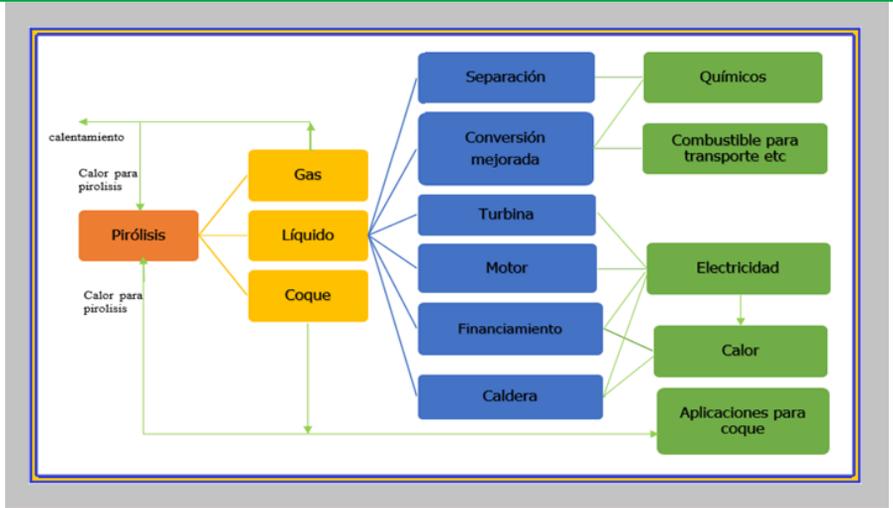


**Natalia Afanasjeva<sup>1\*</sup>, Luis C. Castillo<sup>1</sup>, Juan C. Sinisterra<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali-Colombia*

Corresponding author: [natalia.afanasjeva@correo.univalle.edu.co](mailto:natalia.afanasjeva@correo.univalle.edu.co)

**Graphical abstract**



**Biomasa lignocelulósica. Parte II: Tendencias en la pirólisis de biomasa**

**Resumen**

La biomasa lignocelulósica es una fuente prometedora de energía renovable y productos químicos de valor agregado. Uno de los procesos termoquímicos de gran auge en los últimos años que permite lograr estos propósitos es la pirólisis, por medio de la cual se obtienen generalmente tres fases: una mezcla de gases no condensables o bio-gas, otra de gases condensables en estado líquido o bio-oil y una fracción sólida residual denominada bio-coque (bio-char). El rendimiento de cada una de estas fracciones durante el proceso de pirólisis depende de: 1) la presión inicial del sistema, 2) la composición química de la biomasa, 3) el tamaño de partícula de la materia prima, 4) la temperatura final del proceso y 5) la velocidad de calentamiento, de acuerdo con estas últimas dos características la pirólisis se clasifica en los siguientes tipos: pirolisis lenta, pirolisis intermedia y pirolisis rápida o “flash”. La complejidad y el costo de la aplicación de cada uno de estos procesos tanto a nivel industrial como a nivel de laboratorio depende de las características anteriormente mencionadas a las cuales se requiere llevar a cabo el proceso seleccionado

**Palabras claves**

Biomasa  
Pirólisis  
Biocombustible  
Bagazo de caña de azúcar

porque de estas variables depende el tipo de reactor a utilizar (tipo batch, reactor de lecho fijo, de lecho fluidizado o reactor de abrasión). En este artículo se hace un análisis del estado de arte de varios aspectos en el proceso de pirolisis desde los aspectos teóricos del proceso, hasta los datos experimentales sobre las fracciones obtenidas en el proceso, los tipos de pirolisis que existen y los tipos de reactores más comúnmente utilizados. Se presentan los resultados en un caso particular de pirolisis, la pirolisis lenta del bagazo de caña de azúcar, resultados obtenidos por los autores, debido a que este residuo agroindustrial representa el mayor residuo agroindustrial producido en el departamento del Valle del Cauca y en toda Colombia.

---

## **Lignocellulosic biomass. Part II: Tendence in the biomass pyrolysis**

---

### **Abstract**

Lignocellulosic biomass is a promising source of renewable energy and value-added chemicals. One of the thermochemical processes of great boom in recent years that allows to achieve these two purposes is pyrolysis, by means of which three different phases are generally obtained; the mixture of non-condensable gases or bio-gas, some condensable gases or bio-oil and the solid fraction or bio-coke, bio-char. The performance of each of these phases during the pyrolysis process depends on the initial pressure of the system, the chemical composition of the biomass, the particle size of the raw material, the final temperature of the process and the rate of heating, for these last two characteristics pyrolysis is classified into the following types: slow pyrolysis, intermediate pyrolysis and rapid pyrolysis or "flash". The complexity and cost of the application of each of these processes, both at the industrial level and at the laboratory level, depends on the aforementioned characteristics to which the selected process must be carried out, because the type of reactor depends on these variables (batch type, fixed bed or fluidized bed reactor or abrasion reactor). In this article an analysis is made of several aspects in the process of pyrolysis from the historical and theoretical issues of the process, to the scientific data on the phases obtained in the process, the types of pyrolysis that exist and the types of reactors most commonly used. During these processes, the results are finally presented on a particular case of pyrolysis; the pyrolysis of sugarcane bagasse and some of the results obtained, due to the fact that this agro-industrial residue is produced in the department of Valle del Cauca and throughout Colombia.

---

### **Keywords**

Biomass  
Pyrolysis  
Biofuel  
Sugarcane bagasse

---

**Recived:** Feb - 2018

**Accepted:** May - 2018

**Publishing date:** 15 - Nov. - 2018

**Revision Code:** 20180208-MSPL [Pag. 4 - 22]

**Corresponding author:**

[natalia.afanasjeva@correounivalle.edu.co](mailto:natalia.afanasjeva@correounivalle.edu.co)

---

## **Biomasa lignocelulósica. Parte II: Tendencias en la pirólisis de biomasa**

**Natalia Afanasjeva<sup>1\*</sup>, Luis C. Castillo<sup>1</sup>, Juan C. Sinisterra<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali-Colombia*

Corresponding author: [natalia.afanasjeva@correo.univalle.edu.co](mailto:natalia.afanasjeva@correo.univalle.edu.co)

### **Resumen**

La biomasa lignocelulósica es una fuente prometedora de energía renovable y productos químicos de valor agregado. Uno de los procesos termoquímicos de gran auge en los últimos años que permite lograr estos propósitos es la pirólisis, por medio de la cual se obtienen generalmente tres fases: una mezcla de gases no condensables o bio-gas, otra de gases condensables en estado líquido o bio-oil y una fracción sólida residual denominada bio-coque (bio-char). El rendimiento de cada una de estas fracciones durante el proceso de pirólisis depende de: 1) la presión inicial del sistema, 2) la composición química de la biomasa, 3) el tamaño de partícula de la materia prima, 4) la temperatura final del proceso y 5) la velocidad de calentamiento, de acuerdo con estas últimas dos características la pirólisis se clasifica en los siguientes tipos: pirólisis lenta, pirólisis intermedia y pirólisis rápida o “flash”. La complejidad y el costo de la aplicación de cada uno de estos procesos tanto a nivel industrial como a nivel de laboratorio depende de las características anteriormente mencionadas a las cuales se requiere llevar a cabo el proceso seleccionado porque de estas variables depende el tipo de reactor a utilizar (tipo batch, reactor de lecho fijo, de lecho fluidizado o reactor de abrasión). En este artículo se hace un análisis del estado de arte de varios aspectos en el proceso de pirólisis desde los aspectos teóricos del proceso, hasta los datos experimentales sobre las fracciones obtenidas en el proceso, los tipos de pirólisis que existen y los tipos de reactores más comúnmente utilizados. Se presentan los resultados en un caso particular de pirólisis, la pirólisis lenta del bagazo de caña de azúcar, resultados obtenidos por los autores, debido a que este residuo agroindustrial representa el mayor residuo agroindustrial producido en el departamento del Valle del Cauca y en toda Colombia.

### **Palabras Claves**

Biomasa  
Pirólisis  
Biocombustible  
Bagazo de caña de azúcar

### **Contenido**

1. Introducción
2. Conversión térmica. Proceso de termólisis de biomasa
  - 2.1 Desarrollo tecnológico del proceso de pirólisis
  - 2.2 Pirólisis de biomasa: aspectos teóricos
    - 2.2.1 Fracciones de pirólisis: bio-oil, bio-gas, bio-coque
  - 2.3. Tipos de pirólisis
    - 2.3.1 Pirólisis convencional o lenta
    - 2.3.2 Pirólisis rápida

- 2.3.3 Pirolisis tipo flash
  - 2.4 Aspectos operacionales: tipos de reactores de pirólisis
    - 2.4.1 Reactor tipo batch
    - 2.4.2 Reactor de lecho fijo
    - 2.4.3 Reactor de lecho fluidizado
    - 2.4.4 Reactores de abrasión
  - 3. Estudio de caso: Pirólisis de biomasa de bagazo de caña de azúcar
  - 4. Conclusiones
  - Bibliografía
- 

## 1. Introducción

La combustión y la pirólisis son procesos termoquímicos que mediante reacciones exotérmicas transforman parte de la energía química de la biomasa en energía térmica. La palabra pirólisis proviene del griego “*piro*” (fuego) y “*lisis*” (rotura) y significa la descomposición química de materia orgánica y de todo tipo de materiales, excepto vidrios y metales, producida por el calentamiento a altas temperaturas, en ausencia del oxígeno del aire (y de halógenos) que involucra cambios simultáneos e irreversibles de composición química y del estado físico, y no produce la formación de los contaminantes químicos tipo dioxinas, ni los furanos. A partir de la biomasa se producen tres tipos de combustibles primarios (Basu P., 2010):

- Gaseosos (bio-gas, sustituto del gas natural: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>; otros gases producidos: CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>); syngas CO + H<sub>2</sub>);
- Líquidos (metanol, etanol, biodiesel, aceite vegetal y de pirólisis);
- Sólidos (bio-char, charcoal).

