

UNIVERSIDAD LIBRE FACULTAD DE INGENIERÍA INGENIERÍA MECÁNICA PROYECTO DE GRADO

AUTOR DEL PROYECTO: William Ricardo Triana Tinjaca CÓDIGO: 065102036 CEDULA: 1070010811 TELÉFONO: 3132455455 CORREO ELECTRÓNICO: william.trianat@unilibrebog.edu.co



AUTOR DEL PROYECTO: Carlos Santiago Jiménez Martínez CÓDIGO: 065111090 CEDULA: 1024537339 TELÉFONO: 3203808828 CORREO ELECTRÓNICO: <u>carloss.jimenezm@unilibrebog.edu.co</u>



EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PIROLISIS DE RESIDUOS DE LA PLANTA DEL CAUCHO PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES.

DIRECTOR: Gabriel Camargo Vargas PROFESIÓN: Ingeniero Químico CORREO ELECTRÓNICO: gabriel.camargov@unilibrebog.edu.co TEMA DE ÁREA DE INVESTIGACIÓN: Energías alternativas

Autor del proyecto: William Ricardo Triana Tinjaca

Autor del proyecto: Carlos Santiago Jiménez Martínez

Director del proyecto: Gabriel Camargo Vargas

EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE LA PLANTA DEL CAUCHO PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES.

PRESENTADO POR

CARLOS SANTIAGO JIMÉNEZ MARTÍNEZ

WILLIAM RICARDO TRIANA TINJACA

UNIVERSIDAD LIBRE

FACULTAD DE INGENIERÍA

INGENIERÍA MECÁNICA

BOGOTÁ

2018

2

EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PIRÓLISIS DE RESIDUOS DE LA PLANTA DEL CAUCHO PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES.

PRESENTADO POR

CARLOS SANTIAGO JIMÉNEZ MARTÍNEZ

WILLIAM RICARDO TRIANA TINJACA

DIRECTOR

GABRIEL DE JESÚS CAMARGO VARGAS INGENIERO QUÍMICO

UNIVERSIDAD LIBRE

FACULTAD DE INGENIERÍA

INGENIERÍA MECÁNICA

BOGOTÁ

2018

NOTA DE ACEPTACIÓN

Acepto esta tesis de pregrado de acuerdo con los lineamientos establecidos por la Universidad Libre de Colombia y la facultad de Ingeniería Mecánica

Ing. Gabriel de Jesús Camargo Vargas

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todos mis familiraes y amigos, en especial a mi padres Carlos Arturo Jiménez Ramos e Irlanda Esperanza Martinez Molina y mi hermana Paola Andrea Jiménez MArtínz por su apoyo incondicional durante todo el proceso de formación como ingeniero mecánico y a mi amigo y compañero Wiliam Triana, por su compromiso y perseverancia durante la realización de proyecto de grado.

A mi maestros en especial a mi director, Gabriel de Jesús Camargo por su ayuda y acompañamiento en cada etapa de realización de este proceso, siempre com la mejor actitud.

A todas las pseronas que conoci y me acompañaron, fueron de apoyo y motivación para seguir en este proceso

Muchas Gracias Santiago Jiménez

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto es dedicado especialmente a todas las personas que fueron mi apoyo y fuerza incondicional para seguir adelante mi camino para llegar a ser profesional.

Doy gracias a Dios por guiarme, darme la sabiduría necesaria para asumir este proceso encarando cada adversidad sin desfallecer en el intento. A mis padres, Mis hermanas y a mi Novia gracias por su apoyo y cada uno de sus consejos, los cuales me permiten seguir formándome y creciendo como persona.

A mis maestros por formarme de manera constructiva, darme sus conocimientos y especialmente al Ing. Gabriel Camargo quien fue nuestra guía para realizar esta tesis; su experiencia, comprensión, cada una de sus cátedras y retroalimentación me permitieron realizar un trabajo de excelente calidad, además de crecer como un gran profesional.

Y por último a mi compañero Santiago; por su perseverancia, dedicación con el desarrollo de esta tesis y el cual siempre se prestó de manera atenta y positiva en pro del beneficio común.

Mil Gracias William Triana

TABLA DE CONTENIDO

1. TITU	JLO DEL PROYECTO	
2. INTE	RODUCCIÓN	12
3. DEF	INICIÓN DEL PROBLEMA	13
3.1 A	ANTECEDENTES	
3.2 H	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	
4. JUST	FIFICACIÓN	16
5. OBJI	ETIVOS	
5.1. (OBJETIVO GENERAL	
5.2. (OBJETIVOS ESPECÍFICOS	
6. MAR	RCO REFERENCIAL	19
6.1. N	MARCO TEÓRICO	
6.1.1.	Materia prima: Planta de caucho	19
6.1.2.	Procesos termoquímicos	20
6.1.3.	- Poder calorífico	23
6.1.4.	Tiempo espacial	24
6.2. N	MARCO CONCEPTUAL	
6.3. I	ESTADO DEL ARTE	
6.3.1.	Normatividad	27
6.3.2.	Pirólisis	27
6.3.3.	Parámetros cinéticos	30
6.3.4.	Productos	
6.4. N	MARCO LEGAL Y NORMATIVO	

7.	DISEÑ	O METODOLÓGICO	
7	7.1. M A	ARCO METODÓLOGICO	
	7.1.1.	Recolección de información	36
	7.1.2.	Determinación de factores esenciales del proyecto	36
7.1.3.		Proceso de obtención de la biomasa	42
	7.1.4. gravimé	Determinación de la temperatura de pirolización a partir de la curva ten trica TGA	rmo 43
	7.1.5.	Proceso de pirólisis	44
7.1.6. 7.1.7. 7.1.8.		Determinación de poder calorífico y composición fisicoquímica Determinación de parámetros cinéticos	
			7.1.9.
8.	RESUI	TADOS Y ANÁLISIS	51
8	8.1. DE	TERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE PIROLIZACIÓN	51
8	8.2. PO	DER CALORIFICO	52
8	8.3. DE	TERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN FISICO-QUIMICA DE	E LA
]	BIOMAS	A	59
	8.3.1.	Análisis elemental (CHONS)	59
	8.3.2.	Análisis próximo	60
	8.3.3.	Análisis FTIR	62
	8.3.4.	Determinación de parámetros cinéticos	63
9.	CONC	LUSIONES	88

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Participación de las energías renovables en el suministro total de energía primaria	20
Tabla 2. Características de los diversos gasificadores	22
Tabla 3.Niveles de diseño de experimentos	38
Tabla 4. Diseño factorial	38
Tabla 5. Análisis Anova	39
Tabla 6. Poder calorífico de biomasa original	53
Tabla 7. Poder calorifico malla 40 a 350°C	54
Tabla 8.Poder calorífico malla 40 a 500°C	55
Tabla 9. Poder calorífico malla 100 a 350°C	56
Tabla 10. Poder calorífico malla 100 a 500°C	58
Tabla 11. Comparación de poderes caloríficos	59
Tabla 12. Comparación de composición de análisis CHONS	60
Tabla 13. Comparación de análisis próximo	60
Tabla 14. Valores de los rangos de activación para cada una de las velocidades de calentamiento	D .
	67
Tabla 15. Valores de ln (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 10°C/min	67
Tabla 16. Valores de ln (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 15°C/min	68
Tabla 17. Valores de ln (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min	69
Tabla 17. Valores de In (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica	69 72
Tabla 17. Valores de ln (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica Tabla 19. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 10°C/min .	69 72 74
 Tabla 17. Valores de In (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica Tabla 19. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 10°C/min . Tabla 20.Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 15°C/min 	69 72 74 74
Tabla 17. Valores de In (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica Tabla 19. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 10°C/min . Tabla 20.Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 21. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 20°C/min .	69 72 74 74 75
 Tabla 17. Valores de In (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica Tabla 19. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 10°C/min . Tabla 20. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 21. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 20°C/min . Tabla 21. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 20°C/min . Tabla 22. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 10°C/min 	69 72 74 74 75 75
 Tabla 17. Valores de ln (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica Tabla 19. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 10°C/min . Tabla 20. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 21. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 22. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 10°C/min Tabla 23. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 15°C/min 	69 72 74 74 75 75 75
 Tabla 17. Valores de In (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica Tabla 19. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 10°C/min Tabla 20. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 21. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 22. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 10°C/min Tabla 23. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 24. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 20°C/min 	69 72 74 75 75 75 75
Tabla 17. Valores de In (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica Tabla 19. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 10°C/min . Tabla 20.Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 21. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 20°C/min . Tabla 22. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 10°C/min Tabla 23. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 24.Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 25. Valores de In K para temperaturas donde se presenta la mayor pérdida de masa para u	69 72 74 75 75 75 75 na
Tabla 17. Valores de In (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica Tabla 19. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 10°C/min . Tabla 20.Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 21. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 20°C/min . Tabla 22. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 10°C/min Tabla 23. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 24.Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 25. Valores de In K para temperaturas donde se presenta la mayor pérdida de masa para u velocidad de calentamiento 10°C/min	69 72 74 75 75 75 75 na 78
Tabla 17. Valores de In (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica Tabla 19. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 10°C/min . Tabla 20.Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 21. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 20°C/min . Tabla 22. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 10°C/min Tabla 23. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 24.Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 25. Valores de In K para temperaturas donde se presenta la mayor pérdida de masa para u velocidad de calentamiento 10°C/min Tabla 26. Valores de In K para temperaturas donde se presenta la mayor pérdida de masa para u	69 72 74 75 75 75 na 78 na
Tabla 17. Valores de ln (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica Tabla 19. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 10°C/min . Tabla 20.Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 21. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 20°C/min . Tabla 22. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 10°C/min Tabla 23. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 24.Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 25. Valores de ln K para temperaturas donde se presenta la mayor pérdida de masa para u velocidad de calentamiento 10°C/min Tabla 26. Valores de ln K para temperaturas donde se presenta la mayor pérdida de masa para u velocidad de calentamiento 10°C/min	69 72 74 75 75 75 75 na 78 na 79
Tabla 17. Valores de ln (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica Tabla 19. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 10°C/min Tabla 20. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 21. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 22. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 10°C/min Tabla 23. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 24.Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 25. Valores de ln K para temperaturas donde se presenta la mayor pérdida de masa para u velocidad de calentamiento 10°C/min Tabla 26. Valores de ln K para temperaturas donde se presenta la mayor pérdida de masa para u velocidad de calentamiento 15°C/min	69 72 74 75 75 75 75 na 78 na 79 na
Tabla 17. Valores de ln (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica Tabla 19. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 10°C/min Tabla 20.Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 21. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 22. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 10°C/min Tabla 23. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 24.Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 15°C/min Tabla 25. Valores de ln K para temperaturas donde se presenta la mayor pérdida de masa para u velocidad de calentamiento 10°C/min Tabla 26. Valores de ln K para temperaturas donde se presenta la mayor pérdida de masa para u velocidad de calentamiento 15°C/min	69 72 74 75 75 75 na 78 na 79 na 80
Tabla 17. Valores de ln (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica	69 72 74 75 75 75 na 78 na 79 na 80 82
Tabla 17. Valores de In (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica	69 72 74 75 75 75 75 na 78 na 80 82 83
Tabla 17. Valores de ln (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min Tabla 18. Constantes de integración numérica	69 72 74 75 75 75 75 na 79 na 80 82 83 83

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1 Producción y venta de Alcohol carburante (Etanol) Fuente: Federación nacional	de
biocombustibles de Colombia	14
Ilustración 2. Marco metodológico	34
Ilustración 3. Efecto del factor A sobre la variable de respuesta	40
Ilustración 4. Efecto del factor B sobre la variable de respuesta.	40
Ilustración 5. Superficie de respuesta	41
Ilustración 6. Proceso obtención de biomasa	42
Ilustración 7. Esquema general de una termobalanza	43
Ilustración 8. Equipo usado para pirolizar	44
Ilustración 9. Biomasa pirolizada. Izquierda Malla 40. Derecha Malla 100	45
Ilustración 10. Estructura de una bomba calorimétrica	46
Ilustración 11. Equipo de calorimetría.	47
Ilustración 12. Equipo para realizar análisis próximo	48
Ilustración 13. Equipo de FTIR Shimatzu	49
Ilustración 14. Curvas características de grupos funcionales	50
Ilustración 15. Gráfica TGA	51
Ilustración 16. Grafica DTG	51
Ilustración 17. Grafica temperatura vs tiempo biomasa original	54
Ilustración 18. Grafica temperatura vs tiempo malla 40 a 350°C	55
Ilustración 19. Grafica temperatura vs tiempo malla 40 a 500°C	56
Ilustración 20. Grafica temperatura vs tiempo malla 100 a 350°C	57
Ilustración 21. Gráfica temperatura vs tiempo malla 100 a 500°C	58
Ilustración 22. Relación de análisis FTIR de los residuos sólidos.	62
Ilustración 23. Ilustración 23Curvas TGA para la pirolisis de la planta de caucho de 0 a 1000 °C	C, con
diferentes velocidades de calentamiento (β) 10, 15 y 20 °C/MIN	63
llustración 24. Curvas DTG para la pirolisis de la planta de caucho de 0 a 1000 °C, con diferer	ntes
velocidades de calentamiento (β) 10, 15 y 20 °C/MIN	64
Ilustración 25. Relación (dx/dT) con respecto a la conversión de la masa α , para cada una de	las
velocidades de calentamiento	66
llustración 26. Ln (dx/dt) Vs 1/T (°K) para velocidad de calentamiento de 10°C/min	68
llustración 27. Ln (dx/dt) Vs 1/T (°K) para velocidad de calentamiento de 15°C/min	69
Ilustración 28. Ln (dx/dt) Vs 1/T (°K) para velocidad de calentamiento de 20°C/min	70

