



**Microgasificación de biomasa lignocelulósica como vía de generación de energía térmica y
producción de biocarbón para usos alternativos**

Jonatan Gutiérrez Vanegas

Tesis de maestría presentada para optar al título de Magíster en Ingeniería Mecánica

Director

Doctor (PhD) Juan Fernando Pérez Bayer

Codirectora

Doctora (PhD) Ainhoa Rubio Clemente

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería Mecánica

Medellín, Antioquia, Colombia

2021

Cita	Gutiérrez Vanegas [1]
Referencia Estilo IEEE (2020)	[1] J. Gutiérrez Vanegas, “Microgasificación de biomasa lignocelulósica como vía de generación de energía térmica y producción de biocarbón para usos alternativos”, Tesis de maestría, Maestría en Ingeniería Mecánica, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2021.



Maestría en Ingeniería Mecánica, Cohorte V.

Grupo de Investigación Manejo Eficiente de la Energía (GIMEL) y Grupo de Investigación Energía Alternativa.



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI).

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas.

Jefe departamento: Pedro León Simanca.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

AGRADECIMIENTOS

A los profesores Dr. Juan Fernando Pérez Bayer, Dra. Ainhoa Rubio Clemente y Dr. Edwin Lenin Chica Arrieta, por la dirección, apoyo y rigor en cada una de las etapas de este proceso. A la Universidad de Antioquia, al Grupo de investigación Manejo Eficiente de la Energía (GIMEL), al Grupo de investigación en Energía Alternativa (GEA) y al proyecto “Evaluación energética y emisiones de una estufa eco-eficiente para cocción basada en micro-gasificación de biomasa a escala domiciliaria”, por brindarme la infraestructura, equipos y recursos económicos para el desarrollo del trabajo de investigación. A mis padres y amigos por el acompañamiento y constancia en cada uno de los momentos de mi vida.

TABLA DE CONTENIDO

1. GENERALIDADES -----	14
1.1. INTRODUCCIÓN-----	14
1.2. OBJETIVOS-----	16
1.2.1. Objetivo general-----	16
1.2.2. Objetivos específicos-----	17
1.3. CONCLUSIONES GENERALES-----	17
1.4. PUBLICACIONES Y PRODUCTOS DERIVADOS DE LA INVESTIGACIÓN-----	19
1.4.1. Artículos científicos-----	19
1.4.2. Congresos-----	20
1.4.3. Capítulos de libro-----	20
1.5. REFERENCIAS-----	21
2. ANÁLISIS PARAMÉTRICO DE UNA ESTUFA DE COCCIÓN BASADA EN GASIFICACIÓN DE BIOMASA EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD, EL DESEMPEÑO DE LA GASIFICACIÓN, LAS RELACIONES DE FLUJO DE AIRE Y EL DISEÑO DE LA ESTUFA -----	23
2.1. INTRODUCCIÓN-----	24
2.2. MATERIALES Y MÉTODOS-----	26
2.2.1. Biomosas usadas como materia prima-----	27
2.2.2. Instalación experimental-----	27
2.2.3. CV ₁ : Estufa basada en gasificación (tipo TLUD)-----	31
2.2.3.1. Protocolo WBT modificado-----	32
2.2.3.2. Modelo de cálculo de parámetros WBT-----	34
2.2.4. CV ₂ : Cámara de combustión-----	35
2.2.5. CV ₃ : Proceso de gasificación-----	36
2.2.6. Condiciones experimentales-----	37
2.2.7. Diseño estadístico de experimentos-----	38
2.2.7.1. Estufa de cocción basada en gasificación (CV ₁)-----	38
2.2.7.2. Cámara de combustión (CV ₂)-----	39
2.2.7.3. Proceso de gasificación en la estufa (CV ₃)-----	39
2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN-----	40
2.3.1. Volumen de control 1 (CV ₁): Estufa basada en gasificación-----	40

2.3.1.1.	Densidad de biomasa, relación CA/GA y CCG bajo S1 del WBT -----	40
2.3.1.2.	Relación CA/GA y CCG con WP bajo el protocolo WBT completo-----	48
2.3.2.	Volumen de control 2 (CV ₂): Cámara de combustión -----	54
2.3.3.	Volumen de control 3 (CV ₃): Proceso de gasificación -----	57
2.4.	CONCLUSIONES -----	61
2.5.	ANEXO 2.A. CAMPOS DE VELOCIDADES DEL AIRE DE COMBUSTIÓN (CA) EN LAS CCG-----	64
2.6.	REFERENCIAS-----	66
3.	EFFECTO DEL TIPO DE BIOMASA (PELLETS Y ASTILLAS) SOBRE LAS PROPIEDADES DEL BIOCARBÓN PRODUCIDO BAJO CONDICIONES DE GASIFICACIÓN Y SU APLICACIÓN COMO BIOCOMBUSTIBLE SÓLIDO-----	71
3.1.	INTRODUCCIÓN -----	72
3.2.	MATERIALES Y MÉTODOS -----	75
3.2.1.	Biomasa usadas como materia prima -----	76
3.2.2.	Instalación experimental -----	76
3.2.3.	Biocarbones como biocombustibles sólidos -----	78
3.2.3.1.	Caracterización química -----	78
3.2.3.2.	Caracterización física-----	79
3.2.3.3.	Caracterización energética-----	81
3.2.3.4.	Análisis de reactividad de devolatilización-----	82
3.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN -----	85
3.3.1.	Condiciones de gasificación -----	85
3.3.2.	Propiedades químicas de los biocarbones -----	88
3.3.2.1.	Análisis próximo -----	88
3.3.2.2.	Análisis último -----	89
3.3.2.3.	FTIR - Grupos funcionales -----	90
3.3.2.4.	Contenido de fibras -----	91
3.3.3.	Propiedades físicas-----	91
3.3.3.1.	Densidad aparente y esfericidad -----	91
3.3.3.2.	Área superficial BET -----	92
3.3.3.3.	Características estructurales mediante imágenes SEM -----	93
3.3.4.	Propiedades energéticas -----	93