La pirólisis como la define la American Society for Testing and Materials (ASTM D4175-17b) es la descomposición química de materiales orgánicos por calentamiento en ausencia de oxígeno, dando lugar a la formación de nuevas moléculas de menor peso molecular. En general, se considera en general como un caso especial de termólisis.

Los biopolímeros presentes en la biomasa son la celulosa, la hemicelulosa y la lignina. La pirólisis es el proceso termoquímico de degradación de biomasa tecnológicamente menos costoso y más estudiado por sus condiciones de implementación: las temperaturas que oscilan entre 300-600 °C, con diferentes velocidades de calentamiento que van

desde días hasta solo segundos y presiones en los reactores que varían entre 14-1474 kPa (Bazmi, Zahedi, and Hashim, 2011), (Hamelinck and Faai, 2002), (Van de Velden et al., 2010). Según el autor Van de Velden, 2010, el requerimiento calorífico para la pirólisis de diferentes tipos de biomasa de la industria agrícola y maderera oscila entre 207-434 kJ/kg. Mediante la termólisis la biomasa se convierte en tres fracciones diferentes: una *fracción volátil* o bio-gas compuesta por gases no condensables, una *fracción líquida* o bio-oil compuesta por gases condensables y una fracción sólida residual tipo bio-coque o bio-char. Los rendimientos de cada una de estas fracciones dependen de los parámetros como presión, temperatura, velocidad de calentamiento, la composición química y/o procedencia de la biomasa; el tamaño de partícula de la misma (Van de Velden et al., 2010).

En función de la temperatura y la velocidad de calentamiento aplicados, la pirólisis se clasifica en: rápida, intermedia, y lenta. A raíz de la temperatura usada durante de descomposición térmica de biomasa se define el patrón de rompimiento de las moléculas biopoliméricas orgánicas y por ende la composición química y el porcentaje de rendimiento de los productos obtenidos (Bazmi et al., 2011). En el proceso de pirólisis el principal interés tecnológico está basado en la obtención de la fracción de gases condensables o bio-oil, la cual es una mezcla de más de 300 compuestos orgánicos oxigenados (con un contenido ~35-40 % oxígeno global) representados por diferentes grupos funcionales en los compuestos como ácidos carboxílicos, alcoholes, fenoles, aldehídos, cetonas, ésteres y éteres, (figura 1). El rendimiento de bio-oil en el proceso de pirólisis varía en general entre ~30-65 % (Yorgun and Yildiz, 2015) en función de las condiciones de reacción, el origen de la materia prima, y además, el bio-oil en forma líquida es el



**Tabla 1.** Principales productos gaseosos y condiciones de proceso de pirólisis de principales componentes de biomasa (fuente: Feng and Lin, 2017).

Componentes de la biomasa	Proporción en la biomasa, %	Temperatura de descomposición, °C	Energía de activación, Ea, kJ/mol	Principal producto gaseoso
Celulosa	40-50	250-380	145-285	CO
Hemicelulosa	20-40	200-380	90-125	CO <sub>2</sub>
Lignina	10-25	180-900	30-39	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>

Se ha explorado el pre-tratamiento de la biomasa en calidad de materia prima en la pirólisis con el fin de orientar este proceso a eliminar o modificar los grupos y/o estructuras funcionales no deseadas en la matriz de biomasa como una forma de mejorar aún la eficiencia de conversión del proceso. Se han reportado logros considerables de pretratamiento, como torrefacción, explosión de vapor, pretratamiento ácido/álcali y pretratamiento biológico (Wang et al., 2017; Neumann y Hicks, 2012).

## 2.2. Pirólisis de biomasa: aspectos teóricos

La pirólisis es una alternativa prometedora para la despolimerización de biomasa, siendo una técnica de termo-degradación que se produce en ausencia de oxígeno y convierte la biomasa en tres tipos de combustibles primarios: líquido (bio-oil y agua); sólido (bio-char y cenizas); y gases no condensables. La pirólisis provoca la ruptura irreversible de la materia orgánica, generando un cambio en las propiedades físico-químicas del material inicial, lo cual conduce a la formación de productos condensados. Este proceso también es conocido como proceso de desvolatilización, es generalmente endotérmico y produce de 75 a 90 % de materia volátil en forma de hidrocarburos gaseosos y líquidos condensables, y el residuo sólido o el carbón (Martínez, 2014). La pirólisis, es el proceso termoquímico usado para transformar biomasa y materiales orgánicos de baja densidad energética con  $\sim 1.5 \text{ GJ/m}^3$  a fracciones líquidas de alta densidad energética ( $\sim 22 \text{ GJ/m}^3$  o de  $17 \text{ MJ/kg}$ ), a residuos sólidos tipo bio-carbón de alta densidad energética con  $\sim 18 \text{ GJ/kg}$  y a unos gases de relativamente baja densidad energética con  $\sim 6 \text{ MJ/kg}$  (Laird et al., 2009). Durante el proceso de pirólisis ocurren mecanismos como la deshidratación, rompimiento, deshidro-genación, aromatización, producción de coque, reacciones de condensación y reorganización. Los productos de este proceso son agua, óxidos de carbono, carbón,

compuestos orgánicos, alquitranes, y polímeros (Suarez, 2015).

En la tabla 1 se evidencian los principales productos gaseosos y condiciones del proceso para los principales componentes de la biomasa. Los rangos de las temperaturas para el inicio de la pirólisis de diferentes compuestos de biomasa reportados por (Kumar J.V., Pratt B.C., 1996) son: para la hemicelulosa:  $150\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ ; la celulosa  $275\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$ ; y para la lignina:  $250\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$

La calidad y cantidad de los productos de la pirólisis depende de varios parámetros, como son: la temperatura de reacción, presión, velocidad de calentamiento, tiempo de residencia, etc. Temperaturas bajas y altos tiempos de residencia favorecen la producción de residuos sólidos carbonosos, mientras que altas temperaturas y cortos tiempos de residencia son adecuados para el mayor rendimiento de los productos líquidos (Bridgewater, 2004, y 2012). Por otro lado, altas temperaturas y tiempos de residencia más largos favorecen la formación de productos gaseosos no condensables, debido a la aparición de reacciones secundarias (Dhyani y Bhaskar, 2017).

### 2.2.1 Fracciones de pirólisis: bio-oil, bio-gas, bio-coque

**Bio-oil de pirólisis.** El bio-oil o bio-crudo de pirólisis es un líquido a temperatura ambiente, generalmente de color marrón oscuro, fluye libremente y es una mezcla de varios compuestos orgánicos. Este líquido químicamente no es un aceite vegetal, ni un combustible fósil de petróleo, pues contiene alrededor de 25 % de agua en su composición y posee un poder calorífico superior a  $17 \text{ MJ/kg}$ . La presencia de agua en el bio-oil tiene al mismo tiempo como los efectos negativos así mismo los efectos positivos en el manejo, almacenamiento y su utilización. Por un lado, el agua reduce los valores de calentamiento, y puede causar la separación de fases acuosa y apolar, lo que

**Tabla 2.** Propiedades físico-químicas de bio-oil de pirólisis de biomasa, y de fuel oil mineral de petróleo (fuente: Solantausta et al., 1993).

Características físico-químicas	Bio-oil típico	Combustible (fuel oil) pesado	Combustible ligero
Contenido de agua, %	20-30	~ 0	~ 0
Sólidos suspendidos, %	< 0,5	-	-
Cenizas, %	0,01-0,1	0,08 (máximo)	0,01 (máximo)
Nitrógeno, %	< 0,4	0,4	0,02
Azufre, %	< 0,005	1,0 (máximo)	0,001 (máximo)
Viscosidad (40 °C), cSt	15-35	180-420	2,0-4,5
Densidad (15 °C), kg/dm <sup>3</sup>	1,10-1,30	0,99-0,995	0,845 (máximo)
Punto de inflamación, °C	40-110	65 (mínimo)	
Punto de congelación, °C	-9 a -36	15 (máximo)	-5 (mínimo)
Poder calorífico inferior, MJ/Kg	13-18	40,6	42,6
pH	2-3	-	-

aumenta el retardo de encendido, reduce las tasas de combustión y las temperaturas de llama adiabáticas durante este proceso. Además, conduce a la evaporación prematura y a las consiguientes dificultades de inyección durante el proceso de precalentamiento. Por otro lado, reduce la viscosidad, las emisiones contaminantes durante la combustión de bio-oil y facilita la atomización (Islam et al., 2010).