Ilustración 29. Constantes cinéticas. Gráfico de Arrhenius Ln K vs 1/T (°K) para una velocidad de	
calentamiento de 10°C/min	.78
Ilustración 30. Constantes cinéticas. Gráfico de Arrhenius Ln K vs 1/T (°K) para una velocidad de	
calentamiento de 15°C/min	.79
llustración 31. Constantes cinéticas. Gráfico de Arrhenius Ln K vs 1/T (°K) para una velocidad de	
calentamiento de 20°C/min	.81
Ilustración 32. Gráfica Temperatura vs Tiempo de muestra de 200 gramos malla 40 a 500°C	.83
Ilustración 33. Grafica comparativa de FTIR con variación de masa	.84

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1. Poder calorífico modelo	41
Ecuación 2. Poder calorífico	52
Ecuación 3. Ecuación de la conversión de la masa	65
Ecuación 4. Ecuación de Arrhenius refinada.	71
Ecuación 5. Ecuación factor pre exponencial.	73
Ecuación 6. Ecuación de Arrhenius	76
Ecuación 7.Ecuación de Arrhenius reescrita.	76
Ecuación 8. Tiempo espacial	85

1. TITULO DEL PROYECTO

Evaluación del proceso de pirolisis de residuos de la planta del caucho para la obtención de biocombustibles.

2. INTRODUCCIÓN

En este proyecto se realizaron pruebas para evaluar el efecto del proceso de pirólisis para la obtención de combustibles sólidos a partir de los residuos de la planta de caucho.

Para la adecuación de la biomasa se utilizó un molino de martillos y una serie de tamizadores para obtener los diferentes tamaños de partícula necesarios para los experimentos, luego fueron introducidas en un reactor de lecho fluido y sometidas a diferentes temperaturas, para descomponer térmicamente la biomasa introducida. Posteriormente se realizaron pruebas de composición química y poder calorífico; para así determinar el impacto que tiene el proceso de pirolisis sobre la biomasa.

3. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

3.1 ANTECEDENTES

El uso de combustibles fósiles a nivel industrial lleva más de 300 años, desde el carbón hasta los diferentes derivados del petróleo, hace 300 años representaba la solución para obtener grandes cantidades de energía, pero se ha llevado a un uso desmedido que ha generado problemas ambientales tanto por su uso que genera contaminantes (CO, CO2, NO2, etc.) y su inadecuado almacenamiento y transporte (Derrames).

Ahora bien suspender su uso no es posible, pero surgen nuevas opciones como lo son las energías alternativas, entre estas los biocombustibles, durante años se han usado distintas opciones para su producción, la primera generación comenzó con el uso de maíz, caña de azúcar entre otros comestibles que son capaces de competir con los precios del petróleo con el gran problema que esta fuente de energía incrementa el precio de estos alimentos; la segunda generación usó residuos de cultivos como lo son cascaras, que son utilizados para producción energía, estos contienen alto contenido de lignocelulosa que es difícil de degradar y presenta un rendimiento económico bajo, sin embargo en Colombia han tenido gran impacto y se han destinado miles de hectáreas para el cultivo materias primas para después ser transformadas en biodiesel o etanol, combustibles principalmente usados en automóviles.

Según estudios realizados por la Federación nacional de biocombustibles de Colombia, la demanda de biocombustibles supera a la oferta en Colombia, lo que conlleva a que se importen desde Estados Unidos, sin embargo Colombia cuenta con una capacidad instalada para producir 800.000 Toneladas, pero se está produciendo alrededor de 500.000 Toneladas, esto quiere decir que hay la posibilidad de satisfacer la demanda actual y tener suficiente para exportar.



Ilustración 1 Producción y venta de Alcohol carburante (Etanol) Fuente: Federación nacional de biocombustibles de Colombia

3.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El jardín Botánico de Bogotá es el ente encargado de reforestar la sabana de Bogotá. En el desarrollo de esta misión, unos de sus objetivos es sustituir algunas especies dentro de las

cuales se encuentra el árbol del caucho. Los residuos provenientes de este material sirven para generar energía u obtención de biocombustibles mediante procesos termoquímicos.

La industria del petróleo cada vez se ve más afectada por que no es una fuente de energía renovable. La industria de biocombustibles presenta enormes oportunidades como consecuencia del aumento de los precios del petróleo, su escasez y la necesidad de reducir las emisiones de dióxido de carbono. Dada esta situación, nos hace pensar y reaccionar del daño que hacemos al planeta, todo con la finalidad de satisfacer las necesidades básicas humanas, olvidando ser amigables con el medio ambiente.

Haciendo énfasis en esta problemática se pretende innovar con una posible solución; el objetivo principal es obtener un biocombustible sólido con una buena eficiencia térmica en comparación con los combustibles fósiles. La planta de caucho es una especia abundante en nuestro país y a la cual se le puede dar un mejor uso de sus residuos, con una técnica especifica.

Con este proyecto se busca obtener biocombustibles a partir de una biomasa, en este caso el Caucho; dicha transformación se realizara por un método de descomposición térmica conocido como Pirolisis, con el cual también se pretende innovar aplicando nuevas tecnologías, reducir niveles de toxicidad, gases, emisiones de monóxido de carbono y utilizar combustibles sintéticos en las diferentes actividades industriales y automoción.

4. JUSTIFICACIÓN

Debido a la gran ambición por el provecho económico que pueden ocasionar los combustibles, además del daño al medio ambiente y generaciones futuras. Se pretende aprovechar recursos en descomposición, por ende nace la idea de lograr obtener biocombustibles a partir de residuos del caucho y por medio de pirolisis.

El combustible diésel tiene una función esencial en la economía industrial de un país en desarrollo. El crecimiento económico está siempre acompañado por un aumento proporcional como en el transporte o energía en los países industrializados, así como en el sector doméstico. Además los problemas de contaminación causados por el uso generalizado de combustibles fósiles hacen cada vez más necesario el desarrollo de las fuentes de energía renovables de duración ilimitada y un menor impacto ambiental que el tradicional.

El mundo se acerca a una década donde los combustibles fósiles empiezan a tener una curva descendente en cuanto a la cantidad de reservas que tiene el planeta. Esta situación ha llevado a la búsqueda de un combustible alternativo, que no sólo debe ser sostenible, sino también ambientalmente amigable. El biodiesel tiene como ventajas ser el único combustible alternativo que funciona en cualquier motor diésel convencional y sin ser necesaria ninguna modificación, puede ser usado puro o mezclado ;el ciclo biológico en la producción y uso del biodiesel reduce aproximadamente en un 80% las emisiones de anhídrido carbónico y casi un 100% las de dióxido de azufre, proporcionando significativas producciones en comparación con el diésel de petróleo, en la emanación de partículas y de monóxido de carbono.

Por su parte el caucho enfrentaría un proceso de descomposición conocido como Pirolisis, con el cual Se calientan los residuos en una atmósfera sin oxígeno y se produce el gas de síntesis o Syngas, líquidos residuales y cenizas de fondo. Si aplicamos este proceso con las palmas africanas o la higuerilla; se obtendría un aceite vegetal, ya que estas plantas poseen características (lubricante, resistente a altas temperaturas, alta viscosidad y densidad).

El aceite que se extrae de las semillas de la Higuerilla se emplea en motores de altas revoluciones, y este mismo aceite refinado se utiliza en la producción de cosméticos y aun en productos medicinales. En la producción industrial, la Higuerilla tiene su utilidad en la elaboración de crayones, empaques, esmaltes, emulsión para pinturas, fertilizantes, espumas, fluido para amortiguadores, fluido hidráulico y velas.

5. OBJETIVOS

5.1.OBJETIVO GENERAL

Evaluar cinética y térmicamente el proceso de pirolisis del residuo de la planta de caucho en atmosfera inerte de CO2. Específicamente el producto solido obtenido.

5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtener las curvas termo gravimétricas (TGA y DTG) para determinar las temperaturas de pirolización.
- Establecer las características fisicoquímicas de la biomasa.
- Caracterizar la biomasa por medio de espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- Determinar los parámetros cinéticos del proceso de pirolisis.

6. MARCO REFERENCIAL

6.1. MARCO TEÓRICO

6.1.1. Materia prima: Planta de caucho.

Hevea brasiliensis conocida como árbol de caucho, será nuestra materia prima o material a analizar térmica y cinéticamente, aunque en Bogotá no hay una gran industria del caucho en Colombia hay gran participación en la industria como lo es en el amazonas y en el Magdalena medio, es una planta de una vida útil de 35 años que a partir del año 5 se puede empezar a producir caucho y a partir del año 10 se retribuye la inversión.

En el Magdalena medio hay actualmente 1450 hectáreas sembradas, distribuidas en 5 municipios, cuando la vida de útil del árbol termina su madera se vende para una mayor retribución monetaria, es esta madera la que se utilizara para el análisis; entonces habrá una mercado potencial.

Tratando la madera de la planta de caucho se busca mejoras sus condiciones de producción de energía, mediante el proceso de pirolisis.

Actualmente la participación de las energías renovables en la industria es grande, especialmente en países en vía de desarrollo donde además la participación de la biomasa como energía renovable representa más del 50%, de esta manera la búsqueda de cualquier material que aporte a estas estadísticas será bien recibido en países en busaca de nuevos recurso energéticos.[17]

	Participación en el suministro de energía primaria / % (Mtoe) 1			
Region	Energías renovables	Participación de la biomasa		
Latinoamérica	28,9 (140)	62,4 (87,4)		
Colombia	27,7 (7,6)	54,4 (4,1)		
Alemania	3,8 (13,2)	65,8 (8,7)		
Mundial	13,1 (1404,0)	79,4 (1114,8)		

Tabla 1. Participación de las energías renovables en el suministro total de energía primaria

¹ 1 kg oe=10000 kcal=41,868 MJ

Fuente.[11]

La pirolisis es un proceso de degradación térmica de la biomasa. Además de ser un proceso previo para la gasificación y combustión, con la pirólisis se obtienen residuos sólidos, líquidos y gaseosos, que dependiendo del enfoque pueden ser utilizados como combustibles. Las condiciones y parámetros del proceso y de la biomasa determinan la cantidad de residuos que pueden variar a conveniencia de lo que se quiere obtener, manipulando variables como la tasa de calentamiento, el tamaño de la partícula y la temperatura pirolización. [11]

Es el método empleado para medir el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a una determinada temperatura dentro de una atmosfera específica. Este proceso nos ayuda a determinar la composición química del material, temperatura de pirolización y parámetros cinéticos.[11]

6.1.2. Procesos termoquímicos

Los procesos termoquímicos para convertir la biomasa son irreversibles, ocurren a elevadas temperaturas y con agentes oxidantes variados, debido a su naturaleza seca y sólida, lo que permite que tenga reacciones rápidas para así convertirse en energía, desafortunadamente aún

no existe un proceso limpio, es decir, que durante la transformación se manifiesta energía en una mezcla de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos.[27]

6.1.2.1.Combustión

Es un proceso de transformación química que requiere de tres elementos un combustible como lo es la madera o un hidrocarburo, un comburente como oxigeno presente en el aire y calor, la combinación de estos tres provoca la reacción del combustible y desprendimiento de energía en forma de calor, dependiendo de la cantidad de aire la combustión puede ser completa, incompleta o con exceso de aire [27]

6.1.2.2.Gasificación

La gasificación es un proceso similar a la combustión con la particularidad del déficit del agente comburente a un valor entre 10 o 70%, además que contempla más variables en su proceso como la selección del agente gasificante (Aire, vapor de agua, H2, etc.), la forma de suministrar el calor, tipo de reactor y presión y temperatura, la combinación de cada una de estas variables ofrece una variedad de resultados que dependen del interés de quien ejecuta y de las características de los combustibles, con el fin de obtener los mejores resultados, tal como se muestra en la tabla 2. [27]