3.3.4.1.	Poder calorífico-----	93
3.3.4.2.	Índice de calidad del combustible -----	94
3.3.4.3.	Diagrama de Van Krevelen-----	95
3.3.4.4.	Tendencia a la deposición y ensuciamiento por cenizas -----	96
3.3.5.	Análisis de reactividad de devolatilización-----	98
3.3.5.1.	Análisis TG y DTG -----	98
3.3.5.2.	Cinética de pirólisis para las biombrasas crudas -----	100
3.4.	CONCLUSIONES -----	103
3.5.	ANEXO 3.A. FIGURAS COMPLEMENTARIAS PARA EL MODELO DE CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE DEVOLATILIZACIÓN-----	104
3.6.	REFERENCIAS-----	107
4.	CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL BIOCARBÓN OBTENIDO DE LA GASIFICACIÓN DE MADERA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON VERDE DE MALAQUITA -----	116
4.1.	INTRODUCCIÓN-----	117
4.2.	MATERIALES Y MÉTODOS-----	119
4.2.1.	Producción, caracterización y tratamiento de los BCs-----	119
4.2.2.	Productos químicos y reactivos -----	122
4.2.3.	Experimentos de adsorción del colorante MG-----	123
4.2.4.	Método analítico -----	123
4.2.5.	Diseño de experimentos-----	123
4.2.6.	Tratamiento de los datos -----	125
4.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN-----	125
4.3.1.	Selección del tipo de BC y del tiempo de residencia -----	125
4.3.2.	Caracterización de los BCs -----	127
4.3.3.	Influencia de las condiciones de operación en la adsorción de MG con WCH-BC ---	129
4.3.3.1.	Efecto del pH de la solución-----	131
4.3.3.2.	Efecto de la concentración de BC -----	133
4.3.3.3.	Efecto de la distribución del tamaño de partícula -----	133
4.3.4.	Validación del modelo de regresión y optimización del sistema de adsorción -----	134
4.4.	CONCLUSIONES -----	138
4.5.	REFERENCIAS-----	139

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas y energéticas de WP y WCH.	28
Tabla 2.2. Procedimiento para la ejecución del protocolo WBT 4.2.3 modificado.	33
Tabla 2.3. Modelo de cálculo de los parámetros energéticos del protocolo WBT 4.2.3 [48].-----	34
Tabla 3.1. Condiciones de gasificación para la producción de WP-BC y WCH-BC.	85
Tabla 3.2. Resumen ANOVA del efecto de la densidad de la biomasa sobre los parámetros del proceso de gasificación para la producción de WP-BC y WCH-BC.	86
Tabla 3.3. Propiedades fisicoquímicas y energéticas para biombras crudas (WP, WCH) y sus biocarbones derivados de la gasificación (WP-BC y WCH-BC).	89
Tabla 3.4. Índices de deposición y ensuciamiento para WP, WCH, WP-BC, WCH-BC y CC.....	98
Tabla 3.5. Temperatura base y reactividad para WP, WCH, WP-BC y WCH-BC.	100
Tabla 3.6. Resultados de E_a , A y R^2 de las regresiones lineales de la Figura 3.A2, para WP y WCH calculados por los métodos FWO, KAS y Friedman.	102
Tabla 4.1. Características fisicoquímicas del WP-BC y del WCH-BC.	121
Tabla 4.2. Factores y niveles utilizados en el CCD centrado en las caras.	124
Tabla 4.3. Matriz de diseño y porcentaje de remoción del colorante MG (CR_{MG}) mediante el uso del WCH-BC.....	129
Tabla 4.4. ANOVA del modelo de regresión de segundo orden que representa la remoción de MG (%) mediante el uso de WCH-BC.....	130

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Instalación experimental de la estufa de cocción basada en gasificación de biomasa (TLUD).	29
Figura 2.2. Cámaras de combustión para la oxidación del gas de gasificación en la estufa TLUD. 30	
Figura 2.3. Etapas, subprocesos y volúmenes de control que conforman la estufa de cocción TLUD.	31
Figura 2.4. Protocolo WBT 4.2.3 modificado.	32
Figura 2.5. Parámetros energéticos de la estufa basada en gasificación en S1 bajo los arranques en frío y en caliente (CS.S1 y HS.S1).....	42
Figura 2.6. Diagrama de Pareto: efecto de la densidad, relación CA/GA, CCG y arranque sobre los parámetros energéticos de la estufa basada en gasificación bajo CS.S1 y HS.S1.	43
Figura 2.7. EF_{CO} (g/MJ _d) de la estufa basada en gasificación en la S1 de los arranques en frío y en caliente (CS.S1 y HS.S1).	46
Figura 2.8. Diagrama de Pareto: efecto de la densidad, relación CA/GA, CCG y arranque (frío y caliente) sobre el EF_{CO} (g/MJ _d) de la estufa basada en gasificación bajo CS.S1 y HS.S1.....	47
Figura 2.9. Parámetros energéticos de la estufa basada en gasificación en las etapas S1 y S2 bajo los arranques en frío y en caliente (CS.S1, CS.S2, HS.S1 y HS.S2).....	49
Figura 2.10. Diagrama de Pareto: efecto de la relación CA/GA, CCG y etapas S1 y S2 del protocolo WBT sobre los parámetros energéticos de la estufa basada en gasificación con WP bajo CS.S1, CS.S2, HS.S1 y HS.S2.	49
Figura 2.11. EF_{CO} (g/MJ _d) y EF_{TSPM} (mg/MJ _d) de la estufa basada en gasificación con WP.....	52
Figura 2.12. Diagrama de Pareto para el EF_{CO} (g/MJ _d) y el EF_{TSPM} (mg/MJ _d) de la estufa basada en gasificación con WP.....	53
Figura 2.13. Eficiencia energética de la cámara de combustión (η_{CCG} , %) en función de los parámetros controlables de la estufa de cocción.	54
Figura 2.14. Diagrama de Pareto de la η_{CCG} (CV ₂) de la estufa de cocción basada en gasificación en función de los parámetros controlables.....	55
Figura 2.15. Número de Reynolds promedio del flujo de CA a través de las hileras superior e inferior de las CCG1 y CCG2 en función de las diferentes relaciones CA/GA (2.8, 3.0 y 3.2).....	56
Figura 2.16. Parámetros del proceso de gasificación para WP y WCH en función del modo de arranque CS y HS.....	58
Figura 2.17. Diagrama de Pareto de los efectos de la densidad y el modo de arranque sobre los parámetros del proceso de gasificación.	60