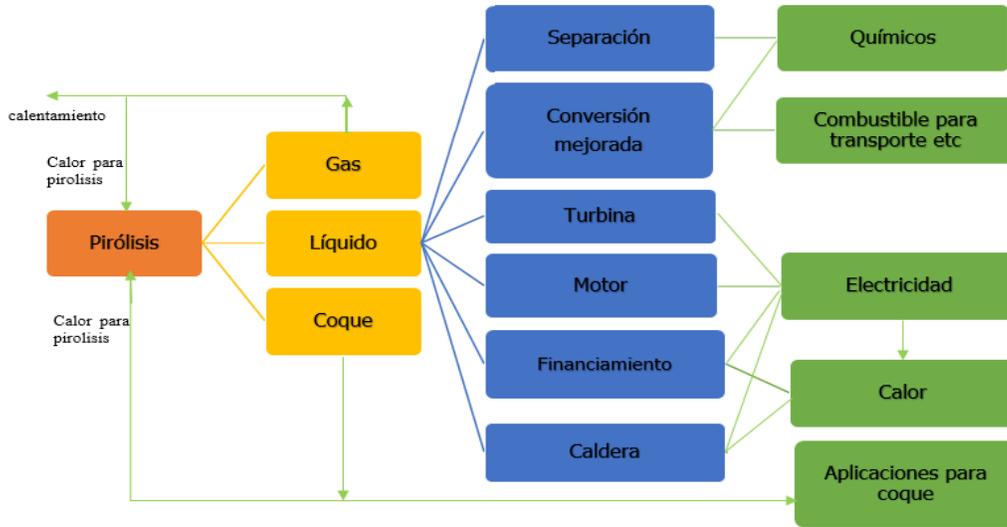
El bio-oil, tiende a formarse a partir de las reacciones de depolimerización y fragmentación de la celulosa, hemicelulosa y lignina, luego de un rápido incremento en la temperatura del sistema. Una vez ocurrido este proceso, el rápido enfriamiento en el proceso permite conservar estos compuestos, que de otra forma seguirían el proceso de degradación y reacción con otras moléculas hasta una coquización completa. El bio-oil de pirólisis contiene varios compuestos que pueden experimentar reacciones químicas posteriores.

Las propiedades físico-químicas de los bio-crudos dependen de varios factores como el tipo de biomasa, contenido de humedad, parámetros termodinámicos del proceso (tiempo de residencia de fase de vapor, temperatura y presión), tipo de reactor y la escala de operación. Los aceites biológicos de biomasa contienen un amplio contenido de humedad, sólidos suspendidos, oxígeno y compuestos ácidos, mientras que los aceites minerales tienen un contenido de oxígeno a nivel de ppm (Dhyani y Bhaskar, 2017). Los bio-crudos contienen 35-40 % de oxígeno, presente en varios grupos funcionales orgánicos que son responsables de la naturaleza altamente polar del bio-oil. Las diferentes propiedades físico-químicas

del bio-oil obtenido por pirólisis de biomasa de madera de pino y de aceites minerales de petróleo, se tabulan en la tabla 2 (Solantausta et al., 1993).

La alta presencia de compuestos oxigenados es una de las principales diferencias entre los bio-oil y el combustible mineral de hidrocarburos de petróleo, lo cual conduce a una baja densidad de energía calorífica (menos del 50 %) e inmiscibilidad con los combustibles convencionales. Se ha reportado en la literatura la presencia de más de 300 compuestos oxigenados en bio-oil, la mayoría de estos compuestos son ácidos carboxílicos, hidroxi-aldehídos, hidroxicetonas, azúcares y compuestos fenólicos. La lignina es una de las principales fuentes de fenoles presentes en bio-oil (Lindforts C., 2014; Kanaujia et al., 2014). Los autores (Feng y Lin, 2017) encontraron una similitud entre el bio-oil y los derivados del petróleo, un similar contenido de energía calórica, razón por la cual el bio-oil puede ser empleado como combustible de calderas, para motores de diesel, entre otros, además debido a su composición puede utilizarse como materia prima para diversos procesos sintéticos (ácido acético, H<sub>2</sub>, etanol, adhesivos, resinas, levoglucosanos, fertilizantes, sales de Ca, lignina pirolítica, otros).

El bio-oil como combustible tiene numerosas ventajas competitivas sobre los combustibles provenientes de la industria petrolera, tales como bajas emisiones de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), ~50 % menos, así como valor cero de emisiones de óxido de azufre (SO<sub>x</sub>) debido a su procedencia y el bajo porcentaje de azufre en moléculas orgánicas de biomasa inicial.



**Figura 2.** Principales aplicaciones para el bio-oil de pirólisis. (fuente: Theodore P., 1996).

Por su baja viscosidad el bio-crudo puede ser almacenado, bombeado y transportado de una manera similar a los combustibles procedentes del petróleo. La viscosidad del bio-oil puede variar de 35 a 1000 cP (a 40 °C), dependiendo fuertemente de la naturaleza de la materia prima, de las condiciones del procesamiento y también de la eficiencia de la recolección de compuestos de bajo punto de ebullición (Dhyani y Bhaskar, 2017), esta última tiende a aumentar con el tiempo de almacenamiento, como resultado de diversas reacciones químicas que tienen lugar entre las moléculas (Czernik y Black, 1994).

Los ácidos carboxílicos, como el ácido acético y el ácido fórmico están presentes en el bio-oil de diferente origen en mayor cantidad ~9-11 %, aumentan su acidez (pH = 2-3) lo cual lo convierte en un fuerte agente corrosivo para los diferentes equipos involucrados en el proceso productivo generalmente a altas temperaturas y alto contenido de agua. (Perez, 2002; Demirbas, A. 2011; Afanasjeva et al., 2017). El bio-oil puede ser utilizado como materia prima para preparación directa de biocombustible o para la obtención de reactivos para las industrias químicas y farmacéuticas. Tanto el bio-oil como el bio-char se puede usar en aplicaciones energéticas, p.ej., el bio-oil puede ser quemado directamente en calderas industriales o residenciales para la generación de calor y energía, o también puede ser combinado en centrales eléctricas a gas natural, con etanol o gasolina, o convertido en biocombustibles tipo

bioetanol y biodiesel (Poritosh, R. and G. Dias, 2017.; Kanaujia et al., 2014; Lehto et al., 2014). Algunas principales aplicaciones del bio-oil de pirólisis se presentan en la figura 2.

La valoración o “upgrading” de bio-oil puede ser física o química, como la filtración en vapor caliente, la homogenización y reducción de viscosidad con solventes, destilación a 80°C y el uso de catalizadores de Mo-Co en zeolitas muestra un efecto significativo sobre la estabilidad de bio-crudos. Las características caloríficas de combustión del bio-oil de pirólisis pueden mejorarse añadiendo etanol para incrementar la densidad energética y posibilidad de quemarse en hornos y calderas. Dado que el bio-oil de la biomasa lignocelulósica es ácido y corrosivo, se requiere un cuidado especial al mezclar el bio-oil con otro tipo de combustibles para evitar cualquier impacto corrosivo en los motores (Poritosh, R. and G. Dias, 2017; Stamatov et al., 2006). Además, es posible obtener algunos de los productos químicos de valor agregado a partir del bio-oil (p.ej., olefinas y compuestos aromáticos) a través de una vía de hidrotratamiento en dos etapas y por craqueo catalítico (Zhang Qi. et al., 2007) o una etapa de destilación con una presión reducida (Zheng J.-L., Wei Q. , 2011).

En la tabla 3 se presentan algunos procedimientos químicos propuestos para el mejoramiento del bio-oil como biocombustible. Los compuestos fenólicos presentes en el bio-oil tales como metil-fenoles (cresoles), metoxi-fenoles (o guayacoles), metoxi-

**Tabla 3.** Procesos físico-químicos de mejoramiento de bio-oil para conversión a biocombustible (fuente: Müller et al., 2014)

Proceso	Descripción	Productos
Estabilización con solventes	Adición del solvente (etanol/metanol)	Combustible industrial tipo fuel (#2 - #6)
Esterificación/acetalización	Estabilización por esterificación y acetalización catalítica utilizando alcoholes	Combustible industrial para hornos y calderas
Emulsión con hidrocarburos	Uso de surfactantes y energía para emulsionar bioaceite con un combustible hidrocarburo	Combustible para motores
Hidroprocesamiento	Hidroprocesamiento con H <sub>2</sub> a alta presión y temperatura	Combustible tipo gasolina (hidrocarburos cíclicos de cadena ramificada y aromáticos)
Cracking catalítico	Fraccionamiento catalítico fase vapor a presión atmosférica y alta temperatura	Hidrocarburos aromáticos
Hidropirólisis	Pirólisis rápida en ambiente de hidrogeno y mediana presión	Hidrocarburos tipo gasolina y diésel (cicloalcanos y parafinas)
Reformado en fase acuosa	Hidrolisis de anhidrozúcares de bio-oil en fase acuosa a glucosa, seguido por hidrogenación a sorbitol y reformación en fase acuosa	Hidrógeno o alcanos livianos
Fermentación de fase acuosa de bio-oil	Hidrolisis de anhidrozúcares en fase acuosa mediante un tratamiento térmico corto, seguido por la fermentación de glucosa	Etanol

propenil-fenol (isoeugenol), etc., tienen un potencial económico significativo en las industrias alimentaria, farmacéutica y de pinturas (Horne y Williams, 1996). Los autores (Dhyani y Bhaskar, 2017) demostraron un método de extracción selectiva de fenoles del bio-oil producido a partir de la pirólisis de bagazo de caña de azúcar por vía de extracción de fluido supercrítico (SCFE). Los fenoles y fenoles sustituidos obtenidos después de la extracción se pueden usar como fenoles naturales para preparar resinas fenol-formaldehído.