Tipo de reactor	Lecho móvil	lecho móvil	lecho fluidizado	transporte
Tamaño de partículas adecuado (mm)	2-50	20-100	0-20	0-1
Estado de las cenizas eliminadas	sólido o líquido	sólido	sólido	líquido
Presión de trabajo (atm)	1-30	1	1-70	1-70
Capacidad de procesamiento (kg/h)	100-500	100-800	600-6000	-
Modo de operación	contra- corriente	corrientes paralelas	-	corrientes paralelas

Tabla 2. Características de los diversos gasificadores

Fuente: [27]

6.1.2.3.Pirólisis

La pirólisis es un proceso consiste en la descomposición química de la materia causada por el calentamiento a altas temperaturas en un ambiente sin oxígeno, se pueden considerar tres etapas en transcurso del proceso, la primera ocurre alrededor de los 100°C donde moléculas de agua son liberadas, la segunda se denomina descomposición activa, en esta etapa la temperatura esa entre los 350 y 600°C la molécula de carbono sufre una fragmentación más grande; y la tercera etapa en temperaturas superiores a los 600°C elimina de forma gradual Hidrogeno.[31]

6.1.2.3.1. Variables que influyen en el proceso de pirólisis

• *Atmosfera inerte:* Se pueden utilizar atmosferas de N2 o CO2, que también sirven como medio de transporte para distintos gases durante el proceso

- Temperatura : La selección de la temperatura es de gran importancia para obtener un resultado óptimo, ya que si la temperatura es muy baja no habrán reacciones de descomposición , por ende la obtención de gases y alquitranes será incompleta y el rendimiento de los productos será bajo
- **Tipo de reactor:** Existen dos tipos de reactor, de lecho fijo y de lecho fluidizado, el primero requiere tiempos elevados de residencia y el segundo pude alcanzar altas velocidades de calentamiento.
- **Tamaño de partícula:** A mayor tamaño de partícula habrá menor velocidad de reacción y menor rendimiento de gases y líquidos. [15]

6.1.3. Poder calorífico

Es la cantidad de energía por unidad de masa o volumen que entrega un combustible al oxidarse completamente, existen dos maneras de expresar el poder calorífico, poder calorífico superior y poder calorífico inferior, el primero se mide suponiendo que el vapor de agua desprendido de la reacción se condensa completamente y esto aportara calor a la reacción; y el segundo considera que el vapor de agua no condensa y por ende no hay aporte energético a la reacción. [9]

6.1.3.1.Determinación del poder calorífico

Existen dos métodos para determinar el poder calorífico:

• *Método analítico*. Se basa el principio de conservación de la energía que manifiesta que "El poder calorífico de un cuerpo compuesto es igual a la suma de los poderes caloríficos de los elementos simples que lo forman, multiplicados por

la cantidad centesimal en que intervienen, descontando de la cantidad de hidrógeno total del combustible de la que se encuentra ya combinada con combustible con el oxígeno del mismo", por ende es necesario realizar un análisis elementar previo para poder determinar contenido de Carbono, Hidrogeno, Oxigeno, Azufre y humedad. [9]

 Método practico. Se realiza con un equipo de calorimetría o bomba calorimétrica, mediante los cuales se puede determinar directamente en laboratorio el poder calorífico, estos métodos consisten en quemar la muestra y medir la cantidad de energía trasmitida a un medio líquido de poder calorífico conocido. [9]

6.1.4. Tiempo espacial

El tiempo espacial o tiempo de residencia se utiliza en el diseño de reactores, y sirve para determinar el tiempo que un reactivo puede pasar dentro de un reactor y cuya inversa se denomina velocidad espacial, esta puede ser calculada como la relación entre el volumen del reactor y el caudal de entrada de reactivo. [30]

6.2. MARCO CONCEPTUAL

- Análisis elemental: Técnica que permite determinar el contenido de Carbono, Nitrógeno, Oxigeno, Hidrogeno y Azufre presente en una muestra orgánica o inorgánica.
- Análisis próximo: Análisis que permite determinar porcentaje de materia volátil, cenizas, humedad y carbono fijo por diferencia.

- Biomasa: todo material orgánico derivado de las plantas, se considera biomasa a toda planta que convierte la energía solar en materia vegetal.[20]
- Celulosa: La celulosa es el material estructural más común en las plantas. La madera está constituida principalmente de celulosa.[10]
- FTIR: Espectrometría infrarroja con transformada de Fourier que permite determinar los grupos funcionales de la muestra.[16]
- Hemicelulosa: Constituyen las paredes celulares de las plantas. Las hemicelulosas son aproximadamente una tercera parte de los carbohidratos en las partes maderosas de las plantas. [10]
- Lignocelulosa: Es el principal componente de la pared celular de las plantas, es la fuente de carbono renovable más prometedora para solucionar los problemas actuales de energía. [10]
- Planta del caucho: Se llama así porque todas sus partes son ricas en un látex gomoso.
 Cuando se produce una herida en el fluye el látex abundantemente.[21]
- Procesos bioquímicos: Estos procesos permite obtener productos que pueden ser empleados como fuente de energía.[21]
- Poder calorífico: El poder calorífico de un combustible es la cantidad de energía desprendida en la reacción de combustión. [10]
- Poder calorífico inferior (pci): Es la cantidad total de calor desprendido en la combustión completa de 1 kg de combustible sin contar la parte correspondiente al calor latente del vapor de agua de la combustión.[7]

- Poder calorífico superior (pcs): Es la cantidad total de calor desprendido en la combustión completa de 1 Kg de combustible. cuando el vapor de agua originado en la combustión está condensado y se contabiliza. [7]
- Procesos físico-químicos: Los productos se obtienen a partir de la biomasa a través de procesos como la extracción directa por medio de la aplicación de presión.[21]
- Termogravimetría: Es el método empleado para medir el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a una determinada temperatura dentro de una atmosfera especifica.[29]

6.3. ESTADO DEL ARTE

6.3.1. Normatividad

- Los análisis a realizar en este proyecto están estandarizados y normalizados, en este orden de ideas en 2011 (AJIACO, Stid) en su tesis para Magister en ciencias químicas "Evaluación del comportamiento térmico de carbones del Cerrejón, carbones coquizantes y sus mezclas en la producción de coque metalúrgico" en sus experimentos de análisis próximo, elemental y composición de cenizas utilizan la norma ASTM la cual podremos utilizar para nuestro marco legal y normativo.[8]
- El principal motor para el desarrollo de los biocombustibles es la legislación, obligando a generarlos en mayor cantidad, por ejemplo en los Estados Unidos la ley de independencia energética y seguridad 2007, ordena que los 36 mil millones de energía renovables se mezclen con los combustibles extraídos La utilización de biomasa como fuente de energía ha sido identificada como un componente necesario estos objetivos nacionales. Tierras contiguas de los Estados Unidos se estima que pueden promover 368 millones de toneladas al año entre recolección de leña seca, residuos de fábrica de pasta, papel, residuos urbanos y combustibles de tratamiento. La pirolisis de la Biomasa ha atraído la mención de los científicos sin embargo las materias primas de biomasa, son moléculas orgánicas complejas que son difíciles de caracterizar completamente. Los modelos físicos no pueden predecir los resultados cualitativos o cuantitativos, debido a la estructura molecular de la biomasa. [24]

6.3.2. Pirólisis

 La pirólisis es la conversión de biomasa a líquido, esto se usa básicamente para producir bio-aceite. Este puede ser usado en motores y turbinas y/o también utilizarse como materia prima en las refinerías, en cuanto al problema con el proceso de conversión y posterior uso del aceite, se puede encontrar su pobre estabilidad térmica y su corrosividad. En cuanto a la actualización de bio-aceites se pueden presentar problemas por disminución de contenido de oxígeno y eliminación de álcalis; causado por diferentes procesos como lo son la hidrogenación (reacciones químicas) y necesarias en ciertas aplicaciones. [19]

- La biomasa puede ser pirolizada o gasificada alternativamente produciendo un combustible líquido o gaseoso, la pirolisis rápida es un proceso termoquímico que se realiza a altas temperaturas en el cual la biomasa es calentada rápidamente en ausencia de oxigeno generando vapores gases y carbonizado. El método Diferencial de Friedman, se basa en la comparación de las velocidades de pérdida de peso, para una pérdida de peso fraccional usando diferentes velocidades de calentamiento. Los análisis de los gráficos TGA fueron usados para determinar los parámetros cinéticos del aserrín de pino patula, tales como la energía de activación (Ea) y el factor pre exponencial (A) con el método diferencial de Friedman. [4]
- Transformación de madera en componentes gaseosos los cuales cuentan con alto valor energético. Los resultados muestran que la estrategia propuesta mejora la producción de componentes. La advertencia de contaminación global y el fin de los combustibles fósiles han llevado a buscar alternativas; uno de ellos es la Biomasa, ya que es renovable y puede transformarse en varios productos con alto valor energético. Los procesos termoquímicos presentan altos rendimientos de transformación, corto tiempo de reacción, versatilidad con las materias primas y subproductos. La pirolisis es el proceso de degradación acelerada de un combustible sólido (biomasa), a través de una fuente de calentamiento indirecta, en ausencia de agentes de oxidantes estas condiciones de funcionamiento permiten obtener compuestos como bio- aceites, gases y residuos sólidos. [1]

- Las propiedades de la biomasa, materia prima y su preparación son parámetros claves a la hora de seleccionar un sistema gasificador, el uso de la biomasa a partir de fuentes de desecho pueden fluir en la economía de la operación de una planta positivamente; ya que ayuda a eliminar desechos y por ende combatir los problemas medioambientales. [20]
- Biomasa: Termino utilizado para todo el material orgánico que se deriva de las plantas (incluyendo algas, arboles, cultivos).La biomasa es producida por todas las plantas verdes que convierten la luz solar en material vegetal a través de la fotosíntesis. La biomasa es la forma más común de energía renovable utilizada en el tercer mundo. La biomasa siempre ha sido una fuente importante de energía para la humanidad y se estima actualmente en contribuir, al orden del 10 al 14% de suministro de energía del mundo. La energía química de las plantas está contenida en los compuestos de celulosa, hemicelulosa y lignina de la planta. Toda la biomasa puede ser quemada en la combustión, se puede utilizar para producir vapor en un Turbo-Generador. [18]
- La transformación termoquímica de la biomasa, puede generar combustibles sólidos, líquidos y gaseosos. Los procesos de transformación termoquímica más usados son la pirolisis y gasificación. Para realizar un análisis próximo es necesario un equipo termo gravimétrico (TGA 2905), el cual dará como resultado (material volátil, % carbono fijo, % cenizas) Estos estudios de pirolisis se llevaron a cabo usando nitrógeno como gas de reacción y antes de iniciar cada experimento se realizó una purga en nitrógeno (N2). La pirolisis de biomasa es un proceso complejo debido a la diversidad de comportamiento ante la degradación de los componentes, sin embargo, se ha logrado predecir que la hemicelulosa es el componente que reacciona en primer lugar seguido por la celulosa y por último la lignina que es más resistente a altas temperaturas. [23]

6.3.3. Parámetros cinéticos

- En la pirólisis se pueden tener varias variables como lo pueden ser el tipo de biomasa, el tamaño de la biomasa o las condiciones atmosféricas de reacción, dando por resultado en 2008 (KLOSE,Wolfgang, RINCÓN, Sonia y GOMÉZ,Alexander) en su proyecto "*Pirólisis de biomasa : Cuesco de palma*", donde realizan un estudio muy avanzado de la pirolisis y encuentran que el tamaño de grano tiene una gran influencia en el cálculo de los parámetros cinéticos y también en la distribución de sus productos, también que la altura de la cama no tiene mayor influencia siempre y cuando se mantengan unas condiciones de calentamiento homogéneo en el material; estas condiciones se han de tratar en este trabajo y deberán ser tomados en cuenta para determinar los productos que se desean obtener. [12]
- Las características termo gravimétricas y la cinética de la pirolisis de mezclas se investigaron usando un analizador termo gravimétrico con diferentes velocidades de calentamiento. Las curvas de pérdida de peso obtenidas por termo gravimetría mostraron diferentes tendencias, esas curvas podrían indicar que los comportamientos de la pirolisis no fueron similares debido a que las estructuras moleculares de los carbonos tienen enlaces químicos diferentes, además se realizó un análisis cinético para ajustar los datos de termo gravimetría. [5]

6.3.4. Productos

 Los productos obtenidos son el resultado a todos los análisis realizados con anterioridad, por eso en 2004 (KLOSE,Wolfgang, RINCÓN, Sonia y GÓMEZ, Alexander) publicaron en su artículo "Transformación termoquímica de la biomasa residual del proceso de extracción del aceite de palma: tecnologías y perspectivas" muestran como optimizar la obtención de estos productos usando calentamientos rápidos hasta temperaturas de 500°C se mejora la producción de gases y usando tasas de calentamiento bajas, menores a 100°K/min promueve la producción de residuos sólidos, con estos datos podremos usar las bajas ratas de calentamiento para producir mayor cantidad de residuos sólidos los cuales son el objetivo de este proyecto[12]