Figura 2.A1. Campos de velocidad del aire de combustión a través de los agujeros de la CCG1 para las diferentes relaciones CA/GA.....	64
Figura 2.A2. Campos de velocidad del aire de combustión a través de los agujeros de la CCG2 para las diferentes relaciones CA/GA.....	65
Figura 3.1. Configuración experimental: 1) compresor recíprocante, 2) filtro y regulador de flujo, 3) rotámetro, 4) gasificador TLUD, 5) termopares tipo K, 6) sistema de adquisición de datos, 7) computador, 8) acondicionador de gas, 9) filtro de gas, 10) bomba de vacío, 11) cromatógrafo de gases.....	77
Figura 3.2. Espectro FTIR para WP, WCH, WP-BC y WCH-BC.....	91
Figura 3.3. Imágenes SEM a 1000 aumentos para a) WP, b) WCH, c) WP-BC y d) WCH-BC.....	94
Figura 3.4. Diagrama de Van Krevelen para WP, WCH, WP-BC y WCH-BC.	96
Figura 3.5. Contenido mineral de las cenizas de WP, WCH, WP-BC y WCH-BC.	96
Figura 3.6. Análisis termogravimétrico para WP, WCH, WP-BC y WCH-BC.	99
Figura 3.A1. Grado de conversión (α) utilizado para el proceso de devolatilización a las diferentes velocidades de calentamiento.....	105
Figura 3.A2. Líneas de regresión a diferentes valores de α utilizadas para el cálculo de la $E\alpha$	105
Figura 3.A3. Curvas $d\alpha/dT$ a las diferentes velocidades de calentamiento utilizadas para el cálculo de $A\alpha$	106
Figura 4.1. Biomasa cruda y biocarbones producidos. a) WP, b) WCH, c) WP-BC y d) WCH-BC.	120
Figura 4.2. Adsorción de MG en función del tiempo, para: a) WP-BC y b) WCH-BC. Condiciones de operación: $[MG]_0= 50$ mg/L; pH= 4 y 10; BC-C= 6 g/L; PSD= 150-300 μ m; tiempo= 60 min.	126
Figura 4.3. Imágenes SEM x1000 para a) WCH y b) WCH-BC.....	127
Figura 4.4. Espectros FTIR para WCH y WCH-BC.....	128
Figura 4.5. Diagrama de Pareto: significancia estadística de los factores estudiados sobre la capacidad de adsorción del colorante MG por parte del WCH-BC. Condiciones de operación: $[MG]_0= 50$ mg/L; BC-C= 6-12 g/L; pH de la solución= 4-10; PSD= 225-525 μ m; tiempo= 5 min.	131

Figura 4.6. Efectos principales relativos a la capacidad de adsorción del colorante MG por parte del WCH-BC. Condiciones de operación: $[MG]_0= 50$ mg/L; BC-C= 6-12 g/L; pH de la solución= 4-10; PSD= 225-525 μ m; tiempo= 5 min.....	131
Figura 4.7. Efecto de la interacción entre el pH de la solución y el PSD. Condiciones de operación: $[MG]_0= 50$ mg/L; BC-C= 6-12 g/L; pH de la solución= 4-10; PSD= 225-525 μ m; tiempo= 5 min.	134
Figura 4.8. Gráfico de probabilidad normal de los residuales que representan la capacidad de adsorción del colorante MG por parte del WCH-BC. Condiciones de operación: $[MG]_0= 50$ mg/L; BC-C= 6-12 g/L; pH de la solución= 4-10; PSD= 225-525 μ m; tiempo= 5 min.	135
Figura 4.9. Valores residuales frente a los valores predichos que representan la capacidad de adsorción del colorante MG por parte del WCH-BC. Condiciones de operación: $[MG]_0= 50$ mg/L; BC-C= 6-12 g/L; pH de la solución= 4-10; PSD= 225-525 μ m; tiempo= 5 min.	136
Figura 4.10. Superficie de respuesta representativa de la capacidad de adsorción del colorante MG por parte del WCH-BC. Condiciones de operación: $[MG]_0= 50$ mg/L; BC-C= 6-12 g/L; pH de la solución= 4-10; PSD= 225 μ m; tiempo= 5 min.....	136
Figura 4.11. Adsorción de MG por parte del WCH-BC en función del tiempo. Condiciones de operación: $[MG]_0= 50$ mg/L; pH= 10; BC-C= 9.8 g/L; PSD= 150-300 μ m; tiempo= 60 min.....	137