**Bio-gas de pirólisis.** El producto gaseoso o bio-gas de pirólisis corresponde a compuestos químicos con masas molares inferiores a 100 g/mol. Generalmente está compuesto de CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e hidrocarburos de bajo peso molecular en proporciones variables. El hidrógeno molecular es de gran importancia en procesos industriales, pues puede ser utilizado para la producción de combustible diésel por medio del proceso de síntesis de Fischer-Tropsch, para la producción de metanol y la generación de energía por medio de procesos de combustión (Bridgewater, 2004). El bio-gas de pirólisis tiene un alto valor calorífico debido a la presencia de metano y otros hidrocarburos de bajo peso molecular y puede ser usado como

combustible. Yang et al., 2007 sugirieron que la composición química de los productos gaseosos de pirólisis depende de las estructuras químicas de los componentes de la biomasa. La hemicelulosa, con mayor contenido de grupos funcionales de carboxilo, representa un mayor rendimiento de CO<sub>2</sub>. La celulosa muestra un mayor rendimiento de CO, principalmente atribuido al craqueo térmico de los grupos carbonilo y carboxilo. Con una mayor presencia de grupos funcionales metoxilo en anillos aromáticos, y finalmente la pirólisis de lignina contribuye al aumento de gases de H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

**Bio-coque (bio-char, charcoal) de pirólisis.** La fracción sólida del proceso de pirólisis generalmente se denomina bio-carbón o bio-char. Este producto, contiene una cantidad variable de elemento carbono, típicamente entre 60-90%. Parte de ello como “carbono fijo” en términos de su análisis próximo, y lo restante en la porción volátil; la materia inorgánica en el bio-carbón representa cenizas. Desde el punto de vista de producción tecnológica, el bio-char es un carbón vegetal estable (Guerra, L., 2015) y altamente poroso. Los grupos poliaromáticos condensados le otorgan al bio-char estabilidad biológica y química prolongada frente a la degradación microbiana (Laird, D.A., 2009).

**Tabla 4.** Tipos de procesos de pirólisis, según las condiciones del proceso y la distribución de los productos (fuente: Feng y Lin, 2017; Dhyani y Bhaskar, 2017; Beis, Onay, and Koçkar, 2002).

Tipo de pirólisis	Temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Tiempo de retención (s)	Bio-char (%)	Bio-oil (%)	Bio-gas (%)
Pirólisis lenta	300-400	0,1-2	~1800-2400	> 35	> 30	> 40
Pirólisis intermedia	300-500	300	> 5	> 25	> 75	> 20
Pirólisis rápida o flash	400-950	1000	0,03 -1,5	> 25	> 70	> 16

El bio-char es más difícil de caracterizar ya que puede ser producido a partir de un sinfín de materias primas orgánicas y bajo una gran variedad de condiciones de carbonización (variaciones en la temperatura de pirólisis, velocidad de calentamiento, etc.), que le conceden características químicas particulares. La estructura del bio-char puede variar en complejidad y estructura química, desde estructuras tipo grafito hasta anillos aromáticos de alto peso molecular que son conocidos por persistir en el suelo durante miles a millones de años (Sukiran et al., 2011).

La composición del bio-char varía de acuerdo con el tipo de materia prima empleado, sin embargo, se encuentra compuesto principalmente de carbono orgánico recalcitrante y de contenido de macro- y micronutrientes retenidos de su materia prima original. Además, en este se encuentran compuestos con diferentes proporciones de oxígeno, hidrógeno, azufre, cationes básicos, metales pesados y de compuestos orgánico (Laird, D., 2009). Los estudios demuestran que al igual que el carbón activado, el bio-char es un material higroscópico, pues presenta una gran aptitud para adsorber humedad en el medio en el que se encuentra (Wang et al. 2017). Las cenizas es la fracción no orgánica del bio-char libre de humedad. La cantidad y la composición de las cenizas pueden influir sobre ciertas propiedades deseadas en el bio-char. El contenido de cenizas del bio-char es un indicador de la concentración de nutrientes presentes. Por lo general, los principales elementos son Si, Ca, K, Na, Mg y en cantidades más pequeñas se encuentran S, P, Fe, Mn y de Al en forma de óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, cloruros y fosfatos en el bio-char (Dhyani y Bhaskar, 2017; Sukiran et al., 2011) El bio-char se puede utilizar directamente como un combustible para proporcionar energía térmica, o bien como materia prima para preparar carbón activado (Ponomarenko et al., 2015). Uno de los

usos más comunes del bio-char es como mejorador del suelo para aumentar la productividad y el secuestro de carbono mejorando la biomasa microbiana del suelo y los nutrientes (Poritosh, R. y Dias, 2017; Ahmad et al., 2014). Agregar bio-char al suelo reemplaza el carbono, el nitrógeno y otros nutrientes de la planta que se desgastan de la tierra durante las cosechas múltiples, esto gracias a su característica de gran estabilidad física (Laird, 2007). Mollinedo et al., 2015 han demostrado el posible uso de bio-char para mejorar la capacidad de retención de agua de diferentes suelos. El bio-char también se ha utilizado en la purificación del agua y la eliminación de contaminantes del suelo (Mahtab A. et al. 2014.). Su eficacia en la reducción de contaminantes está determinada por la microporosidad, la hidrofobicidad y el área de superficie del este, las cuales dependen de la temperatura de pirólisis, la velocidad de calentamiento, la presión inicial del sistema, de la composición química de materia prima y el tamaño de partícula obtenido en el pre-tratamiento de la muestra.

### 2.3 Tipos de pirólisis

Los procesos de pirólisis se dividen en varias categorías principales, que dependen de la velocidad de calentamiento y del tiempo de retención de la biomasa en el reactor, estas son pirólisis lenta, pirólisis intermedia y pirólisis rápida o “flash”. Los tipos de pirólisis se muestran en la tabla 4 con sus condiciones de cada tipo de proceso y productos obtenidos.

#### 2.3.1 Pirólisis lenta o convencional

La pirólisis lenta o convencional (Fixed-Bed Pyrolysis) es un proceso que se lleva a cabo a temperaturas menores desde 300-400 °C y bajas velocidades de calentamiento desde 0,1-2 °C/min y

para tiempos de residencia prolongados ~30-40min (Basu P., 2010). Este proceso es más tolerante al contenido de humedad en la biomasa usada. Aunque la mayoría de los estudios de este tipo de pirólisis se basa en la producción de bio-char porque es su producto de mayor rendimiento, también se producen el bio-oil y bio-gas aunque en menos cantidad (Dhyani y Bhaskar, 2017). El rendimiento del bio-char disminuye con el aumento de la temperatura de pirólisis, porque los materiales orgánicos se queman y la celulosa y la hemicelulosa se destruyen a temperaturas más altas. En la pirólisis lenta, los rendimientos de bio-char y bio-oil dependen de las propiedades de la materia prima y las temperaturas de operación, pero no hay una tendencia clara del efecto de la velocidad de calentamiento en los rendimientos (Poritosh, R. y Dias, 2017; Demirbas, 2004).

La pirólisis convencional es la técnica más antigua de tratamiento de biomasa para la producción principalmente de coque o el carbón de madera. Los vapores generalmente no se condensan en esta operación, pero se pueden usar para proporcionar calor, mediante calentamiento directo o indirecto. La humedad de biomasa afecta las propiedades del proceso de carbonización, pero los coques obtenidos son útiles para producir el material tipo carbón activado a partir de bio-char de pirólisis. A pesar de que la madera es la materia prima predominante para este tipo de pirólisis, también se han reportado otras, como conchas de anacardo y palma. (Stamatov et al., 2006; Antal y Grønli, 2003; Marshall et al, 2014)

### 2.3.2 Pirólisis intermedia

Varios estudios han demostrado que en la pirólisis intermedia se producen cantidades grandes de bio-oil, se reportan hasta un máximo del 55 % a ~400-500 °C, resultado que varía con los parámetros del proceso: temperatura, velocidad de calentamiento, presión, composición química de la biomasa y tamaño de partícula de la misma. Este tipo de pirólisis también produce el bio-char y bio-gás en menores proporciones, y el rendimiento del bio-gas aumenta a medida que disminuye el rendimiento de bio-char. (Roy y Dias, 2017; Demirbas, 2004)

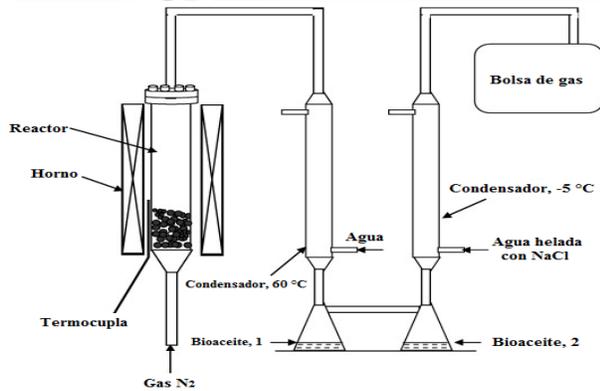
En la pirólisis intermedia, los rendimientos de los tres productos se ven directamente afectados por el tamaño de partícula de materia prima. A medida que aumenta el tamaño de partícula, la velocidad de

transferencia de calor disminuye, lo cual aumenta el rendimiento de bio-char y disminuye el rendimiento de bio-oil y bio-gás. El tamaño de partícula más pequeño mitiga las limitaciones internas de transferencia de calor y mejora el rendimiento del bio-oil. (Roy y Dias, 2017; Demirbas, 2004). La pirólisis intermedia ha alcanzado un éxito comercial para la producción de unas sustancias químicas y el proceso está siendo desarrollado para la producción de combustibles líquidos (Montoya et al., 2015). En comparación con la pirólisis rápida o flash, los productos líquidos obtenidos a partir de la pirólisis intermedia tienen un bajo rendimiento de bio-oil y viscosidad baja. En la pirólisis intermedia las reacciones químicas pueden ser más controladas y, por lo tanto, las condiciones de reacción en esta técnica ofrecen una amplia gama de variaciones para la optimización del proceso (Dhyani y Bhaskar, 2017).