Los análisis TGA confrontan variación de temperatura contra variación de masa, se espera que después de los 100°C no exista humedad en la muestra, por eso en 2014 (Shinde, V.B and Singarvelu, M.) en su artículo *"Thermo gravimetric analysis of biomass stalks for briquetting"* donde se realizó un análisis TGA a 10 distintos tipos de biomasa para fabricar briquetas, donde se concluyó que a los 100°C se perdió de un 5 a 10% de masa lo cual es resultado de la perdida de humedad, entre 100 y 600°C todo el contenido volátil será quemado y habrá perdidas de masa entre 55 y 75%, estos son posibles resultados de los experimentos a realizar. [29]

6.4. MARCO LEGAL Y NORMATIVO

- Norma ASTM D- "Standard Test Method of Coal and Coke". De la siguiente norma se desprenden varios numerales que son específicos para cada prueba.
 - ASTM D3173- "Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke": Se calcula la cantidad de humedad perdida en el material después de ser sometida a 106°C.
 - ASTM 3175- "Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke": Es el desprendimiento de productos gaseosos y líquidos a medida que se eleva la temperatura del carbón.
 - ASTM D3174- "Standard test method forash in the analysis sample of coal and coke from coal": Determina la cantidad de cenizas o material residual de la muestra después de alcanzar la temperatura de 750°C.
 - ASTM D-3172- "Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke": Determina la cantidad de carbono fijo, es decir la cantidad de material solido que quema en estado sólido en ausencia de cenizas.
- ASTM E2105-00(2010) (Standard Practice for General Techniques of Thermogravimetric Analysis (TGA) Coupled With Infrared Analysis (TGA/IR))-Esta norma nos ofrece un apoyo para realizar las prácticas de termogravimetría y la práctica de FTIR.

- La Norma ASTM E11 "Standard Specification for Wire Cloth and Sieves for Testing Purposes" establece el tamaño de la malla que deben tener los tamices, así se determina el tamaño de partícula que se manejará en el proyecto
- ASTM E1252 (Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis). Con la utilización de esta norma para obtener datos acertados y una apropiada lectura para la caracterización de la biomasa sin pirolizar y después de pirolizar.
- DIN 51900 (Testing of solid and liquid fuels Determination of gross calorific value by the bomb calorimeter and calculation of net calorific value - Part 3: Method using adiabatic jacket (FOREIGN STANDARD)): Usando esta norma podemos establecer las condiciones experimentales para hallar el potencial calorífico de los biocombustibles, esta establece un procedimiento adecuado para determinar el poder calorífico inferior y superior de un combustible.
- DIN 51705 (Determination of bulk density of solid fuels (FOREIGN STANDARD)), 51718 (Determining the moisture content of solid fuels (FOREIGN STANDARD)), 51913, 51705 (Determination of bulk density of solid fuels (FOREIGN STANDARD)) y ASTM D2854 (ASTM D2854): este conjunto de normas influye en esta investigación debido a que estas normas nos brindan las condiciones en las cuales la materia prima debe tener y las condiciones de laboratorio para poder obtener la densidad de la partícula que vamos a usar en el proceso de pirolisis.

7. DISEÑO METODOLÓGICO 7.1. MARCO METODÓLOGICO



Ilustración 2. Marco metodológico

Se realiza una consulta exhaustiva de investigaciones y proyectos referentes al tema para adquirir la mayor cantidad de conocimientos sobre el proceso de pirolisis de biomasa y todo lo referente a la evaluación cinética del mismo. Al tener una idea clara se dará inicio al proyecto.

- Determinación de factores que afectan la pirolisis y sus parámetros cinéticos.
- Se hace un diseño experimental con los parámetros que afectan el comportamiento de la pirolisis, para luego ser ejecutado.
- La materia prima será dispuesta por el jardín botánico de Tabio.
- Obtener la biomasa triturando los residuos (madera) de la planta de caucho.
- Caracterización de la biomasa con el equipo de espectrometría infrarroja (FTIR) de la universidad, este equipo nos dará resultados de los componentes orgánicos de la biomasa.
- Se determinara el poder calorífico de la biomasa en la bomba calorimétrica de la universidad.
- El análisis termo gravimétrico se realizara en el equipo de la universidad de los andes, este análisis nos darán resultados de algunas características de la biomasa, y se obtendrán las gráficas TGA con las cuales se podrá determinan posteriormente los parámetros cinéticos.
- Se realiza el proceso de pirolisis de la biomasa en el reactor de la universidad en una atmosfera inerte para obtener residuos solidos
- Caracterización de los residuos sólidos obtenidos después de la pirolización con el equipo de espectrometría infrarroja (FTIR) de la universidad.
- Se determina el poder calorífico de los residuos sólidos obtenidos por medio de la bomba calorimétrica de la universidad.
- Se determina los parámetros cinéticos del proceso de pirolisis por medio de la norma ASTM 1641.

- Se evalúa el tiempo espacial y se realiza una prueba cambiando la cantidad de masa en el proceso de pirolisis.
- Se compara los resultados obtenidos del poder calorífico de la biomasa y los residuos sólidos obtenidos y concluye de acuerdo a los resultados obtenidos.

7.1.1. Recolección de información

Se consultaron de diferentes autores quienes investigaron sobre pirólisis de biomasa, analizaron resultados, realizaron pruebas para caracterización de la biomasa; falta resaltar que para esta biomasa en especifica hay muy poca información, así que se referencia distintas biomasas para tener una idea o aproximación de los resultados y de los métodos usados para su respectiva identificación.

7.1.2. Determinación de factores esenciales del proyecto

Recopilada la información, se contó con las herramientas necesarias para caracterizar la biomasa y realizar pirólisis. Se realizó un diseño de experimentos para obtener la mayor información posible y realizar la mínima cantidad de experimentos. Se tomó como estrategia experimental el diseño factorial 2K, este diseño permitió explorar una zona escogida y obtener una buena guía para la optimización del experimento. Específicamente se seleccionó un diseño 2^2 , que tiene dos factores cada uno con tres repeticiones.

Determinar el efecto de la temperatura y el tamaño de partícula de la biomasa en la pirólisis de la biomasa del árbol de caucho. Ya que a partir de estos dos factores se pueden obtener mayor producción de biocombustibles sólidos en el procesos de pirólisis.

Factores constantes

• Tiempo de exposición : 60 minutos
- Tipo de atmosfera: CO2
- Flujo de la atmosfera inerte 5 c.f.m.(ft³/min)
- Tiempo de purga: 15 minutos
- Variables independientes

Las variables independientes serán la temperatura del reactor y el tamaño de partícula, se determinara el poder calorífico del biocombustible sólido obtenido, variando la temperatura del reactor y tamaño de partícula.

Temperatura del reactor: Según los resultados de la prueba TGA que más adelante se mostrara, las temperaturas de pirolisis son:

T1: 350°C

T2: 500°C

Tamaños de partícula: Son tomados de acuerdo a la literatura que muestra dos tamaños

L1: 0.425 mm (Malla 40)

L2: 0.150 mm (Malla100)

• Variables de respuesta

Basándonos en estudios realizados por varios autores se determinó tomar como variable de respuesta, el poder calorífico del biocombustible solido obtenido en el proceso de pirolisis. La variable de respuesta dependerá de las variables independientes.

	DISEÑO EXPERIMENTAL				
FACTORES					
	NIVEL BAJO	NIVEL ALTO			
(A) TEMPERATURA	350°C	500°C			
(B) TAMAÑO DE					
PARTICULA	0.125 mm	0.425 mm			
	- 7	-,			

Tabla 3.Niveles de diseño de experimentos

Fuente. Autores del proyecto DX7Trial

En este orden de idea se generaron 4 combinaciones de variables cada combinación tiene tres repeticiones las cuales dan 12 pruebas las combinaciones se muestran a continuación.

REPETICIONES	(A)	(B)	PODER CALORIFICO
1	350	0,15	21541,9
2	500	0,425	29640,2
3	350	0,425	25323,3
4	350	0,15	21490,8
5	500	0,15	26737,3
6	500	0,15	26349,5
7	350	0,425	25216,6
8	500	0,425	29310,6
9	350	0,15	21515,4
10	500	0,15	26018,2
11	350	0,425	25315,4
12	500	0,425	29299,8

Tabla 4. Diseño factorial

Fuente. Autores del proyecto DX7Trial

Las variables de respuesta se obtienen de acuerdo a la literatura (Arango, 1999)

Hipótesis

Los factores de tamaño de partícula no afectan el poder calorífico del producto sólido obtenido.

De acuerdo a la hipótesis planteada se realiza un análisis ANOVA en el software DX7Trial. El cual arrojo los siguientes resultados.

FUENTE	DF	SUMA DE CUADRADOS	CUADRADO MEDIO	VALOR F	Prob > F
MODELO	2	95394579,08	47697289,5	586,71778	< 0.0001
A-TEMPERATURA	1	60534958,34	60534958,3	744,63218	< 0.0001
B-TAMAÑO DE PARTICULA	1	34859620,74	34859620,7	428,80339	< 0.0001

Tabla 5. Análisis Anova.

Fuente. Autores del proyecto. DX7 TRIAL.

Los valores de "Prob> F" superiores a 0.1000 indican que los términos del modelo no son significativos. En este caso los valores de "Prob> F" inferiores a 0.0500 indican que los factores del modelo son significativos.

En las siguientes graficas se puede ver el incremento del poder calorífico, que se genera al variar cada uno de los factores del proceso de pirolisis.

• Temperatura

Ilustración 3. Efecto del factor A sobre la variable de respuesta



Fuente. Autores del proyecto. DX / TRIAL

• Tamaño de partícula

Ilustración 4. Efecto del factor B sobre la variable de respuesta.



Fuente. Autores del proyecto. DX7 TRIAL

Según la graficas anteriores se determinó que las variables (A) Temperatura Y (B) Tamaño de partícula, son términos significativos del modelo. Por lo cual se puede rechazar la hipótesis que se había planteado anteriormente.

También podemos observar una gráfica en 3D del comportamiento de nuestro modelo. Que va desde el punto más bajo al punto más alto de poder calorífico con los diferentes tamaños de partícula y las diferentes temperatura de pirolizacion.



Ilustración 5. Superficie de respuesta.

Fuente. Autores del proyecto. DX7 TRIAL

Adicional el programa DX7Trial nos arrojó una ecuación para obtener poder calorífico modelando nuestro proceso de pirolisis para los residuos de la planta de caucho variando temperatura y tamaño de partícula.

Ecuación 1. Poder calorífico modelo

P.C = 9355.43209 + 29.94686 * T + 12395.61297 * T.P

T = Temperatura

T.P = Tamaño de partícula

7.1.3. Proceso de obtención de la biomasa

La recolección de la biomasa se realizó mediante el Jardín botánico de Tabio, que en su labor de reforestación sustituye la planta de caucho por nuevas especies.

El proceso de preparación de la biomasa parte de un secado a temperatura ambiente durante 3 días, luego se corta en pedazos pequeños para facilitar su paso por el molino de martillos, este material obtenido se seca un día más a temperatura ambiente ya que en el proceso de molido el caucho "llora" por sus propiedades físicas y se lleva nuevamente a un proceso de molido en esta ocasión en un molino corona con motor que reduce el material en una partícula más final.



Ilustración 6. Proceso obtención de biomasa

Fuente. Autores del proyecto

7.1.4. Determinación de la temperatura de pirolización a partir de la curva termo gravimétrica TGA

Este experimento se realizó en la universidad de los Andes en un equipo Sra 7200 Thermal Analysis System-Hitachi calibrado, este análisis dará como resultado las temperaturas en la cuales ocurre la mayor pérdida de masa; se llevara a cabo en una atmosfera de CO2 a 50 ml/min, una tasa de calentamiento de 10°K/min entre 25°C y 1000°C.



Ilustración 7. Esquema general de una termobalanza

Fuente. [2]

7.1.5. Proceso de pirólisis

Después de determinar las temperaturas de pirolización, se procede a realizar el proceso de pirolisis, se usa un equipo compuesto por un horno mufla que alberga en su interior un reactor de tapa atornillada y un anillo de cobre que permite un sellado hermético, la pirolisis se realiza en una atmosfera inerte de CO2, los gases producidos en el reactor son conducidos a una cámara de enfriamiento y condensación que está sumergida en una mezcla de hielo, agua y sal, la cual garantiza una temperatura baja para poder condensar los gases, los no condensados salen por una manguera a la atmosfera.