NOMENCLATURA

% wt	Porcentaje en peso	E_{α}	Energía o temperatura de activación, kJ/mol
3P	Tres piedras	ECD	Detección electroquímica
+1	Nivel alto	EDA	Enfermedad diarreica aguda
0	Nivel medio	EF_{CO}	Emisiones específicas de CO, g/MJ _d
-1	Nivel bajo	EF_{TSPM}	Emisiones específicas de material particulado suspendido total, mg/MJ _d
A_{α}	Factor pre-exponencial, 1/s	$E_{e,w,bms}$	Energía para evaporar el agua de la biomasa, J
AC	Contenido de cenizas, % wt	EPOC	Enfermedad pulmonar obstructiva crónica
A_m	Índice de aromaticidad	$E_{s,bms}$	Energía suministrada por la biomasa para hervir- evaporar el agua, J
ANOVA	Análisis de varianza	$E_{w,b}$	Energía agua ebullición, J
AP	Porcentaje de área de salida del CA, %	$E_{w,e}$	Energía agua evaporada, J
As	Arsénico	$E_{w,t}$	Energía total suministrada al agua, J
A_T	Área transversal del reactor, m ²	FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
BC	Biocarbón	FC	Carbono fijo, % wt
BC-C	Concentración de adsorbente, g/L	Fe	Hierro
BECO	Balance Energético Colombiano	F_r	Relación equivalente combustible/aire
BET	Método Brunauer-Emmett-Teller	FS	Factor de escala
BJH	Barrett, Joyner y Halenda	FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier
C_3H_8	Propano	FWO	Método Flynn-Wall-Ozawa
C	Carbono	GA	Aire de gasificación, L/min
CA	Aire de combustión, L/min	GEI	Gases de efecto invernadero
CaO	Óxido de calcio	GLP	Gas licuado de petróleo
CC	Charcoal	H_2SO_4	Ácido sulfúrico
CCD	Diseño de experimentos central compuesto	H	Hidrógeno
CCG	Cámara de combustión del gas de gasificación	H_0	Hipótesis nula
Cd	Cadmio	H_1	Hipótesis alternativa
CFD	Simulación fluidodinámica	He	Helio
CGE	Eficiencia de gas frío, %	h_{fg}	Calor latente de evaporación del agua, kJ/kg
CH ₄	Metano	Hg	Mercurio
CIC	Capacidad de intercambio catiónico, meq/100 g	HHV	Poder calorífico superior, kJ/kg
CMNUCC	Convenio Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático	HNO_3	Ácido nítrico
C_0	Concentración inicial de MG, mg/L	HS	Arranque en caliente
CO	Monóxido de carbono	HS.S1	Arranque en caliente etapa 1
CO ₂	Dióxido de carbono	HS.S2	Arranque en caliente etapa 2
$C_{p,water}$	Calor específico del agua, kJ/kg·K	IA	Índice alcalino
Cr	Cromo	IAQ	Calidad del aire interior
Cr(VI)	Cromo hexavalente	INS	Instituto Nacional de Salud
CR_{MG}	Capacidad de remoción de MG, %	IRA	Infecciones respiratorias agudas
CS	Arranque en frío	K_2O	Óxido de potasio
CS.S1	Arranque en frío etapa 1	KAS	Método Kissinger-Akahira-Sunose
CS.S2	Arranque en frío etapa 2	LHV	Poder calorífico inferior, kJ/kg
C_t	Concentración final de MG, mg/L	L_i	Longitud, m
Cu	Cobre	LR	Hilera inferior
CV	Volumen de control	m_0	Masa inicial del análisis termogravimétrico, mg
d	Diámetro, m	M	Media aritmética
DE	Desviación estándar	$m_{biochar}$	Masa final de biochar, g
DTG	Análisis termogravimétrico diferencial	\dot{m}_{bms}	Tasa de consumo de biomasa, kg/h·m ²

MICROGASIFICACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA COMO VÍA DE GENERACIÓN DE ENERGÍA TÉRMICA Y PRODUCCIÓN DE BIOCARBÓN PARA USOS ALTERNATIVOS