### 2.3.3 Pirólisis rápida o “flash”

En la pirólisis rápida, la biomasa se convierte a una velocidad de calentamiento muy alta a temperaturas entre ~650 °C del proceso durante un tiempo de residencia muy corto; del orden de minutos (Beis, Onay, and Koçkar, 2002) o de 3.9 s a 20 ms (Basu P., 2010). Como se observa en la tabla 4 se produce una mayor cantidad de bio-oil respecto a la pirólisis lenta o convencional, esto se analiza para la biomasa totalmente seca. La pirólisis rápida o “flash” es una tecnología avanzada que ha estado ganando atención debido al creciente interés en la producción de combustible líquido a partir de biomasa. El propósito de este proceso es evitar el rompimiento adicional de las moléculas de los productos de pirólisis en compuestos no condensables, como suele ocurrir en la pirólisis lenta y en menor grado en la pirólisis rápida. El requisito principal de la pirólisis “flash” es una alta tasa de transferencia de calor, para alcanzar altas temperaturas (400-900 °C) en tiempos de residencia muy cortos (generalmente menos de 2 s) (Horne, P. A., and P. T. Williams. 1996; Dhyani y Bhaskar, 2017).

Al igual que en la pirólisis intermedia y en contraste con la pirólisis lenta, en esta técnica de pirólisis el bio-oil es el producto principal. Se ha reportado un rendimiento de bio-oil de hasta 75% para biomasa de madera con esta técnica de pirólisis (Strezov et al. 2015). Como la pirólisis rápida tiene lugar durante un período muy breve, no solo la cinética



**Figura 3.** Esquema de un reactor de pirólisis rápida de lecho fijo (fuente: Asadullah et al., 2007)

química, sino también la velocidad de transferencia de calor y de masa, y los fenómenos de transición desempeñan un papel crucial en la determinación de la composición química del producto. Los productos deseables se pueden producir ajustando los parámetros del proceso al nivel óptimo (Dhyani y Bhaskar, 2017; Feng y Lin, 2017).

## 2.4. Aspectos operacionales: Tipos de reactores

Típicamente, un equipo pirolizador consiste en un reactor, un ciclón y un condensador. La biomasa se alimenta al reactor y se convierte en diferentes productos a través de diversas reacciones termoquímicas. El ciclón separa los productos sólidos del líquido condensable y los gases. Una vez que los productos sólidos se separan, los productos de vapor se enfrían rápidamente en el condensador generando la separación del bio-oil de los gases no condensables.

Existe una gran variedad de trabajos sobre pirólisis tanto térmica como catalítica donde se emplean diferentes tipos de reactores (Conesa, J. A., R. Font M., 2001). Resulta que la caracterización de cada uno depende de muchos factores, entre ellos, el tiempo de residencia, el tipo de contacto entre la muestra a degradar (directo - indirecto), el catalizador y las cinéticas de reacción; incidiendo en mayor o menor medida sobre los resultados obtenidos, lo cual complica sustancialmente realizar un contraste objetivo con los resultados de cada investigación (Obando, 2015). Las tecnologías de pirólisis han alcanzado un alto grado de desarrollo en cuanto al diseño de los reactores, buscando altos flujos de calor, moderadas temperaturas, pequeños tiempos de residencia de los vapores y bajos costos

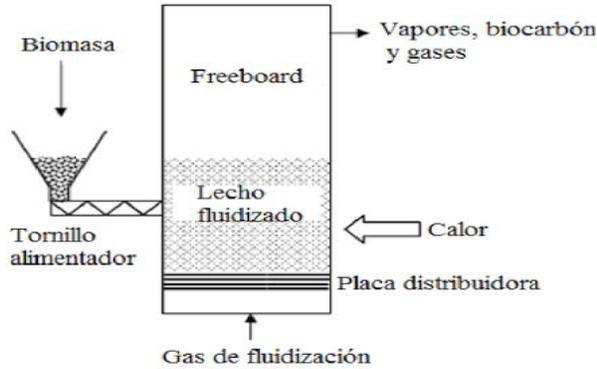
de producción, dando lugar al surgimiento de varios tipos de reactores (Dhyani y Bhaskar, 2017; Esaclona y Rodríguez, 2009; Montoya et al., 2014). Algunos de los diseños de pirolizadores de mayor uso son: a) reactores tipo batch; b) de lecho fijo, o/y en movimiento (fixed or moving bed); c) de lecho fluido burbujeante o “bubbling fluid bed reactor”; d) lecho fluido circulante (circulating fluidized bed); e) de pirólisis ultra-rápida de lecho fijo (ultra-rapid); f) de cono rotativo (rotating cone); g) de pirólisis ablativa, h) de lecho arrastrado (entrained flow); i) de vacío (Basu P., 2010).

### 2.4.1 Reactores tipo batch

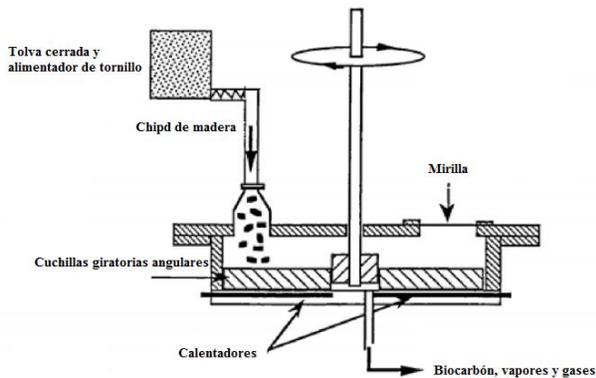
Es un tipo de reactor caracterizado por poseer un depósito cubierto por una chaqueta calefactora y en la mayoría de los casos, un dispositivo de agitación mecánico (Mongua y Moreno, 2012), ver figura 3. Este tipo de reactores tiene un flujo de gas inerte (por lo general es nitrógeno) capaz de desplazar y guiar a los compuestos volátiles generados a otros sectores del equipo, disminuyendo las reacciones secundarias en el volumen del equipo (Obando, 2015). Por lo general, este tipo de reactores son escogidos dada la simplicidad que significa su diseño e implementación, lo que en muchos casos viene acompañado de un ahorro en los costos de la construcción del equipo. Sin embargo, este tipo de reactores se caracterizan por requerimientos de tiempos de pirólisis elevados, lo que eleva los costos operacionales. Reactor tipo batch se utiliza frecuentemente en el proceso de pirólisis lenta con las presiones hasta 10MPa, donde el producto principal es el biochar (Basu P., 2010, Afanasjeva, 2014).

### 2.4.2 Reactor de lecho fijo de pirólisis

Estos reactores operan por lotes y son del tipo de pirolizador más antiguo. Este reactor consiste en un tipo de equipo donde se sitúa el catalizador (lecho) en una posición fija con respecto al reactor, permaneciendo inmóvil. A través de este lecho se hace circular la materia prima ya sea en estado líquido o gaseoso, teniendo como consecuencia la degradación de éste en el lecho (Obando, 2015). En este tipo de reactores, el calor necesario para la pirólisis es suministrado por una fuente externa o permite la combustión parcial de la biomasa. Por lo general, se usa un gas de arrastre ( $N_2$ ) para facilitar



**Figura 4.** Esquema de un reactor de pirólisis rápida en lecho fluidizado (fuente: Montoya et al., 2014).



**Figura 5.** Esquema de un reactor de abrasión para pirólisis rápida (fuente: Montoya et al., 2014).

la salida del producto gaseoso, mientras el carbonizado o bio-char queda en el reactor. Reactor de lecho fijo (la figura 3) suele usarse en la pirólisis lenta, donde se favorece la producción de bio-char (Montoya et al., 2014).