Ilustración 8. Equipo usado para pirolizar

Fuente. Autores del proyecto

Muestras de 100 y 200 gramos de biomasa se introdujeron en el reactor el cual se calentó a temperaturas de 350 y 500°C, se recogieron los gases condesados obtenidos a las diferentes temperaturas de trabajo, una vez enfriado el reactor se recogieron los residuos sólidos de cada una de las pruebas.



Ilustración 9. Biomasa pirolizada. Izquierda Malla 40. Derecha Malla 100

Fuente. Autores del proyecto

7.1.6. Determinación de poder calorífico y composición fisicoquímica

7.1.6.1.Poder calorífico

Para determinar el poder calorífico se utiliza un bomba calorimétrica en la cual se introduce una muestra de biomasa en una cámara de reacción que se presurizada a 30 bars de oxigeno garantizando la combustión completa de la biomasa, esta cámara se introduce en un recipiente con 2 litros de agua y esta a su vez en una cámara adiabática, se cierra y se enciende un agitador eléctrico que regula la temperatura del agua y se coloca una termocupla que registra la temperatura del sistema, una vez la temperatura se encuentre estable se hace ignición dentro de la cámara.





Esto ocasiona que la biomasa combustione y eleve la temperatura de la cámara de reacción que por conducción eleva la temperatura del agua y este cambio es registrado por la termocupla y se toma en cuenta hasta que la temperatura se estabilice.

El resultado es registrado en una tabla de temperatura vs tiempo.



Ilustración 11. Equipo de calorimetría.

Fuente. Autores del proyecto

7.1.6.2. Análisis próximo

Este análisis se usa para determinar cantidad de humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo por diferencia, para ello se utiliza un crisol de porcelana, una mufla, una balanza analítica, un desecador y pinzas, se usan muestras de 1gr y mediante una serie de calentamientos en los cuales varia el tiempo de exposición de la muestra, las ratas de calentamiento y los tiempos de enfriamiento, se determina la cantidad en masa de los compuestos mencionados.

Ilustración 12. Equipo para realizar análisis próximo



Fuente. Autores del proyecto

7.1.6.3.Análisis último (CHONS)

Este análisis muestra la cantidad en porcentaje de Carbono, Hidrogeno, Oxigeno, Nitrógeno y Azufre, se realizó en el laboratorio Dr. Calderón Ltda.

7.1.6.4.Análisis FTIR

Este es un análisis que ayuda a determinar los grupos funcionales de una muestra, se realizó con un equipo Shimadtzu IRprestige -21 de la universidad Libre, el cual se trabajó en un intervalo de longitud de onda entre 4000 y 400, se colocó una muestra de la biomasa sobre la cual incide un haz de luz infrarroja que realiza un barrido en la muestra. La cantidad de luz que pasa por la muestra es medida variando la longitud de onda y esta nos muestra el

porcentaje de luz absorbida en la muestra, calculada por la diferencia entre la cantidad de luz infrarroja antes y después de pasar por la muestra.



Ilustración 13. Equipo de FTIR Shimatzu.

Fuente. [26]

La diferencia se representa en una gráfica de absorbancia o tramitancia vs número de onda, mediante tablas que se encuentran en la literatura se puede analizar estos resultados. Ilustración 14. Curvas características de grupos funcionales





7.1.7. Determinación de parámetros cinéticos

Para la determinación de los parámetros cinéticos del procesos de pirolisis, fue necesario realizar 3 pruebas adicionales de TGA y DTG, ya que se necesitaban variar la velocidad de calentamiento de la muestras. Las velocidades utilizadas en este caso fueron de 10, 15 y 20 °C/Min. Los parámetros cinéticos se determinaron de acuerdo a la norma ASTM E 1641-04, la cual tiene como alcance la determinación de los parámetros cinéticos, la energía de activación y el factor pre-exponencial por termo gravimetría analizando las curvas TGA Y DTG obtenidas.

7.1.8. Resultados

Se compararon los datos obtenidos de las pruebas antes y después de pirolizar.

7.1.9. Análisis y conclusión

De acuerdo a los resultados y análisis de las pruebas se procede a realizar las conclusiones

8. RESULTADOS Y ANÁLISIS

8.1.DETERMINACIÓN DE TEMPERATURA DE PIROLIZACIÓN

La determinación de la temperatura de pirolización se realiza mediante el análisis de la curva TGA, la cual nos muestra la variación de la masa vs temperatura y que cuya derivada (DTG) muestra los puntos en los cuales ocurre la mayor pérdida de masa.

TGA !\$CAUCHO CAUCHO, 7,6990 mg °C

Ilustración 15. Gráfica TGA





Fuente. Laboratorio de ingeniería química de la universidad delos Andes

Según la gráfica se observan que los picos más pronunciados se presentan en los intervalos entre 300 y 350°C y entre 450 y 500°C, los cuales indican las temperaturas en la que se puede realizar el procedimiento con los mejores resultados.

8.2. PODER CALORIFICO

A continuación se realiza el cálculo del poder calorífico para cada una de las muestras de biomasa antes y después de pirolizar, ingresando los datos en la siguiente formula:

Ecuación 2. Poder calorífico

$$N = \frac{(V_a * \rho_a * C p_a + K_b) * (\Delta T) - (C p_e * L_e)}{M_c}$$
(2)

Donde:

- N = Poder calorífico (KJ/Kg)
- v_a = Volumen de agua (0,002 m³)

 ρ_a = Densidad del agua (1000 Kg/m³)

 Cp_a = Poder calorífico del agua (4,186 $\frac{KJ}{Kg*°C}$)

 K_b = Capacidad térmica de la absorción de la bomba calorimétrica. (2,3 $\frac{KJ}{\circ C}$)

 ΔT = Diferencia de temperaturas (C°)

 cp_e = Poder calorífico del alambre (0,0962964 KJ /cm)

 L_e = Longitud del alambre (10 cm)

 M_c = Masa del combustible. (Kg)

Los resultados se muestran en las siguientes tablas, con intervalos de tiempo de 1 minuto, donde se registran la temperatura y el poder calorífico en cada punto.

- **PODER CALORIFICO** PODER TEMPERATURA TIEMPO DELTA DE **CALORIFICO TEMPERATURA** (°C) (min) (°C) (KJ/Kg) 0 18,148 0 0 0,59 1 18,738 6224 2 19,385 13154 1,237 3 19,636 15843 1,488 4 19,743 16989 1,595 19,791 5 17504 1,643 6 19,807 17675 1,659 7 19,822 17836 1,674 8 19,827 17889 1,679 9 19,829 17911 1,681 10 17911 1,681 19,829
- Biomasa original.

Tabla 6. Poder calorífico de biomasa original

Fuente. Autores del proyecto.

$$N = \frac{(0,002 * 1000 * 4,1816 + 2,3) * (19,829 - 18,148) - (0,0962964 * 10)}{0,001}$$

Ν	17910,5756	KJ/Kg



Ilustración 17. Grafica temperatura vs tiempo biomasa original

Fuente. Autores del proyecto

• Biomasa pirolizada malla 40 a 350°.

PODER CALORIFICO					
TIEMPO (min)	TEMPERATURA (°C)	PODER CALORIFICO (KJ/Kg)	DELTA DE TEMPERATURA (°C)		
0	17,646	0	0		
1	18,487	8912	0,841		
2	19,325	17889	1,679		
3	19,693	21831	2,047		
4	19,854	23556	2,208		
5	19,929	24359	2,283		
6	19,967	24766	2,321		
7	19,986	24970	2,34		
8	19,997	25088	2,351		
9	20,005	25173	2,359		
10	20,019	25323	2,373		

Tabla 7. Poder calorífico malla 40 a 350°C

Fuente. Autores del proyecto

$N = \frac{(0,002 * 1000 * 4,1816 + 2,3) * (20,019 - 17,646) - (0,0962964 * 10)}{0,001}$

Ν	25323	KJ/Kg
---	-------	-------

Ilustración 18. Grafica temperatura vs tiempo malla 40 a 350°C



Fuente. Autores del proyecto

• Biomasa pirolizada malla 40 a 500°.

Tabla 8.Poder calorífico malla 40 a 500°C

PODER CALORIFICO					
TIEMPO (min)	TEMPERATURA (°C)	PODER CALORIFICO (KJ/Kg)	DELTA DE TEMPERATURA (°C)		
0	18,986	0	0		
1	20,163	12512	1,177		
2	21,081	22345	2,095		
3	21,481	26630	2,495		
4	21,563	27509	2,577		
5	21,663	28580	2,677		
6	21,742	29426	2,756		
7	21,748	29490	2,762		
8	21,755	29565	2,769		
9	21,759	29608	2,773		

	10	21,76	2	29640		2,77	76	
	Fuente. Autores del proyecto							
N —	(0,002 * 1000 * 4,1816 + 2,3) * (21,762 - 18,986) - (0,0962964 * 10)							
<i>I</i> v —	0,001							
		Ν	29	640,2156		KJ/Kg		



Ilustración 19. Grafica temperatura vs tiempo malla 40 a 500°C

Fuente. Autores del proyecto

• Biomasa pirolizada malla 100 a 350°.

Tabla 9. Poder calorífico malla 100 a 350°C

PODER CALORIFICO					
TIEMPO (min)	TEMPERATURA (°C)	PODER CALORIFICO (KJ/Kg)	DELTA DE TEMPERATURA (°C)		
0	17,625	0	0		
1	18,096	4949	0,471		
2	18,654	10926	1,029		
3	18,956	14161	1,331		
4	19,124	15961	1,499		

5	19,184	16604	1,559
6	19,204	16818	1,579
7	19,306	17911	1,681
8	19,405	18971	1,78
9	19,547	20492	1,922
10	19,645	21542	2,02

Fuente. Autores del proyecto

$$N = \frac{(0,002 * 1000 * 4,1816 + 2,3) * (19,645 - 17,625) - (0,0962964 * 10)}{0,001}$$

Ν	21542	KJ/Kg
---	-------	-------

Ilustración 20. Grafica temperatura vs tiempo malla 100 a 350°C



Fuente. Autores del proyecto

Biomasa pirolizada malla 100 a 500°. •

Γ

PODER CALORIFICO					
TIEMPO (min)	TEMPERATURA (°C)	PODER CALORIFICO (KJ/Kg)	DELTA DE TEMPERATURA (°C)		
0	17,827	0	0		
1	18,689	9137	0,862		
2	19,625	19164	1,798		
3	20,024	23438	2,197		
4	20,179	25098	2,352		
5	20,255	25912	2,428		
6	20,293	26319	2,466		
7	20,312	26523	2,485		
8	20,321	26619	2,494		
9	20,327	26684	2,5		
10	20,332	26737	2,505		

Tabla 10. Poder calorífico malla 100 a 500°C

Fuente. Autores del proyecto

$$N = \frac{(0,002 * 1000 * 4,1816 + 2,3) * (20,332 - 17,827) - (0,0962964 * 10)}{0,001}$$

Ν	26737,2636	KJ/Kg

Ilustración 21. Gráfica temperatura vs tiempo malla 100 a 500°C



58

Fuente. Autores del proyecto

A continuación se relacionan y comparan los poderes caloríficos de cada una de las muestras

PODER CALORIFICO					
	T INICIAL (°C)	T FINAL (°C)	DELTA T (°C)	PODER CALORIFICO (KJ/Kg)	
ORIGINAL	18,148	19,829	1,681	17910,5756	
MALLA 40- 350°C	17,646	20,019	2,373	25323,279	
MALLA 40- 500°C	18,986	21,762	2,776	29640,2156	
MALLA 100- 350°C	17,625	19,645	2,02	21541,944	
MALLA 100- 500°C	17,827	20,332	2,505	26737,2636	

Tabla 11. Comparación de poderes caloríficos.

Fuente. Autores del proyecto

Se puede observar que con la muestra de malla 40 a 500°C se obtuvo una mejora de 65,4% en el poder calorífico, que representa el mayor rendimiento del total de las pruebas.

8.3.DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN FISICO-QUIMICA DE LA BIOMASA

8.3.1. Análisis elemental (CHONS)

Se realizó el análisis CHONS a las dos muestras que obtuvieron el mayor poder calorífico que fueron la de Malla 40 a 500°C y malla 100 a 500°C

	ANALISIS CHONS				
	CARBONO	HIDROGENO	OXIGENO	NITROGENO	AZUFRE
ORIGINAL	35,71%	4,53%	31,93%	0,79%	0,055%
MALLA 100 A 500°C	64,81%	0,50%	0,99%	1,09%	0,12%
MALLA 40 A 500°C	77,27%	0,59%	1,19%	0,93%	0,07%

Tabla 12. Comparación de composición de análisis CHONS.

Fuente. Autores del proyecto. Laboratorios Calderón.

Se compararon las dos muestras pirolizadas respecto a la biomasa original y se pudo observar que el contenido de Carbono, Azufre y Nitrógeno aumentaron, siendo el Carbono el que presenta la mayor variación; mientras que el contenido Hidrógeno y Oxígeno disminuyeron significativamente.