$m_{bms,c}$	Masa de biomasa consumida, g	PV	Volumen de poro, cm^3/g
$m_{bms,c,d}$	Masa de biomasa consumida seca, g	P_w	Potencia térmica asociada al agua ebullición, kW
$m_{bms,f}$	Masa final de combustible, g	R	Constante universal de los gases, J/K-mol
$m_{bms,i}$	Masa inicial de combustible, g	R^2	Coefficiente de correlación, %
m_c	Carbón residual, g	R^2_{adj}	coeficiente de correlación ajustado por los grados de libertad, %
MC	Contenido de humedad, % wt	R_a	Reactividad, 1/min
m_{ce}	Masa de la olla, g	$R_{b/a}$	Relación base/acido
m_{CO}	Masa de monóxido de carbono, g	Re	Número de Reynolds
m_f	Masa final, mg	RSM	Metodología de superficie de respuesta
m_{fried}	Pendiente de la gráfica $\ln(\beta_j \cdot d\alpha_i/dT_{\alpha i})$ vs. $1000/T_{\alpha i}$	S1	Etapa 1
m_{fwo}	Pendiente de la gráfica $\ln(\beta_j)$ vs. $1000/T_{\alpha i}$	S2	Etapa 2
MG	Verde de malaquita	S	Azufre
m_i	Masa inicial, mg	SEM	Microscopía electrónica de barrido
MinAgricultura	Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural	SFC	Consumo específico de combustible
MinAmbiente	Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible	SFCT	Consumo específico de energía por unidad de tiempo, kJ/L·min
m_{kas}	Pendiente de la gráfica $\ln(\beta_j/T_{\alpha i}^2)$ vs. $1000/T_{\alpha i}$	SFEC	Consumo específico de energía, kJ/L
MP	Material particulado	SO_x	Óxidos de azufre
m_t	Masa de muestra en un instante de tiempo t, mg	$T_{\alpha i}$	Temperatura de conversión a un determinado α_i , K
m_{TSPM}	Masa de material particulado suspendido total, mg	t	Tiempo, s
$m_{w,b}$	Masa de agua ebullición, g	T_{base}	Temperatura base, °C
$m_{w,e}$	Masa de agua evaporada, g	TCD	Detector de conductividad térmica
$m_{w,f}$	Masa final de agua, g	$T_{d,bms}$	Temperatura de secado de la biomasa, °C
$m_{w,i}$	Masa inicial de agua, g	TG	Análisis termogravimétrico
N	Nitrógeno	T_m	Temperatura máximo de la curva $d\alpha/dT$ vs T, K
Na_2O	Óxido de sodio	T_{max}	Temperatura máxima del proceso, °C
NaOH	Hidróxido de sodio	TR	Hilera superior
n.d	No detectado	t_{s1}	Tiempo de duración de la etapa 1, s
NDF	Fibra detergente neutral	t_{s2}	Tiempo de duración de la etapa 2, s
NDIR	Infrarrojo no dispersivo	t_{test}	Tiempo de duración de la prueba completa, s
NH_3	Amoníaco	$T_{w,f}$	Temperatura final de agua, °C
NO_x	Óxidos de nitrógeno	$T_{w,i}$	Temperatura inicial de agua, °C
NTC	Norma técnica colombiana	TLUD	<i>Top-lit updraft cookstoves</i> - gasificación de lecho fijo invertido
O	Oxígeno	TSPM	Material particulado suspendido total
OFAT	Metodología de un-factor-a-la-vez	UPME	Unidad de Planificación Minero Energética
OH	Grupo hidroxilo	USD	Dólar estadounidense
OMS	Organización Mundial de la Salud	V_b	Velocidad de quemado de la biomasa, mm/min
PAHs	Hydrocarburos aromáticos policíclicos	\dot{V}_{duct}	Volumen total de gases que fluye a través del ducto de dilución, m^3/s
Pb	Plomo	VM	Material volátil, % wt
PF	Factor de empaquetamiento	\dot{V}_{pg}	Flujo volumétrico del gas de gasificación, Nm^3/h
PIB	Producto interno bruto	$\dot{V}_{vacuum\ pump}$	Flujo volumétrico de la bomba de vacío, m^3/s
P_{pg}	Potencia del gas de gasificación, kW	WBT	Protocolo de ebullición de agua
PROURE	Uso Racional y Eficiente de Energía y Fuentes No Convencionales	WCH	Astillas de madera
PSD	Distribución del tamaño de partícula, μm	WCH-BC	Biocarbón de astillas

MICROGASIFICACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA COMO VÍA DE GENERACIÓN DE ENERGÍA TÉRMICA Y PRODUCCIÓN DE BIOCARBÓN PARA USOS ALTERNATIVOS

WMO	Organización Meteorológica Mundial	α	Fracción de masa pirolizada
WP	Pellets de madera	β_j	Velocidades de calentamiento, °C/min
WP-BC	Biocarbón de pellets	ε_{ij}	Error o componente aleatorio
XRF	Fluorescencia de rayos X	η	Eficiencia térmica, %
Y_{biochar}	Rendimiento másico del biochar, %	η_{CCG}	Eficiencia energética de la cámara de combustión, %
y_i	Variable respuesta	μ	Media global
Y_{pg}	Rendimiento de producción de gas de gasificación, $\text{Nm}^3_{\text{pg}}/\text{kg}_{\text{bms}}$	ρ	Densidad aparente, kg/m^3
Zn	Zinc	τ_i	Efecto del i-ésimo tratamiento
\emptyset	Diámetro de poro, Å	φ	Esfericidad de las partículas

CAPÍTULO 1

GENERALIDADES

1.1. INTRODUCCIÓN

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS), cerca del 40% de la población mundial cocina y calienta sus hogares con sistemas abiertos usando biomasa o carbón [1], debido a la disponibilidad y bajo costo de este tipo de combustibles [2]. En las comunidades vulnerables de países en desarrollo es donde predominan las estufas con baja eficiencia, impactando negativamente el medio ambiente, la calidad de vida y la salud de niños, mujeres y adultos mayores, quienes suelen permanecer más tiempo en los hogares y, consecuentemente, en contacto con los productos de combustión de las estufas [3]. La calidad del aire interior (IAQ, por sus siglas en inglés) representa un factor de riesgo para la salud de las personas [4]; según la OMS, a nivel global cada año mueren más de 4 millones de personas prematuramente por enfermedades atribuibles a la contaminación del aire al interior de los hogares como consecuencia del uso de combustibles sólidos para cocinar en sistemas tradicionales e ineficientes [5].