### 2.4.3 Reactor de lecho fluidizado (RLF)

Son los reactores de pirólisis más investigados y más exitosos. En estos reactores, el calentamiento rápido de las partículas de biomasa tiene lugar mezclándolas con una corriente de partículas de arena en movimiento a altas temperaturas. La mezcla de arena con las partículas de biomasa conduce a altos coeficientes de transferencia de calor y masa, una condición favorable para la pirólisis rápida. El lecho del reactor se calienta al quemar externamente el bio-oil o bio-char producido y se transfiere este calor directamente al lecho (agregando minerales sólidos calientes) o indirectamente (gas caliente, vapor que pasa a través

de los tubos). Este tipo de reactor tiene un diseño más simple, escalamiento fácil y control competente sobre el tiempo de residencia (figura 4). Los reactores de pirólisis de lecho fluidizado son los tipos de reactor más documentados y disponibles comercialmente entre todas las tecnologías de pirólisis rápida y se utilizan para producir bio-oil de alta calidad con rendimientos muy altos de ~70-75 % (Verma et al., 2012; Sharma, A. et al. 2015). Sin embargo, el gran tamaño del reactor y el alto costo de construcción y operación son sus principales desventajas (Dhyani y Bhaskar, 2017; Bok et al., 2014; Leal, 2014).

Por lo general, el reactor RLF se acopla a una tolva por donde ingresa la biomasa, y esta tolva está conectada a un tornillo sin fin encargado de transportar la materia prima a través de un barril calentado, donde se llevan a cabo las reacciones de termo-transformación. Con este alimentador de biomasa, se tiene la ventaja de controlar el tiempo de residencia mediante la velocidad del giro del tornillo sin fin (Conesa, 2010). Lo anterior es una ventaja en el sentido de que se puede otorgar una mayor orientación a los rendimientos de los productos deseados (Obando, 2015). Un ejemplo industrial son reactores Auger o de tornillo en una planta Fortum de producción de bio-oil de ~50000ton/año en Joensuu, Finlandia. (Lindforts C., Kuoppala E., Oasmaa A., Solantausta Y., Arpainen V., 2014.).

### 2.4.4 Reactores de abrasión

En este tipo de reactores, se crea una presión entre la biomasa y las paredes calientes del reactor, proporcionando altas velocidades de calentamiento de las partículas de biomasa y ocasionando la producción de bio-oil. El mecanismo es similar a la fusión de la mantequilla en la superficie de una sartén (Montoya et al., 2014; Obando, 2015). La presión entre la biomasa y las paredes del reactor es creada mecánicamente o por fuerza centrífuga. En la figura 5 se ilustra un esquema típico de un reactor de abrasión para pirólisis rápida.

La velocidad de la conversión térmica está fuertemente influenciada por la presión, la velocidad relativa del movimiento de la biomasa en la superficie de calentamiento y la temperatura de la superficie del reactor. Este tipo de reactor acepta

una materia prima de tamaños grandes y permite una buena abrasión mecánica del carbón (Dhyani y Bhaskar, 2017). Sin embargo, los reactores de abrasión presentan algunas desventajas como el bajo coeficiente de transferencia de calor desde la superficie caliente del reactor, debido al calentamiento indirecto empleado, también la resistencia significativa debido a la morfología de las partículas de biomasa y su tamaño sobre la pared del reactor (Bridgwater, 2012). Los rangos de las temperaturas para el inicio de la pirólisis de diferentes compuestos de biomasa son: hemicelulosa: 150-350 °C; celulosa 275-350 °C; lignina: 250-500 °C (Kumar J.V., Pratt B.C., 1996).

## 2.5. Estudio de caso: Pirólisis de biomasa de bagazo de caña de azúcar

Aunque la pirólisis de la biomasa está extendida a escala comercial en algunos países (Ensyn. proceso de pirólisis comercial “Rapid Thermal Processing, RTP” en Ontario, Renfrew con 3 mln gal/año de bio fuer oil), aún restan muchos aspectos por profundizar. Muy escasa la investigación que se ha realizado con biomasa fibrosa, como el bagazo de caña de azúcar (BCA), palma africana, fibra de coco, debido a las dificultades con la dosificación, sin embargo, se han reportado estudios de la influencia de la temperatura y las condiciones de operación en la calidad de los productos y en sus rendimientos. Montoya et al., 2015 realizaron la pirólisis rápida de BCA en un reactor de lecho fluidizado, en el que se evaluaron la temperatura, la velocidad de alimentación de biomasa, el flujo de gas portador y los efectos del tamaño de partícula del material inerte en la distribución global del producto. Se encontró que el mayor rendimiento de bio-oil se obtuvo cuando el reactor fue operado a 500 °C, con un flujo de gas portador (nitrógeno) de 50 L/min, tamaño de partícula de la biomasa entre 0,600 y 0,425 mm, y tasa de alimentación de biomasa de 2 kg/h. En estas condiciones, se alcanzaron rendimientos de 72,94 % (p/p), 23,28 % (p/p) y 3,79 % (p/p) para bio-oil, bio-char y bio-gás, respectivamente. En menor proporción se han estudiado aspectos como la composición del producto líquido, la influencia del tamaño de partícula, el tipo de reactor y la interacción de los productos de la reacción de acuerdo con los tiempos de residencia (Demirbas, 2011).

Medina et al., en 2008 realizaron pirólisis de BCA a escala de laboratorio con el objetivo de estudiar la influencia de determinados factores en el rendimiento de los productos, en particular de bio-oil. Los resultados para la máxima producción de bio-oil fueron: velocidad de calentamiento 12,4 °C/min, densidad aparente del sólido 300 kg/m<sup>3</sup>, la temperatura de la pirólisis 440,81 °C, obteniendo 61 % de bio-oil. Un análisis similar fue realizado por (Morais et al., 2017), encontrando que el máximo rendimiento de bio-oil (54,6 %) se dio a una velocidad extremadamente alta de calentamiento de 1000 °C/s y a una temperatura de pirólisis de 500 °C. Además, los autores trabajaron con la aplicación del bio-oil obtenido como agente emulsificante y el medio de extracción de contaminantes, la cual fue satisfactoria. Gonçalves et al., 2017 por medio de modelos matemáticos encontraron que la temperatura óptima para una máxima producción de bio-oil, está en el rango de ~600-602 °C, y concluyeron que la producción de bio-gas aumentó con el incremento de la temperatura, mientras la producción de bio-char disminuyó.

Se analizó el impacto de la adición de CaO como catalizador para la pirólisis rápida de BCA (Osorio y Chejne, 2017) en un reactor de lecho fluidizado a escala de planta piloto. Los resultados mostraron que la presencia del catalizador (carga del 10 % en peso) redujo el contenido de compuestos con oxígeno en el bio-oil en un 14 %. El catalizador disminuyó el rendimiento total de bio-oil en un 17 % en peso, pero también redujo el contenido de agua en el bio-crudo y aumentó el rendimiento de bio-gás. La presencia del catalizador no afectó el rendimiento de bio-char

Se llevó a cabo la pirólisis catalítica de BCA usando el catalizador comercial de zeolita ZMS-5 en un reactor de lecho fluidizado a escala piloto. La presencia del catalizador contribuyó a mayores cantidades de productos de desoxigenación gaseosa. El rendimiento de bio-char disminuyó con la temperatura de reacción, pero no fue influenciado por la presencia del catalizador. El rendimiento máximo del bio-oil se produjo a 500 °C y fue ~58 %. La pirólisis catalítica con ZSM-5 generó una cantidad significativamente mayor de compuestos aromáticos valiosos, tales como tolueno y los isómeros de benceno (o, m, p-xilenos y etilbenceno), que son productos intermedios petroquímicos con alto valor agregado (Mendes et al., 2016).

Mendes et al., 2016 después de realizar una pirólisis rápida de BCA en un reactor de lecho fluidizado, encontraron que los principales compuestos identificados en el bio-oil fueron benceno, ácido acético, isopreno, 3-metoxipropanal, tolueno, furfural, 1,1-dimetoxiciclohexano y fenoles. Medina et al., 2008 realizaron la caracterización por GC-MS del bio-oil de pirólisis al vacío de BCA, y encontraron que la parte líquida (bio-oil) está constituida, fundamentalmente, por levoglucosano y compuestos fenólicos, mientras que el ácido piroleñoso tiene en su composición ácidos carboxílicos tales como el ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico, entre otros. Por otra parte, (Pérez et al., 2002) también realizaron la caracterización por GC-MS de la fracción acuosa del bio-oil obtenido por pirólisis al vacío de BCA y encontraron que la fracción polar del bio-oil, mostró el contenido de los 17 compuestos desde el ácido acético, ácido propanoico, fenoles sustituidos (la tabla 5). El 16 % en peso de bio-oil resultaron ser compuestos orgánicos oxigenados tipo ácidos carboxílicos y fenoles, y estos compuestos principalmente son responsables de la alta acidez del bio-crudo (pH = 2).

La diferencia entre los compuestos identificados en el bio-oil se atribuye a condiciones operativas como

**Tabla 5.** Análisis GC-MS de la fracción acuosa del bio-oil de bagazo de caña de azúcar (fuente: Pérez et al., 2002).

Número de pico	Componente
1	Ácido acético
2	1-Hidroxi-2-propanona
3	Ácido propanoico
4	1-Hidroxi-2-butanona
5	Ciclopentanona
6	2-Furancarboxaldehído
7	1-Acetiloxi-2-propanona
8	Metilciclopenten-1-ona
9	Etanona-1-(2-furanil)
10	2-Furanona
11	2-Hidroxiciclopent-2-en-1-ona
12	5-Metil-2-furancarboxaldehído
13	Fenol
14	3-Metil-1,2-ciclopentanediona
15	2-Metilfenol
16	4-Metilfenol
17	2-Metoxifenol

el tipo de reactor, temperatura final alcanzada, velocidad de calentamiento, tamaño de la partícula de biomasa, flujo del gas inerte, disolvente utilizado, la eficacia del sistema de condensación, la aparición de reacciones secundarias durante el proceso de pirólisis en el reactor y la polimerización después de la condensación de los vapores producidos (Mendes et al., 2016; Pérez et al., 2002; Chouhan, 2011; Montoya et al., 2015).