8.3.2. Análisis próximo

De igual manera que en el análisis elemental, se tomaron las muestras que presentaron el mayor poder calorífico, cuyos resultados se muestran a continuación

ANÁLISIS PRÓXIMO					
	HUMEDAD	MATERIA VOLÁTIL	CENIZAS	CARBONO	
ORIGINAL	7,6923%	82,35%	5,52%	4,44%	
MALLA 40- 500°C	0,4040%	62,67%	7,91%	29,00%	
MALLA 100- 500°C	0,2964%	38,45%	23,38%	37,85%	

- 11 40	~	. /	1	/	1	/ .
labla 13.	Compo	iracion	de	ana	ISIS	proximo.

Fuente. Autores del proyecto.

Se contrastaron los resultados de las muestras y se pudo ver que los niveles humedad y materia volátil disminuyeron, la humedad debido a que se usan temperaturas mayores a las de evaporación de agua, y la materia volátil debido a que con el aumento de temperatura sufre un proceso de craqueo térmico que hace las moléculas liberen compuestos volátiles.

Los niveles de ceniza y carbono aumentan debido al proceso de carbonización que se presenta al aumentar la temperatura.

8.3.3. Análisis FTIR

El análisis FTIR se realizó para todas las muestras, se muestran los resultados en una sola grafica para poder comparar con mayor facilidad los resultados obtenidos.



Ilustración 22. Relación de análisis FTIR de los residuos sólidos.

Fuente. Autores del proyecto

En el número de onda entre 3500 y 3300 podemos observar un pico ancho y pronunciado que representa un grupo funcional O-H, el cual se desvanece en las muestras pirolizadas.

Numero de onda comprendido entre 3000 y 2800 hay un pico más agudo característico del grupo funcional C-H, que de igual manera desaparece en el producto pirolizado.

En los 1600' se observa una pico aún más fino que representa un enlace doble de carbonos – C=C-, que se mantiene en los productos pirolizados, pero con una menos intensidad.

8.3.4. Determinación de parámetros cinéticos

CARACTERISTICAS DE LA DEGRADACION TERMICA

Para determinar los parámetros cinéticos del proceso de pirolisis fue necesario obtener 3 curvas TGA y DTG en las cuales se le variaron la velocidad de calentamiento de las muestras.



Ilustración 23. Ilustración 23Curvas TGA para la pirolisis de la planta de caucho de 0 a 1000 °C, con diferentes velocidades de calentamiento (β) 10, 15 y 20 °C/MIN.



Ilustración 24. Curvas DTG para la pirolisis de la planta de caucho de 0 a 1000 °C, con diferentes velocidades de calentamiento (β) 10, 15 y 20 °C/MIN.

El porcentaje de masa Vs La temperatura a diferentes velocidades de calentamiento (β), entre 10 y 25 °C/MIN son mostrados en la Figura 1. A temperaturas entre 0 y 150°C se muestra una variación normalmente atribuido a la eliminación de la humedad presente en la muestra. La muestra empieza su descomposición alrededor de los 200°C como se puede observar en las figuras 1 y 2. Además se observa que las curvas tienden a desplazarse a la derecha a medida que se aumenta la velocidad de calentamiento.

La velocidad diferencial de conversión, (dx/dt) fue obtenida de los análisis de las curvas DTG a diferentes velocidades de calentamiento, se observa un pico máximo de descomposición entre 200 y 400 °C. Con el aumento de velocidad de calentamiento se observa un pequeño desplazamiento hacia la derecha de los picos de máxima descomposición observados en la figura 2. Estos picos se ubican en 325°C, 330°C y 335°C respectivamente para cada velocidad de calentamiento. El desplazamiento hacia la derecha de los picos se debe que hay mayores tiempos de reacción a temperaturas mayores, además la máxima velocidad de descomposición tiende a incrementar a mayores velocidades de calentamiento debido a que se genera una mayor energía térmica.

PARAMETROS CINETICOS

Los parámetros cinéticos se determinaron de acuerdo a la norma ASTM E 1641-04, la cual tiene como alcance la determinación de los parámetros cinéticos, la energía de activación y el factor pre exponencial por termo gravimetría analizando las curvas TGA Y DTG obtenidas.

Lo primero que se necesita graficar la relación (dx/dT) con respecto a la conversión de la masa α , para cada una de las velocidades de calentamiento. Con esto se determina el rango en el cual el proceso de pirolisis realiza su activación.

Ecuación 3. Ecuación de la conversión de la masa

$$\alpha = \frac{m_{inicial} - m_1}{m_{inicial} - m_{final}}$$



llustración 25. Relación (dx/dT) con respecto a la conversión de la masa α , para cada una de las velocidades de calentamiento

Se toma como rango, un valor mayor al del primer pico debido que este primer pico es donde se elimina la humedad de las muestras, al arrancar el segundo pico quedan residuos de humedad que están muy unidos a la muestras, por lo que se toma el rango por encima de este valor.

Los valores de los rangos para cada una de las velocidades de calentamiento y son las siguientes.

10°C/min	15°C/min	20°C/min
(dx/dt)%	(dx/dt)%	(dx/dt)%
0,176799	0,193443	0,210087
0,244833	0,264459	0,284085
0,334997	0,359856	0,384715
0,444745	0,476711	0,508677
0,574107	0,616907	0,659707
0,726288	0,783212	0,840136

0,866326	0,922577	0,978828

Tabla 14. Valores de los rangos de activación para cada una de las velocidades de calentamiento.

Se aplica logaritmo natural a cada uno de los valores de los rangos, y se grafica con respecto a la inversa de la temperatura en grados °K, para cada una de las velocidades de calentamiento.

10°C/min	1/T (°V)
Ln(dx/dt)	1/1 (K)
-1,73274178	0,00185874
-1,40717893	0,00182482
-1,0936337	0,00179211
-0,81025419	0,00176056
-0,55493949	0,0017301
-0,31980865	0,00170068
-0,143494	0,00167224

Tabla 15. Valores de ln (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 10°C/min



Ilustración 26. Ln (dx/dt) Vs 1/T (°K) para velocidad de calentamiento de 10°C/min

15°C/min Ln(dx/dt)	1/T (°K)
-1,64277238	0,00185874
-1,33006905	0,00182482
-1,02205133	0,00179211
-0,74084484	0,00176056
-0,483037	0,0017301
-0,24435187	0,00170068
-0,08058444	0,00167224

Tabla 16. Valores de ln (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 15°C/min



llustración 27. Ln (dx/dt) Vs 1/T (°K) para velocidad de calentamiento de 15°C/min

20°C/min	1/T (°K)
Ln(dx/dt)	1/1 (K)
-1,56023355	0,00185874
-1,25848179	0,00182482
-0,95525248	0,00179211
-0,67594204	0,00176056
-0,41595948	0,0017301
-0,1741915	0,00170068
-0,02139934	0,00167224

Tabla 17. Valores de ln (dx/dt) % y 1/T (°K), para velocidad de calentamiento de 20°C/min



Ilustración 28. Ln (dx/dt) Vs 1/T (°K) para velocidad de calentamiento de 20°C/min

La energía de activación (E), se determina por la relación entre $\ln(dx/dt)$ y (1/T).

La graficas anteriores se observa la relación entre $\ln(dx/dt)$ Vs (1/T) a diferentes velocidades de calentamiento entre 10 y 25°C/min, usado la conversión del proceso de 0,15 a 0,5 %. Se obtiene como resultando una línea recta con una pendiente equivalente a.

$\Delta(\log \beta) / \Delta(1/T)$

Para determinar la energía de activación seguimos el siguiente paso a paso que nos indica la norma **ASTM E 1641-04**.

1. Se calculó una estimación de la energía de activación para cada una de las velocidades de calentamiento usando la ecuación (4) haciendo uso del valor de $\Delta(log\beta)/\Delta(1/T)$

determinado en las gráficas 26, 27 y 28. y un valor de 0.457/K para **b** en la primera iteración:

Ecuación 4. Ecuación de Arrhenius refinada.

$$E = -(R/b) * \Delta(log\beta) / \Delta(1/T)$$
 (4)

E = energía de activación de Arrhenius refinada, J / mol,

 \boldsymbol{R} = constante de gas, 8.314 J / (mol · K),

 $\Delta(\log \beta)/\Delta(1/T)$ = pendiente obtenida en las gráficas 26, 27 y 28. **b** = derivada de aproximación (usando **b** = **0**.457/*K* en la primera iteración).

- 2. Se calculo el valor para E/RTc, donde Tc = la temperatura a la cual inicia conversión constante para cada una de las velocidades de calentamiento
- Se utilizó el valor para *E/RTc*, obtenido en 2. Para obtener una nueva estimación de *b* en la Tabla 18. Se volvió a utilizar este valor de *b* en la ecuación (4).

Constantes de integración numérica ASTM E 1641-04

E/RT	а	b(1/K)
8	53.699	0.5398
9	58.980	0.5281
10	64.167	0.5187
11	6.928	0.511
12	7.433	0.505
13	7.933	0.500

E/RT	а	b(1/K)
35	18.312	0.459
36	18.770	0.458
37	19.228	0.458
38	19.684	0.456
39	20.141	0.456
40	205.967	0.4558

14	8.427	0.494
15	8.918	0.491
16	9.406	0.488
17	9.890	0.484
18	10.372	0.482
19	10.851	0.479
20	113.277	0.4770
21	11.803	0.475
22	12.276	0.473
23	12.747	0.471
24	13.217	0.470
25	13.686	0.469
26	14.153	0.467
27	14.619	0.466
28	15.084	0.465
29	15.547	0.463
30	160.104	0.4629
31	16.472	0.462
32	16.933	0.461
33	17.394	0.461
34	17.853	0.459

41	21.052	0.455
42	21.507	0.455
43	21.961	0.454
44	22.415	0.454
45	22.868	0.453
46	23.321	0.453
47	23.774	0.453
48	24.226	0.452
49	24.678	0.452
50	251.295	0.4515
51	255.806	0.4511
52	260.314	0.4508
53	264.820	0.4506
54	269.323	0.4503
55	273.823	0.4500
56	278.319	0.4498
57	282.814	0.4495
58	287.305	0.4491
59	291.794	0.4489
60	296.281	0.4487

Tabla 18. Constantes de integración numérica
- Se repitió el paso 2 y 3 hasta que el valor de la activación genero un error menor del 0,1%. Este valor obtenido *Er*, es reportado como la energía de activación de Arrhenius.
- Se selecciona las curvas de pérdida de masa para cada una de las velocidades de calentamiento experimentales, y se calcula el factor pre exponencial, *A*, utilizando la ecuación (5) y el valor del exponente, *a*, que se obtiene de la Tabla 1. para el valor refinado de *Er/RTc* determinado en 2. Para cada velocidad de calentamiento.

Ecuación 5. Ecuación factor pre exponencial.

$$A = -(\beta'/Er) * R * ln(1-\alpha) * 10^{a} (2)$$

A =factor pre exponencial min^{-1} .

Er = energía de activación de Arrhenius refinada, *J/mol*.

 $R = \text{constante de gas } 8.314 J/(mol \cdot K).$

 β' = velocidad de calentamiento.

a = integral de aproximación tomado de la tabla 1.

 α = valor máximo de conversión de la descomposición de cada una de las velocidades de calentamiento (0,5 %).

RESULTADOS

Los valores obtenidos para la determinación de la energía de activación (E) y el factor pre exponencial (A) para cada una de las velocidades de calentamiento se muestran en las siguientes tablas.

Energía de activación (E).

β 10°C/min						
				ERROR		
ITERACIONES	В	E (J/mol)	E/RTc	%		
0	0,457	156772,568	35,049			
1	0,45895	156106,128	31,138	0,4251%		
2	0,46186	155122,230	30,942	0,6303%		
3	0,46205	155058,443	30,929	0,0411%		
4	0,46206	155054,416	30,928	0,0026%		

Tabla 19. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 10°C/min

β 15°C/min						
				ERROR		
ITERACIONES	b	E (J/mol)	E/RTc	%		
0	0,457	154991,516	30,916			
1	0,46208	153288,903	30,576	1,0985%		
2	0,46238	153187,458	30,556	0,0662%		
3	0,46240	153181,494	30,555	0,0039%		
4	0,46240	153181,163	30,555	0,0002%		

Tabla 20.1teraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 15°C/min

β 20°C/min						
				ERROR		
ITERACIONES	b	E (J/mol)	E/RTc	%		
0	0,457	153456,064	30,610			
1	0,46235	151680,047	30,255	1,1573%		
2	0,46267	151575,140	30,234	0,0692%		
3	0,46269	151569,243	30,233	0,0039%		
4	0,46269	151568,915	30,233	0,0002%		

Tabla 21. Iteraciones y energía de activación para una velocidad de calentamiento de 20°C/min

Factor pre exponencial (A).