En Colombia, entre el 15% y el 20% de la población depende de la leña como principal combustible para cocinar. Es decir, ~1.6 millones de hogares diariamente enfrentan la necesidad de obtener leña para cocer sus alimentos [6]. Las actividades de cocción por lo general se realizan en fogones tradicional tipo tres piedras (3P) [7], los cuales presentan bajas eficiencias energéticas (entre 5% y 13%), mayor consumo de combustible, así como mayores emisiones contaminantes [8]. En Colombia, patologías como la enfermedad isquémica del corazón, el accidente cerebrovascular, las infecciones respiratorias agudas, la enfermedad pulmonar obstructiva crónica (EPOC) y las cataratas son atribuidas a la mala calidad del aire. En 2015, el total de muertes en el país por causa de la carga ambiental fue de ~13700, de las cuales, ~2280 fueron causadas por la contaminación del aire interior [9], y estuvieron relacionados con la enfermedad isquémica del corazón y la EPOC [10], ambas enfermedades podrían ser causadas por la exposición a emisiones producidas por estufas tradicionales de cocción a biomasa. Los costos económicos para el país atribuibles a estos factores de riesgo ambiental ascienden (en millones US\$) a: US\$ 83.3 para la enfermedad isquémica del corazón, US\$ 32.7 para la enfermedad cerebrovascular, US\$ 22.0 para la infección respiratoria aguda baja, US\$ 7.0 para el cáncer de pulmón y US\$ 5.8 para la EPOC [10].

Entre las alternativas de solución evaluadas por Colombia para mitigar la mala IAQ, se ha considerado la sustitución de leña en regiones rurales por gas licuado de petróleo (GLP); sin embargo, no ha sido posible su aplicación debido a la extensión del territorio y a la dificultad de acceso a regiones aisladas [11]. Adicionalmente, los costos por subsidios gubernamentales para la sustitución de leña por GLP y/o energía eléctrica ascenderían a ~4170 millones US\$ (~1.2% del PIB de Colombia para 2019), en un programa proyectado hasta el 2050 [12]. Por tanto, la biomasa continuará siendo el principal recurso energético en las zonas aisladas [13]. En consecuencia, es necesario plantear otras alternativas encaminadas a un mejor uso de la biomasa. Una de ellas es el desarrollo de estufas eficientes, con menor consumo de leña y menores emisiones contaminantes (monóxido de carbono -CO- y material particulado -MP-).

El Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (MinAmbiente), ha creado el Programa Nacional de Estufas Eficientes para Cocción con Leña, con el que se busca implementar un millón de estufas eficientes en Colombia para el 2030 [14]. Este programa exige diseños de estufas de cocción avanzadas que usen la biomasa como combustible bajo criterios de sostenibilidad ambiental, económica y social, es decir, con mayor eficiencia, y con ello menor consumo de combustible y bajas emisiones [15]. Sin embargo, las eficiencias de las estufas mejoradas que han sido instaladas se encuentran en un rango comprendido entre el 10% y el 18% [7], [16]. Por tal razón, se han definido especificaciones mínimas de desempeño para los sistemas de cocción a biomasa (norma NTC 6358 del 2019), estableciendo parámetros y métodos de ensayo para evaluar la seguridad, eficiencia y emisiones de las estufas a biomasa [17].

En este mismo sentido, buscando aportar a la eficiencia de la estufa como sistema de generación de energía térmica descentralizada y otros coproductos, este trabajo de investigación evalúa el material resultante (biocarbón -BC-) después de realizar las labores de cocción, como combustible en procesos termoquímicos [18] y como adsorbente en aguas contaminadas [19]. En virtud a que el BC producido mediante la gasificación de biomasa es un material heterogéneo, con propiedades que dependen de la tecnología de gasificación, las condiciones de operación en el proceso y la materia prima [20]. Por lo tanto, las relaciones entre las propiedades del BC y sus efectos en algunas aplicaciones aún no están completamente determinadas. Aunque se encuentran muchos trabajos referentes a las propiedades del biocarbón y las condiciones de producción, en el momento no se ha establecido una relación generalizada entre ellas. Por lo tanto, es de gran interés determinar la relación entre las condiciones de producción y las propiedades del biocarbón obtenido para una determinada aplicación [21].

En definitiva, la actual etapa de transición energética basada en el suministro de energía asequible y no contaminante, incluyendo la población vulnerable en zonas aisladas, requiere de combustibles “limpios” y/o electricidad producida mediante fuentes renovables [22], así como de estufas de cocción avanzadas con un desempeño adecuado para los usuarios, con el fin de mitigar impactos técnicos, sociales y ambientales asociados al uso de la biomasa como combustible para cocción [23], con la posibilidad de utilizar el biocarbón resultante del proceso de gasificación en diferentes aplicaciones.

En este trabajo de investigación se abordó el proceso de microgasificación en una estufa de cocción a biomasa tipo TLUD. El objetivo fue evaluar su desempeño energético y las emisiones contaminantes (CO y material particulado suspendido total -TSPM-), en función de diferentes parámetros controlables en la estufa, tales como el tipo de combustible (astillas y pellets de madera), la relación aire combustión/aire gasificación (CA/GA) y el diseño de la estufa mediante la modificación del diseño de la cámara de combustión. Adicionalmente, se caracterizaron los productos del proceso de gasificación: gas de gasificación (syngas) y biocarbón. El subproducto sólido (biocarbón) se caracterizó fisicoquímicamente para determinar sus propiedades como coproducto de la gasificación, con base en lo cual se establecerá su potencial aplicación en procesos termoquímicos (por ejemplo, como combustible) o como adsorbente de compuestos tóxicos en el agua, tales como el colorante verde de malaquita.