En Colombia (Afanasjeva N., Gonzalez T., 2012;) realizaron pirólisis lenta a temperaturas menores a 500°C con varios tipos de bagazo de caña de azúcar del departamento de Santander (Rio Suarez y Oiba), del departamento del Cauca, Valle del Cauca, obteniéndose rendimientos que oscilan entre 16,1-19,7 % para el bio-oil, ~ 42,3-45,8 % para el bio-gas y ~38 % para bio-char. Además, los autores obtuvieron que todos los tipos de BCA tienen concentración de compuestos fenólicos en el bio-oil, más del 50%, y entre ellos se encuentran: ácido p-hidroxifenilfosfónico (15,86 %), 4-metilfenol (13,17 %), p-etilfenol (11,74 %), o-hidroxifenol (pirocatecol) (11,37 %), ácido 4-hidroxibencenosulfónico, 2-furan-carboxaldehído (furfural) y otros, además determinaron el contenido de fenoles totales por el método de Folin-Ciocalteu (Afanasjeva, N., Castillo L., Isaza H., 2017) y la capacidad de captación de radicales libres DPPH fue en 11-13 veces mayor que de los productos naturales tipo uvas o moras.

La presencia de ácidos orgánicos en la fase acuosa acelera el envejecimiento del bio-oil. Es bien conocido que las reacciones de polimerización y policondensación molecular se ven favorecidas por la acidez del medio. La composición química sugiere que el bio-oil es una matriz desafiante para propósitos químicos, nutricionales y farmacéuticos (Pérez et al., 2002).

El producto líquido obtenido bajo las condiciones más adecuadas, se caracterizó por propiedades físicas, análisis elemental y FT-IR. La fórmula empírica del bio-oil se estableció como  $CH_{1,68}O_{0,557}N_{0,012}$ . El bio-oil presentó una densidad y viscosidad de 130 kg/m<sup>3</sup> y 19.32 cP respectivamente. También se estudió la influencia del flujo del gas portador; cuando el flujo de N<sub>2</sub> se aumentó, se incrementó la tasa de eliminación de bio-gás. Cuando el tiempo de residencia de N<sub>2</sub> aumentó de 5 a 20 s, los rendimientos de bio-oil líquido y bio-char sólido disminuyeron, mientras que el rendimiento de bio-gas aumentó (Islam et al., 2010).

**Tabla 6.** Análisis FT-IR de bio-oil de bagazo de caña de azúcar (fuente: Islam et al., 2010).

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Estiramiento de grupos	Tipo de compuesto
3600-3200	-O-H	Alcoholes, fenoles, impurezas de agua
3100-3010	-C-H	Anillo aromático
3000-2800	-C-H	Alcanos
1775-1650	-C=O	Cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos
1680-1575	-C=C	Alquenos
1550-1475	-NO <sub>2</sub>	Compuestos nitrogenados
1490-1325	Flexión -C-H	Alcanos
1300-950	Estiramiento -C-O	Alcoholes, fenoles, éteres, ésteres

El análisis por IR-FT (tabla 6), mostró grupos funcionales oxigenados con picos pronunciados de O-H; C-O; C=O y compuestos aromáticos, de donde proviene su acidez. La alta fracción de compuestos oxigenados reduce el poder calorífico del bio-oil ya que los enlaces -C=O no liberan energía durante la combustión.

### Conclusiones

El proceso de pirólisis de biomasa ha recibido gran atención en los últimos años debido a su versatilidad al momento de obtener la fase líquida de bio-oil y al buscar la mejor combinación de los parámetros que afectan el proceso: presión inicial del sistema, composición química de la biomasa, tamaño de partícula, temperatura y velocidad de calentamiento.

La mayor cantidad de bio-coque se obtiene a bajas temperaturas (300 °C), presión atmosférica y tiempos de reacción largos. Las mayores cantidades de bio-oil se obtienen a altas temperaturas (500-600 °C), presiones altas ~1000 kPa y elevadas tasas de calentamiento, que generan tiempos de reacción del orden de unos pocos segundos con el rendimiento de bio-oil hasta ~75 %.

Cabe destacar que el proceso de pirólisis es tecnológicamente accesible y su grado de complejidad incrementa con las condiciones de conversión térmica requerida, debido a las velocidades de calentamiento necesarias, las temperaturas a alcanzar y la presiones elevadas, el tipo de la pirólisis rápida o “flash” es el más costoso de los procesos termoquímicos de implementar, seguido

de la pirólisis intermedia y por último la pirólisis lenta, sin embargo esta última genera bajos rendimientos de bio-oil (~25-30 %). El bio-oil de pirólisis es una mezcla de hidrocarburos similar a un petrocruado, excepto que tiene más átomos de oxígeno y la mayoría de los compuestos químicos producidos a partir del petróleo pueden ser producidos a partir de bio-oil (biocombustibles, combustibles sintéticos, resinas, saborizantes de alimentos, glicerol, agro-químicos, fertilizantes, levoglucosano, adhesivos, preservantes, ácido acético, hidroxiacetaldehído, otros).

### Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad del Valle por la financiación del proyecto 71076 “Obtención de los derivados fenólicos con propiedades antioxidantes vía conversión térmica de los residuos de bagazo de caña de azúcar (*Saccharum officinarum*)”.

### Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses de ningún tipo en relación a la publicación.

### Referencias

- Afanasjeva, N., Gonzalez T. 2012. Obtención y caracterización de biocombustibles líquidos a partir de conversión térmica a baja temperatura de bagazo de caña. Colombia Forestal., vol.15, supl.1, 42.
- Afanasjeva, N., Castillo L., Isaza H. 2017. “Obtención de bioaceite vía pirólisis de *Saccharum Officinarum* y evaluación de contenido de compuestos fenólicos como materia prima para resinas fenol-formaldehído”, *Informador Técnico*, 81 n2, 157-160.
- Afzanizam, Nor, M. Nazri, Mohd Jaafar, and Jo-Han Ng. 2016. “Progress in Biomass Gasification Technique – With Focus on Malaysian Palm Biomass for Syngas Production.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62: 1047–62.
- Antal, M. J., and Morten Grønli. 2003. “The Art, Science, and Technology of Charcoal Production.” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8): 1619–40.
- Asadullah, M. et al. 2007. “Production of Bio-Oil from Fixed Bed Pyrolysis of Bagasse.”, *Fuel* 86: 2514–16.
- Basu P. 2010. Biomass Gasification and Pyrolysis. Practical Design and Theory. Chap.3, 65-96
- Bazmi, A.A., G. Zahedi, and H. Hashim. 2011. “Progress