β 10°C/min					
A (min-1) a Log A Ln A					
1,04E+13	16,446	13,016	29,970		

Tabla 22. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 10°C/min

β 15°C/min				
A (min-1) a Log A Ln A				
1,15E+13	16,308	13,060	30,071	

Tabla 23. Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 15°C/min

β 20°C/min					
A (min-1) a Log A Ln A					
1,18E+13	16,190	13,071	30,097		

Tabla 24.Factor pre exponencial para una velocidad de calentamiento de 20°C/min

Ya obtenidos los resultados de energía de activación (Er) y el factor pre exponencial (A). Calculamos las constantes cinética K(T) del proceso de pirolisis para la planta de caucho para cada una de las velocidades de calentamiento.

La constante cinética es dependiente de la temperatura por lo que no se puede calcular un solo valor para esta constante, por lo cual se generó unas gráficas entre las temperaturas donde se genera la mayor pérdida de masa en el proceso, a cada una de las velocidades de calentamiento.

Para obtener la constante cinética se usó la ecuación.

Ecuación 6. Ecuación de Arrhenius

$$k(T) = A * e^{-\frac{Er}{RT}} \quad (6)$$

Para utilizar la ecuación de Arrhenius como un modelo de regresión lineal se reescribe la ecuación como:

Ecuación 7. Ecuación de Arrhenius reescrita.

$$Ln K = -\frac{Er}{R} * \frac{1}{T} + LnA \quad (7)$$

El grafico de Arrhenius es utilizado para analizar el efecto de la temperatura en las tasas de rapidez de las reacciones químicas. Para un proceso térmicamente activado, el gráfico de da una línea recta, desde la cual pueden ser determinados tanto la energía de activación como el factor pre exponencial a una temperatura determinada.

Constante cinética (K)

	Т	Т	
ln K	(°C)	(°K)	1/T
-9,459093244	200	473	0,00211416
-8,642763075	210	483	0,00207039
-7,859549747	220	493	0,0020284
-7,107478103	230	503	0,00198807
-6,38472699	240	513	0,00194932
-5,689614544	250	523	0,00191205
-5,020585116	260	533	0,00187617
-4,376197656	270	543	0,00184162
-3,755115348	280	553	0,00180832
-3,156096355	290	563	0,0017762
-2,577985529	300	573	0,0017452
-2,019706978	310	583	0,00171527
-1,480257384	320	593	0,00168634
-0,958699982	330	603	0,00165837
-0,454159134	340	613	0,00163132
0,034184575	350	623	0,00160514
0,507098783	360	633	0,00157978
0,965303374	370	643	0,00155521
1,409474134	380	653	0,00153139
1,840246077	390	663	0,0015083
2,258216476	400	673	0,00148588



Ilustración 29. Constantes cinéticas. Gráfico de Arrhenius Ln K vs 1/T (°K) para una velocidad de calentamiento de 10°C/min

	Т	Т	
ln K	(°C)	(°K)	1/T
-8,881186392	200	473	0,00211416
-8,074718519	210	483	0,00207039
-7,300967396	220	493	0,0020284
-6,557981725	230	503	0,00198807
-5,843962357	240	513	0,00194932
-5,157247744	250	523	0,00191205
-4,496301035	260	533	0,00187617
-3,859698587	270	543	0,00184162
-3,246119737	280	553	0,00180832
-2,654337648	290	563	0,0017762
-2,083211129	300	573	0,0017452

-1,531677287	310	583	0,00171527
-0,998744924	320	593	0,00168634
-0,483488592	330	603	0,00165837
0,014956766	340	613	0,00163132
0,497400668	350	623	0,00160514
0,964601477	360	633	0,00157978
1,417270379	370	643	0,00155521
1,856074996	380	653	0,00153139
2,281642671	390	663	0,0015083
2,694563462	400	673	0,00148588

Tabla 26. Valores de ln K para temperaturas donde se presenta la mayor pérdida de masa para una velocidad de calentamiento 15°C/min



Ilustración 30. Constantes cinéticas. Gráfico de Arrhenius Ln K vs 1/T (°K) para una velocidad de calentamiento de 15°C/min

	Т	Т	
ln K	(°C)	(° K)	1/T
-8,44579247	200	473	0,00211416
-7,647812757	210	483	0,00207039
-6,882205445	220	493	0,0020284
-6,147039776	230	503	0,00198807
-5,440535537	240	513	0,00194932
-4,761048668	250	523	0,00191205
-4,107058492	260	533	0,00187617
-3,477156352	270	543	0,00184162
-2,870035483	280	553	0,00180832
-2,284481963	290	563	0,0017762
-1,719366611	300	573	0,0017452
-1,173637721	310	583	0,00171527
-0,646314527	320	593	0,00168634
-0,136481322	330	603	0,00165837
0,356717846	340	613	0,00163132
0,834083975	350	623	0,00160514
1,296367447	360	633	0,00157978
1,744271961	370	643	0,00155521
2,178458113	380	653	0,00153139
2,599546644	390	663	0,0015083
3,008121399	400	673	0,00148588

Tabla 27. Valores de ln K para temperaturas donde se presenta la mayor pérdida de masa para una velocidad de calentamiento 20°C/min



llustración 31. Constantes cinéticas. Gráfico de Arrhenius Ln K vs 1/T (°K) para una velocidad de calentamiento de 20°C/min

Tiempo espacial (θ)

Adicional se determinó el tiempo espacial en relación al cambio de masa en el reactor. Dejando como constantes la temperatura de pirolización y el flujo del gas inerte en el sistema. Este tiempo espacial da un valor en el cual la biomasa estará en contacto con el gas inerte generando una reacción de activación del proceso. Es de comentar que en nuestras pruebas anteriores las realizamos con una duración de 1 hora lo que garantizaba que se realizara una reacción homogénea dentro del reactor.

Para la determinación del tiempo espacial fue necesario realizar una prueba adicional en la cual se aumente la cantidad de material en el reactor, se pasaron de 100 Grs a 200 Grs de biomasa. Se tomó el tamaño de malla 40 y temperatura de 500°C debido a que en las pruebas que se realizaron anteriormente fueron las que mayor poder calorífico arrojaron. Con esto se puede realizar una comparación en tanto a su poder calorífico como a sus grupos funcionales.

Se determina el poder calorífico de la muestra de 200 Grs de malla 40 a 500°C, ay que tener en cuenta que para esta prueba de poder calorífico solo se utilizó medio gramo de muestra. Por lo cual es el valor del delta de temperatura no aumenta mucho en comparación con los anteriores. En cuanto al poder calorífico calculado no se ve mucha la variación ya que debido a que el peso de la muestra esta introducido en la ecuación del cálculo del poder calorífico.

PODER CALORIFICO						
TIEMPO (min)	TEMPERATURA °C	PODER CALORIFICO KJ/Kg	DELTA DE TEMPERATURA °C			
0	16,878	0	0			
1	17,161	5870	0,283			
2	17,768	18875	0,89			
3	18,032	24531	1,154			
4	18,154	27144	1,276			
5	18,21	28344	1,332			
6	18,238	28944	1,36			
7	18,253	29265	1,375			
8	18,26	29415	1,382			
9	18,264	29501	1,386			
10	18,268	29587	1,39			

Tabla 28. Poder calorífico muestra de 20 gramos malla 40 a 500°C

Fuente. Autores del proyecto



Ilustración 32. Gráfica Temperatura vs Tiempo de muestra de 200 gramos malla 40 a 500°C

Fuente. Autores del proyecto

En la siguiente tabla se observa la comparación del poder calorífico tanto de la muestra original, con la muestra de 100 gramos y 200 gramos.

		PODER CALORIFICO			
	T INICIAL (°C)	T FINAL (°C)	DELTA T (°C)	PODER CALORIFICO (KJ/Kg)	
ORIGINAL	18,148	19,829	1,681	17910,5756	
MALLA 40- 500°C 100					
Grs	18,986	21,762	2,776	29640,2156	

Tabla 29. Comparación de poder calorífico con variación de masa.

MALLA 40- 500°C 200					
Grs	16,878	18,268	1,39	29586,767	
Fuente. Autores del proyecto					

Según la tabla se observa que el poder calorífico obtenido de la muestra de 200 Grs disminuyo en un 0.18% en comparación con la muestra de 100 Grs.

Para la determinación de los grupos funcionales de la muestra de 200 Grs, se realizó nuevamente el análisis en el FTIR, y se compararon con el análisis hecho anteriormente de la muestra de 100 Grs. En la siguiente gráfica se observa la relación de las 2 muestras.



Ilustración 33. Grafica comparativa de FTIR con variación de masa.



La ilustración 33. Muestra la comparativa entre los análisis de las muestras de 100 y 200 grs, se observa que la curva de 200 grs se atenua, pero no tiene incidencia sobre los grupos funcionales resultantes del proceso de pirolización.

Adicional se realizó un pesaje de las muestras de 100 Grs y 200 Grs después de haber realizado la pirolisis para determinar la distribución de los residuos del proceso.

	MALLA 40 A 500°C			
	SOLIDOS (Grs)	ACEITE (Grs)	GASES (Grs)	
100 Grs	45,32%	19,57%	35,11%	
200 Grs	36,79%	19,73%	43,49%	

Tabla 30. Distribución de residuos del proceso de pirolisis.

La tabla 30 muestra el porcentaje de residuos obtenidos por cada una de las muestras del proceso de pirólisis, de la cual se puede decir que el porcentaje de carbón obtenido en la muestra de 100 Grs es 8.53 % mayor que la muestra de 200 Grs, la cantidad de gases obtenidos en las muestra de 200 Grs es 8.38% mayor que la muestra de 100 Grs. En cuanto a la cantidad de aceite obtenido en las dos muestras en porcentaje son muy parecido tanto así que solo varia un 0.16 % de las muestra de 200 Grs a la de 100 Grs.

• El tiempo espacial se determina de acuerdo a la siguiente ecuación.

Ecuación 8. Tiempo espacial

$$\theta = \frac{m/\rho}{v}$$
 (8)

 θ = Tiempo espacial o tiempo de residencia

 ρ = densidad de la biomasa

m= cantidad de masa de biomasa

Fuente. Autores del proyecto

v= velocidad de flujo gas inerte

• Para los cálculos se tienen los siguientes datos:

 $\rho = 120 \text{ Kg/M}^3$

*m*1= 0.1 Kg

*m*2= 0.2 Kg

 $v = 0.141584 \text{ M}^3 / \text{Min}$

• El primer cálculo se realizó con la cantidad de masa *m*1, donde:

$$\theta 1 = \frac{\frac{0.1kg}{107.8\frac{kg}{m^3}}}{0.141584\frac{m^3}{min}}$$
$$\theta 1 = 0.006552 \min * 60\frac{seg}{min}$$
$$\theta 1 = 0.39312 seg$$

El segundo cálculo se realizó con la cantidad de masa m2,

$$\theta 2 = \frac{\frac{0.2kg}{107.8\frac{kg}{m^3}}}{0.141584\frac{m^3}{min}}$$
$$\theta 2 = 0.0131 \min * 60\frac{seg}{min}$$
$$\theta 2 = 0.78628 seg$$

Con estos resultados evidenciamos que el tiempo que se necesita para la masa de 200 Grs es el doble del tiempo que utilizamos en la masa de 100 Grs. Aclarando que se mantuvo constante la temperatura y el flujo del gas inerte.

9. CONCLUSIONES

De las pruebas y el análisis hecho anteriormente se puede concluir:

- Se obtuvieron las temperaturas de pirolización de acuerdo a las gráficas TGA y DTG que arrojo el análisis termo gravimétrico. Estas temperaturas garantizaron que el proceso de pirolisis fuera correcto ya que en estos intervalos de temperatura se generaban la mayor pérdida de masa.
- De acuerdo a las características fisicoquímicas de las muestras antes y después de realizar el proceso de pirolisis se puedo establecer que el aumento de carbón y la disminución de oxígeno en las muestras ya pirolizadas generan un aumento en poder calorífico.
- Se pudo establecer que entre mayor sea la temperatura de pirolización, mayor será el poder calorífico que se obtendrá en la muestra pirolizada. Debido a que mayor temperatura mayor carbono se genera, debido a ala volatilización de la biomasa.
- Se determinó que para la pirolización de los residuos de la planta de caucho, el tamaño de partícula si es relevante debido a que en las pruebas realizadas se encontró una variación de poder calorífico dependiendo del tamaño de partícula.
- Se determinó los parámetros cinéticos de energía de activación y factor pre exponencial de cada una de las velocidades de calentamiento para el modelo de pirolisis de la planta de caucho, cuyos valores reflejan una baja energía de activación comparado con estudios previos y un factor pre exponencial dentro de los rangos. También se evidencio que entre mayor sea la velocidad de calentamiento de las muestras menor será la energía que se necesita para que se active el proceso, y el valor

de las colisiones de la reacción será mayor a medida que esta velocidad de calentamiento aumenta.