1.2. OBJETIVOS

Según la literatura revisada en el desarrollo de este trabajo de investigación, es posible afirmar que no se encuentran investigaciones que traten de forma integral las estufas de cocción tipo TLUD basadas en gasificación desde a) la evaluación energética y emisiones de una estufa tipo TLUD en función de variables controlables del proceso (diseño de la cámara de combustión, tipo de combustible y relación aire de combustión/aire de gasificación); b) el análisis termodinámico del proceso de gasificación de la biomasa en la estufa TLUD, ya que es el proceso central de la cocción a biomasa; y c) la caracterización del biocarbón (coproducto del proceso de gasificación) para usos alternativos. Por lo tanto, en esta tesis se proponen los siguientes objetivos.

1.2.1. Objetivo general

Caracterizar el proceso de microgasificación de biomasa como vía de generación de energía térmica y producción de biocarbón para usos alternativos.

1.2.2. Objetivos específicos

- Evaluar el desempeño energético (eficiencia y consumo específico de combustible) y ambiental (emisiones específicas de CO y MP) de una estufa de cocción a biomasa basada en microgasificación.
- Caracterizar el biocarbón derivado de la gasificación de biomasa lignocelulósica como biocombustible sólido.
- Evaluar el biocarbón derivado de la gasificación de biomasa lignocelulósica como adsorbente en el tratamiento de aguas contaminadas.

1.3. CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de investigación se realizó un estudio conjunto de una estufa de gasificación TLUD y el BC coproducto del proceso de gasificación. La evaluación de la estufa de gasificación se efectuó mediante el estudio del desempeño energético y las emisiones contaminantes bajo un protocolo internacional WBT 4.2.3 modificado, además de la caracterización termodinámica del proceso de gasificación, y las condiciones de mezclado en la cámara de combustión. Por otro lado, la evaluación de los BCs se realizó mediante el estudio de este material carbonoso como biocombustible para procesos termoquímicos, y como adsorbente en medios acuosos del contaminante verde de malaquita (MG). Los mejores resultados en el rendimiento energético para la estufa de gasificación fueron obtenidos con biomasa de pellets (WP), con valores de 25.21%, 82.32 g/L y 172.71 kJ/L · min para la η , el SFEC y el SFCT, equivalentes a una η 5% mayor, un SFEC 7% menor y un SFCT 21% menor, en comparación con la biomasa de astillas (WCH). Según el análisis realizado del proceso termodinámico de gasificación, los mayores valores en la densidad aparente, factor de empaquetamiento y poder calorífico para los WP, le permitieron a este biocombustible alcanzar mayores temperaturas en el lecho de gasificación y una menor tasa de consumo de biomasa, favoreciendo de forma global la composición y poder calorífico del gas de gasificación, la eficiencia de gasificación, la cantidad de energía entregada al agua y el rendimiento del BC. En consecuencia, es conveniente impulsar el uso de biomasa densificada como combustible en estufas de cocción basadas en gasificación.

En cuanto a emisiones contaminantes, el factor de emisión de CO fue similar para las biombras de WP y WCH (2.78 g/MJ_a para WP y 2.75 g/MJ_a para WCH), por tratarse de la misma especie forestal. Se evidenció un efecto importante de la cámara de combustión de gasificación (CCG) sobre las emisiones contaminantes, puesto que se alcanzó una menor cantidad de emisiones tanto de CO como

de TSPM para la CCG1, debido a una mayor turbulencia en la zona de combustión, lo que permitió un mejor mezclado entre el gas de gasificación y el aire de combustión. No se encontró un efecto significativo sobre el desempeño energético y emisiones contaminantes con la variación de la relación aire de combustión-aire de gasificación (CA-GA), evidenciando que la estufa de gasificación en cuanto a relaciones de aire está trabajando en la zona óptima.

Las mejores condiciones alcanzadas durante el proceso de gasificación para los WP también permitieron obtener un BC con mejores propiedades como combustible. El poder calorífico alcanzado por el biocarbón de pellets (WP-BC) fue de 29.25 MJ/kg, mientras que el poder calorífico alcanzado por el biocarbón de astillas (WCH-BC) fue de 28.36 MJ/kg. No obstante, las demás propiedades analizadas para clasificar un material como un combustible adecuado, permitieron concluir que ambos BC (WP-BC y WCH-BC) pueden ser utilizados para la generación de energía, puesto que poseen una adecuada área superficial BET, el contenido de cenizas es inferior al 3%, y cuentan con una reactividad baja, lo que permite prever un menor consumo de combustible en procesos termoquímicos para generación de energía.

Por otro lado, el WCH-BC fue más adecuado que el WP-BC para ser utilizado como adsorbente de MG, debido a una mayor cantidad de sitios activos como consecuencia de una menor densidad aparente. Lo que repercutió en un menor tiempo de equilibrio de adsorción. También se pudo determinar que las condiciones óptimas para realizar la remoción de MG se presentan a un pH de la solución de 10, una distribución de tamaño de partícula de BC entre 150-300 μm y una concentración de BC de 9.8 g/L, las cuales permitieron alcanzar una remoción del MG superior al 99%.

En este trabajo de investigación se evidenció la viabilidad energética y ambiental de la biomasa forestal (pino patula) para realizar actividades de cocción en estufas de gasificación, y para la obtención de coproductos de forma sostenible, puesto que en comparación con las estufas tipo 3P se alcanzó una mayor eficiencia térmica, un menor consumo de combustible y menores emisiones de CO y TSPM. Además, los resultados obtenidos en cuanto a rendimiento energético y ambiental son comparables con los datos reportados en la literatura. Se considera pertinente el uso de biomasa densificada para realizar labores de cocción en estufas de gasificación, y para la obtención de BCs con miras a ser utilizados como biocombustible en procesos termoquímicos de generación de energía. Mientras que para la obtención de BCs para uso como adsorbentes de colorantes en medios acuosos, es pertinente utilizar como materia prima biomasa de menor densidad aparente como lo es el caso de las astillas de madera.