- and Challenges in Utilization of Palm Oil Biomass as Fuel for Decentralized Electricity Generation.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1): 574–83.
- Beis, S. H., Ö Onay, and Ö M. Koçkar. 2002. “Fixed-Bed Pyrolysis of Safflower Seed: Influence of Pyrolysis Parameters on Product Yields and Compositions.” *Renewable Energy*, 26(1): 21–32.
- Bok, J.P., Yeon Seok Choi, Sang Kyu Choi, and Yeon Woo Jeong. 2014. “Fast Pyrolysis of Douglas Fir by Using Tilted-Slide Reactor and characteristics of Biocrude-Oil Fractions.” *Renewable Energy* 65: 7–13.
- Bridgewater, A. 2004. “Biomass Fast Pyrolysis.” *Thermal Science*, 8(2): 21–50.
- Bridgewater, A. V. 2012. “Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading”, *Biomass and Bioenergy* 38: 68–94.
- Chouhan, S. 2011. “Pyrolysis of Bagasse (Saccharum Officinarum) Waste for Bio-Oil Production.” *Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 6(510): 510–16.
- Conesa, J. A., R.Font Montesinos. 2001. *Reactores Heterogeneos*. Universidad De Alicante, 112-147.
- Czernik, S., D.K. Johnson, and S. Black. 1994. “Stability of Wood Fast Pyrolysis Oil.”, *Biomass and Bioenergy* 7(1–6): 187–92.
- Demirbas, A. 2004. “Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues.”, *J. of Anal. and Appl. Pyrolysis* 72(2): 243–248.
- Demirbas, A. 2011. “Competitive Liquid Biofuels from Biomass.”, *Applied Energy* 88(1): 17–28.
- Dhyani, V., and Thallada Bhaskar. 2017. “A Comprehensive Review on the Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass.” *Renewable Energy*.
- Esaclona, R. Faxas, and J. A. Suárez, P. A. Beatón R. 2009. “Reactores en lecho fluidizado.”, *Tecnología química*, 24: 205–12.
- Feng, Qunjie, and Yunqin Lin. 2017. “Integrated Processes of Anaerobic Digestion and Pyrolysis for Higher Bioenergy Recovery from Lignocellulosic Biomass: A Brief Review.”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 77(may 2016): 1272–87.
- Gonçalves, E. V. et al. 2017. “Economic Trends for Temperature of Sugarcane Bagasse Pyrolysis.”, *Canadian Journal of Chemical Engineering* 95(7): 1269–79.
- Guerra L.P.. 2015. “Producción y Caracterización de Biochar a Partir de la Biomasa Residual de Sistemas Agroforestales y de Agricultura Convencional en la Amazonía peruana.”, Universidad Nacional Agraria La Molina.
- Hamelinck, C. N, and A. P C Faaij. 2002. “Future Prospects for Production of Methanol and Hydrogen from Biomass.”, *Journal of Power Sources*, 111(sept.): 1–22.
- Horne, P. A., and P. T. Williams. 1996. “Influence of Temperature on the Products from the Flash Pyrolysis of Biomass.”, *Fuel* 75(9): 1051–59.
- Islam, M. Rofiqul, Momtaz Parveen, and Hiroyuki Haniu. 2010. “Properties of Sugarcane Waste-Derived Bio-Oils Obtained by Fixed-Bed Fire-Tube Heating Pyrolysis.”, *Bioresource Technology* 101(11): 4162–68.
- Kanaujia, Pankaj K. et al. 2014. “Review of Analytical Strategies in the Production and Upgrading of Bio-Oils Derived from Lignocellulosic Biomass.”, *J. of Anal. and Appl. Pyrolysis* 105: 55–74.
- Kumar. J.V., Pratt, B.C., 1996. Compositional analysis of some renewable biofuels. *American Laboratory*. 28(8), 15-20.
- Laird, D.A., Brown, R., Amonette, J. and J. Lehrman. 2009. Review of the pyrolysis platform for co-producing bio-oil and bio-char. *Bio*
- Leal, L., A. Blanco. 2014. “Modelado y Simulación del Proceso de pirólisis rápida de biomasa en lecho fluidizado.”, *Universidad Nacional de Colombia, Termodinámica Aplicada y Energías Alternativas - TAYEA*: 65.
- Lehto, J.. 2014. “Review of Fuel Oil Quality and Combustion of Fast Pyrolysis Bio-Oils from Lignocellulosic Biomass.”, *Applied Energy* 116: 178–90.
- Lindforts C., Kuoppala E., Oasmaa A., Solan tausta Y., Arpainen V. 2014. “Fractionation of Bio-Oil.”, *Energy Fuels*, 28(9), 5785-5791.
- Mahtab A. et al. 2014. “Biochar as a Sorbent for Contaminant Management in Soil and Water: A Review.”, *Chemosphere*, 99: 19–23.
- Marshall, A J, P. F. Wu, S. H. Mun, and C. Lalonde. 2014. 5th American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual International Meeting 2014, ASABE 2014 *Commercial Application of Pyrolysis Technology in Agriculture*.
- Martínez, P. E. P. 2014. “Biomasa residual vegetal : tecnologías de transformación y estado actual.”, *Innovaciencia* 2(1): 45–52.

- Medina, M. P. A. Sánchez Del Campo, and J. Falcón H et al. 2008. “Pirólisis de bagazo de caña a escala de laboratorio, Prte I: Influencia de Condiciones de Operación en el Rendimiento de Productos.”, *Tecnología química*, XXVIII(2): 61–70. parte II: Caracterización de productos líquidos de pirólisis.”, *Tecnología química*, XXVIII (3): 35–45.
- Mendes, F. L. et al. 2016. “Catalytic Pyrolysis of Sugarcane Bagasse and Pinewood in a Pilot Scale Unit.”, *J. of Anal. and Appl. Pyrolysis*, 122: 395–404.
- Mollinedo, J., T. E. Schumacher, and R. Chintala. 2015. “Influence of Feedstocks and Pyrolysis on Biochar’s Capacity to Modify Soil Water Retention Characteristics.”, *J. of Anal. and Appl. Pyrolysis*, 114: 100–108.
- Montoya, J. I. et al. 2015. “Bio-Oil Production from Colombian Bagasse by Fast Pyrolysis in a Fluidized Bed: An Experimental Study.” *J. of Anal. and Appl. Pyrolysis*, 112: 379–87.
- Montoya, J. I., F. Chejne Janna, E. F Castillo, J.R. Acero. 2014. *Pirólisis Rápida de Biomasa.*, ed. Universidad Nacional de Colombia. Medellín-Colombia.
- Morais, L. C., A. A. D. Maia, M. E. G. Guandique, and A. H. Rosa. 2017. “Pyrolysis and Combustion of Sugarcane Bagasse.” *J. of Thermal Analysis and Calorimetry* 129(3): 1813–22.
- Müller, N. et al.,. 2014. “Pirólisis Rápida de Biomasa.” dec., 22.
- Neumann, G. T., and J. C. Hicks. 2012. “Novel Hierarchical Cerium-Incorporated MFI Zeolite Catalysts for the Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass.”, *ACS Catalysis*, 2(4): 642–46.
- Obando, G. A., 2015. “Condiciones de Diseño de Un Reactor de Pirólisis a Escala de Laboratorio Para La Obtención de Biocarbón a Partir de Residuos Orgánicos Sólidos ( ROS ).”, Universidad de Manizales.
- Okimori H. 2003. Potencial of CO<sub>2</sub> emission reductions by carbonizing biomass waste. Mitigation and adaptation strategies for global change. 8, 261–280.
- Osorio, J., and F. Chejne. 2017. “Bio-Oil Production in Fluidized Bed Reactor at Pilot Plant from Sugarcane Bagasse by Catalytic Fast Pyrolysis.”, *Waste and Biomass Valorization*, 24(94): 1–9.
- Pérez, M. G., A. Chaala, and C. Roy. 2002. “Vacuum Pyrolysis of Sugarcane Bagasse.”, *J. of Anal. and Appl. Pyrolysis*, 65(2): 111–36.
- Ponomarenko, J. et al. 2015. “Analytical Pyrolysis – A Tool for Revealing of Lignin Structure-Antioxidant Activity Relationship?” *J. of Anal. and Appl. Pyrolysis* 113: 38–45.
- Poritosh,R. and G. Dias. 2017. “Prospects for Pyrolysis Technologies in the Bioenergy Sector: A Review.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* ,77(April): 59–69.
- Sharma, A. et al. 2015. “Multi-Fluid Reactive Modeling of Fluidized Bed Pyrolysis Process.” *Chemical Engineering Science* ,123: 311–21.
- Solantausta, Y. et al. 1993. “Wood-Pyrolysis Oil as Fuel in a Diesel-Power Plant.”, *Bioresource Technology*,46(1–2): 177–88.
- Stamatov, V., D. Honnery, and J. Soria. 2006. “Combustion Properties of Slow Pyrolysis Bio-Oil Produced from Indigenous Australian Species.”, *Renewable Energy* , 31(13): 2108–21.
- Strezov, V. et al. 2015. “Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters and Effects of Pyrolysis Parameters.”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* ,57(Jan. 2016): 1126–40.
- Suffo J.J., Villanueva A.L. 2015, "Estado de arte de la integración de aceite de pirólisis en refinerías petrolíferas convencionales", Universidad de Sevilla, Sevilla, España.
- Sukiran, M. Azri, L. S. Kheang, N. Abu Bakar, and C. Y. May. 2011. “Production and Characterization of Bio-Char from the Pyrolysis of Empty Fruit Bunches Mohamad Azri Sukiran , Loh Soh Kheang , Nasrin Abu Bakar and Choo Yuen May Engineering and Processing Division , Malaysian Palm Oil Board , No . 6 .,” *American Journal of Applied Sciences*, 8(10): 984–88.
- Tecnicaña. 2009. “Capacitación Técnica para la Agroindustria.” *Asociación Colombiana de Técnicos de la Caña de Azúcar*: 1–36.
- Theodore P., Jr. 1996. “*All About Albumin: Biochemistry, Genetics, and Medical Applications.*”, vol. 1. Academic Press.
- Van de Velden, M. et al. 2010. “Fundamentals, Kinetics and Endothermicity of the Biomass Pyrolysis Reaction.”, *Renewable Energy* 35(1): 232–42.
- Verma, M. et al. 2012. “Biofuels Production from Biomass by Thermochemical Conversion Technologies.” *Int. J. of Chem. Eng.*
- Wang, Shurong, Gongxin Dai, Haiping Yang, and Zhongy C. ang Luo L.. 2017. “Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Mechanism: A State-of-the-Art

- Review.”, *Progress in Energy and Combustion Science*, 62: 33–86.
- Yang, Haiping et al. 2007. “Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis.”, *Fuel*, 86(12–13): 1781–88.
- Yorgun, Sait, and Derya Yildiz. 2015. “Slow Pyrolysis of Paulownia Wood: Effects of Pyrolysis Parameters on Product Yields and Bio-Oil Characterization.” *J. of Anal. and Appl. Pyrolysis*, 114: 68–78.
- Zhang, Qi., Chang Jie., Wang T., Xu T., 2007. "Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading process". *Energy Conversion and Management*, 48, 87-92
- Zheng J.-L., Wei Q. , 2011, "Improving the quality of fast pyrolysis biooil by reduced pressure distillation" *Biomass and Bioenergy*, 1804-1810.