En el análisis cinético de determinación de tiempo espacial, se estableció que la variación de la masa, con parámetros constantes de temperatura y flujo de gas inerte. No influyen en el aumento o disminución del valor del poder calorífico de la muestra. Adicional se encontró que al aumentar la masa y realizar el proceso de pirolización, los residuos sólidos obtenidos en comparación de porcentaje son iguales pero varían tanto en los residuos líquidos y gases no condensables.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Morales Diaz, A. V. (2014). Analysis and control of a distributed parameter reactor for pyrolysys of wood. *Revista Mexicana De Ingenieria Química*, 543-552.
- [2] analysis, L. t. (2018). *linseis.com*. Obtenido de https://www.linseis.com/es/nuestrosproductos/termogravimetria/
- [3] Arango, C. H. (1999). Manual para el cultivo de caucho en la Amazonia. Universidad de la Amazonia. Obtenido de https://l.facebook.com/l.php?u=http%3A%2F%2Fconectarural.org%2Fsitio%2Fsite s%2Fdefault%2Ffiles%2Fdocumentos%2FManual%2520para%2520el%2520cultiv o%2520del%2520caucho%2520en%2520la%2520amazonia.pdf&h=ATNM1-Y7-6PNAuTXUa4JY_9T3OGxY8FIz7gnPa5twr3p2ZKV-lpLeDWc8f
- [4] Arnago Muñoz, M. A.-C.-C. (2015). Determinación de parametros cinéticos para la pirolisis rápida de aserrín de pino pátula. *Bol. Grupo Español Carbón*, 8-11.
- [5] Barraza-Burgos, J., García-Saavedra1, E., & Velasco-Charria, F. (2014).
 Thermogravimetric characteristics and kinetics of pyrolysis of coal blends . *Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia, No.* 77, 17-24.
- [6] Blanco Leal, L. A. (2014). *Modelado y simulación del proceso de pirólisis rápida de biomasa en un reactor de lecho fluidizado*. Medellin.
- [7] Botta, I. N. (03 de Agosto de 2012). Obtenido de Red Proteger: http://www.redproteger.com.ar/poder_calorifico.htm
- [8] FAjiaco Castro, F. S. (2011). Evaluación del comportamiento térmico de carbones del Cerrejón, carbones coquizantes y sus mezclas en la producción de coque metalúrgico. Bogotá.

- [9] Fernandez, J. F. (28 de 3 de 2014). edutecne.utn.edu.ar. Obtenido de http://www.edutecne.utn.edu.ar/maquinas_termicas/01-poder_calorifico.pdf
- [10] Garcia-Cortez, A. N. (2001). ESTUDIO TERMOQUIMICO Y CINETICO DE LA PIROLISIS DE RESIDUOS SOLIDOS URBANOS. Alicante.
- [11] Gómez, A., Klose, W., & Rinc[on, S. (2008). PIRÓLISIS DE BIOMASA -CUASCO DE PALMA. Kassel.
- [12] Gómez, A., Klose, W., & Rincón, S. (2004). Transformación termoquímica de la biomasa residual del proceso de extracción del aceite de palma: tecnologías y perspectivas. *Palmas-Vol 25 No.Especial, Tomo Il*, 388-397.
- [13] Gomez-Mejía-Adriana. (2002). *INVESTIGACIÓN DEL PROCESO DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA EN UN GASIFICADOR EN PARALELO*. Bogotá.
- [14] Guesta62. (11 de 2008). slideshare.net. Obtenido de https://es.slideshare.net/guesta62a6f/bomba-calorimetrica-presentation
- [15] Jesús, A. (26 de 5 de 2014). Ingenieriaquimica.net. Obtenido de http://www.ingenieriaquimica.net/articulos/361-pirolisis
- [16] latinoamerica, N. (4 de 8 de 2014). http://noria.mx/biblioteca/. Obtenido de http://noria.mx/lublearn/espectrometria-infrarroja-por-transformadas-de-fourier/
- [17] León, D. (09 de Agosto de 2008). Vanguardia. Obtenido de http://www.vanguardia.com/historico/4398-el-caucho-un-cultivo-con-potencial
- [18] McKendry, P. (2001). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass . *Bioresource Technology*, 37-46.
- [19] McKendry, P. (2001). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies . *Bioresource Technology*, 47-54.

- [20] McKendry, P. (2001). Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresource Technolgy*, 55-63.
- [21] Monroy Peña, C. A. (2013). MODELACIÓN CINÉTICA DE PIRÓLISIS DE BIOMASA. Bogotá.
- [22] Montoya, J. I., Chejne-Janna, F., & Garcia-Pérez, M. (2014). Fast pyrolysis of biomass: A review of relevant aspects. Part I: Parametric study . *Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia*, 239-248.
- [23] Nancy Acelas Soto, W. R. (2010). DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS EN LA PIRÓLISIS DEL PINO CIPRÉ. Quim. Nova, Vol. 33, 1500-1505.
- [24] Nowicki, L., & Markowski, M. (2012). KINETIC ANALYSIS OF THERMOGRAVIMETRIC DATA COLLECTED FROM BIGGER SAMPLES . Chemical and Process Engineering, 85-94.
- [25] S. D. Müzel*, K. A. (2014). PODER CALORÍFICO DA MADEIRA DE Eucalyptus grandis E DA Hevea brasiliensis . *Brazilian Journal of Biosystems Engineering v. 8(2)*, 166-172.
- [26] Shimatzu. (2008). *shimadzu.com*. Obtenido de https://i.ytimg.com/vi/QHjMaTXxnyU/maxresdefault.jpg
- [27] Tabares, J. M. (2008). Procesos termoquimicos para la obtención de energía a partir de la fitomasa residual(Combustión, gasificación,pirólisis).
- [28] thermoscientific. (s.f.). *thermoscientific.com*. Obtenido de thermoscientific.com/FTIR

- [29] V., S., & M., S. (2014). THERMO GRAVIMETRIC ANALYSIS OF BIOMASS STALKS FOR BRIQUETTIN. Journal of Environmental Research And Development, 151-160.
- [30] Wikipedia. (17 de 3 de 2016). wikipedia. Obtenido de https://es.wikipedia.org/wiki/Distribuci%C3%B3n_de_tiempos_de_residencia
- [31] Wikipedia. (9 de 11 de 2017). *Wikipedia*. Obtenido de https://es.wikipedia.org/wiki/Pir%C3%B3lisis

ANEXOS

ANEXO A

Bogotá D.C, 11 de Julio de 2016

ANALISIS FISICO-QUIMICO

Muestra No.20013Empresa:Carlos JimenezDescripción:BiomasaIdentificación:CauchoCaracterísticas:Palos color cafeProcedencia:Bogotá D.C.Muestreo:2018-05-27.

Orden de T# 56336

RESULTADOS ANALITICOS

	Resu	Iltados
	Base Húmeda	Base Seca
Humedad; %	24,27	
ANALISIS ELEMENTAL		
Carbono; C; %	35,71	47,15
Hidrógeno; H: %	4,53	5,98
Oxígeno; O; %	31,93	42,16
Nitrógeno; N; %	0,79	1,04
Azufre; S; %	0.055	0.072

Prohibida la copia total o parcial del presente informe. Toda copia autorizada deberà llevar este sello en original en cada una de sus páginas. Los presentes resultados analíticos corresponde exclusivamente a la muestra recibida en el laboratorio y no a otros materiales de la misma procedencia

See.	Copia Autorizada
	service Trianing Applicated Add
the second	

Felipe Calderon Saens Director General T.P.3186

ANEXO B



LABORATORIO INGENIERIA QUIMICA Author: Date: 16/12/2016 Database: STARe Default DB V13.00: LAB-IQ

Evaluation:



Curve: Sample: Module:	!\$CAUCHO CAUCHO, 7,6990 mg TGA 1 SF/1100/268 (Gases CO2), 15.05.2015 09:49:15
Sample Holder:	Alumina 70ul Weight : 0 Material: Ceramic
Method:	Ing Gagriel@10 25to1000N2 dt 1,00 s [1] 25,01000,0 °C, 10,00 K/min, N2 50,0 ml/min Synchronization enabled
User:	LAB-IQ
Results:	
Curve:	\!\$CAUCHO

Sample: Module: Sample Holder:

\!\$CAUCHO

CAUCHO, 7,6990 mg TGA 1 SF/1100/268 (Gases CO2), 15.05.2015 09:49:15 Alumina 70ul Weight : 0 Material: Ceramic

Author: Date: Database:	LABORATORIO INGENIERIA QUIMICA 16/12/2016 STARe Default DB V13.00: LAB-IQ	METTLER TOLEDO
Method:	Ing Gagriel@10 25to1000N2 dt 1,00 s [1] 25,01000,0 °C, 10,00 K/min, N2 50,0 ml/min Synchronization enabled	
User:	LAB-IQ	

ANEXO C



Restende tronice regricour Control de Grudro Fourm Suelos Roups

A til is de Control	Muestreo	2017-09-19
Analisis de Control	Recepción	2017-09-21
de Calidad	Andriisis	2017-10-04
No. CCF 21757	Orden de T.	\$9728

EMPRESA.	Universidad Libre de Celombia	DESCRIPCION	Materia Prima	
DIRECCION Cra 70 No. 53 - 40 BI A		IDENTIFICACION	Caucho - Malia 40 - 500°C 5/8	
and a later of the		CARACTERISTICAS Polvo color negro		D
CIUDAD	Bogotá	Procedencia	BOGOTÁ	CUNDINAMARCA
NIT	860.013.798-5			

REPORTE EN BASE HUMEDA

METODOS ANALITICOS

18- CH.

. 77.27	% P.P	Matodo Interno
0.59	% PIP	Método Inteino
1.19	% PIP	Método Internii
0.93	% PIP	Método interno
0.07	% P/P	Método interno
	77.27 0.59 1.19 0.93 0.07	77.27 % P/P 0.59 % P/P 1.19 % P/P 0.33 % P/P 0.07 % P/P

Protestela la cepia totol o pascial del presente informe Tada copin autorizado deberá lapor esse sello an original y en ceste una de esa págnas. Los presentes resultados antiéticos conseponden esclusioamente à la muestra recideta en el Laboratoro y no a otros natembre de la misma procedencia.

11/10 (Copia
San Laine	Autorizada
201-04-105	Aunil

Augélica Ramínez Vangas Jele Control de Calidad; T.P. 18030

Felip Caldi Director General, T.P. 3194

LIBIORINTONIO Y ORIGNRS: RV. CNR. 20 No. 87-81 + FTE: 623 6576 - TELS: 622 2687, 642 5567, 622 4985, 533 1559 320 493 6197 E-WHIL: colderonididecalderonidos.com - WK8 STE: www.decalderonidos.com - 80GOTR, D.C. - COLOMBIA.

ANEXO D



Restende trionor agricola Comtrol de Grudro Fourr Surlos Ingurs

a second of

Same ou water alternation

Análisis de Contr	Musatreo	2017-09-19
Analisis de Collu	Recepción	2017-09-21
de Galidad	Andrinia	2017-10-04
No. CCF 21758	Orden de T.	59728

EMPRESA	Universidad Libre de Colombia	DESCRIPCION	Materio Prima	
DIRECCIÓN	Cra 70 No. 53 - 40 BLA	IDENTIFICACION	Caucho - Malla 100 - 500°C 6/8 Potre color regra	
		CARACTERISTICAS		
CIUDAD	Bogotà	Procedencia	BOGOTÁ	CUNDINAMARCA
NIT	860.013,798-5			

REPORTE EN BASE HUMEDA

METODOS ANALITICOS

0-15

64.81 % P.P.	Método Interne
0.50 % P/P	Matodo Interne
0.99 % P/P	Milbodo Informe
1.00 % P/P	Metodo Interno
0.12 % P/P	Militado Inforno
	64.81 % P(P 0.50 % P(P 0.90 % P(P 1.00 % P(P 0.12 % P(P

Produceda la sopia total o parcali del trevente informe. Todo copia eutorizada deberá llevar este sello en organel y en ceda una de sua pageae. Los presentes tesobados entérioses consecundos partuaivamente a la muestra incluida en el Laborationu y nu a otros manentes de la trauma procedencia.



Augélica Beniroy Vargas Jefe Control de Calidad, T.P. 18090

Felene Calderin Sa

Director General, T.P. 3196

LIBORITORIO Y ORONES: RV. CRR. 20 No. 87-81 - FRC: 683-6576 - TELS.: 682-2687, 622-5567, 622-4985, 533-1559 [320-493-6197 6-MRL: colderonitides.com - WEB STR: www.chedderoniobs.com - BOODTR, D.C. - COLOMBR.





ANEXO E



ANEXO F