1.4. TRABAJOS FUTUROS

Se proponen los siguientes trabajos para posteriores investigación:

- Estudiar el efecto generado por la variación del aire de gasificación y la modificación de la distancia entre la olla de cocción y la cámara de combustión, sobre el desempeño energético y ambiental de la estufa.
- Caracterizar la composición química y morfológica del material particulado emitido por la estufa de gasificación, para determinar posibles efectos nocivos sobre la salud de las personas.
- Evaluar el WP-BC y el WCH-BC obtenido en este trabajo de investigación en mezclas BC-biomasa (10% BC – 90% biomasa, 20% BC – 80% biomasa, entre otras) como biocombustible. Determinar el efecto de las mezclas sobre el desempeño termodinámico del proceso de gasificación y sobre el desempeño energético y ambiental de la estufa.
- Caracterizar el biocarbón coproducto de la gasificación de mezclas BC-biomasa en aplicaciones como: enmendador de suelos, adsorbente en medios acuosos, combustible para procesos termoquímicos, entre otras.

1.5. PUBLICACIONES Y PRODUCTOS DERIVADOS DE LA INVESTIGACIÓN

Con el desarrollo de la presente tesis de maestría se obtuvieron los siguientes productos académicos:

1.5.1. Artículos científicos

- **Título:** Effect of main solid biomass commodities of patula pine on biochar properties produced under gasification conditions.
Revista: Industrial Crops & Products.
Estado de la publicación: Publicado en febrero de 2021.
Artículo derivado del capítulo 3 del presente trabajo.
- **Título:** Adsorption capacity of the biochar obtained from *Pinus patula* wood micro-gasification for the treatment of polluted water containing malachite green dye.
Revista: Journal of King Saud University - Engineering Sciences.
Estado de la publicación: Publicado en agosto de 2021.
Artículo derivado del capítulo 4 del presente trabajo.
- **Título:** Parametric analysis of a gasification-based cookstove as a function of biomass density, gasification behavior, airflows ratio, and design.
Revista: Development Engineering.
Estado de la publicación: Sometido para publicación (estado: en revisión).
Artículo derivado del capítulo 2 del presente trabajo.

- **Título:** Analysis of biochars produced from the gasification of *Pinus patula* pellets and chips as soil amendments.
Revista: Maderas – Ciencia y Tecnología.
Estado de la publicación: Sometido para publicación (estado: en revisión).

1.5.2. Congresos

- **Título:** Wood chips or pellets to co-produce syngas and biochar from fixed bed gasification.
Congreso: Symposium on Thermal and Catalytic Sciences for Biofuels and Biobased Products.
Fecha: Presentado en octubre de 2020 en modalidad virtual.
- **Título:** Recuperación del biocarbón de la gasificación de biomasa forestal como biocombustible sólido.
Congreso: Primer Congreso Internacional Objetivos de Desarrollo Sostenible: Esfuerzos en América Latina y el Caribe.
Fecha: Presentado en noviembre de 2020 en modalidad virtual.
- **Título:** Bioenergía sostenible para cocción en zonas aisladas de Colombia.
Congreso: X Congreso Internacional de Energía Mecánica, Mecatrónica y Automoción.
Fecha: Presentado en mayo de 2021 en modalidad virtual.

1.5.3. Capítulos de libro

- **Título del libro:** Prácticas y herramientas para la sostenibilidad como aporte a las ciencias ambientales y agrícolas
Título del capítulo: Biocarbón derivado de pellets de *Pinus patula* para la enmienda de suelos degradados.
Editorial: Sello Editorial (Publicar-T). Tecnológico de Antioquia - Institución Universitaria.
Estado de la publicación: En proceso de publicación por parte de la editorial.
- **Título del libro:** Contribución al desarrollo de estufas avanzadas de cocción a biomasa.
Título del capítulo: Capítulo 3. Repetibilidad en estufa de cocción a biomasa basada en gasificación.
Título del capítulo: Capítulo 4. Estufa de cocción a biomasa basada en gasificación: análisis energético y ambiental.
Editorial: Editorial Universidad de Antioquia®
Estado de la publicación: En proceso de evaluación editorial.

1.6. REFERENCIAS

- [1] F. Lombardi, F. Riva, G. Bonamini, and J. Barbieri, “Biomass and bioenergy laboratory protocols for testing of improved cooking stoves (ICSs): A review of state-of-the-art and further developments,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 98, pp. 321–335, 2017.
- [2] J. Fernando, R. Quirama, A. León, and T. Vergara, “Consumo de leña en fogones tradicionales en familias campesinas del oriente antioqueño,” vol. 9, no. 1, pp. 99–114, 2014.
- [3] Manoj Kumar, Sachin Kumar, and S. K. Tyagi, “Design, development and technological advancement in the biomass cookstoves: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 26, pp. 265–285, 2013.
- [4] J. D. Stanaway, A. Afshin, and E. Gakidou, “Global, regional, and national comparative risk assessment of 84 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks for 195 countries and territories, 1990–2017: A systematic analysis for the Global Burden of Disease Stu,” *Lancet*, pp. 1923–1994, 2018.
- [5] F. Lambe and C. Ochieng, “Improved cookstoves in Central America: health impacts and uptake,” 2015.
- [6] DANE, “Encuesta nacional de calidad de vida (ECV) 2018,” 2019. [Online]. Available: <https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/salud/calidad-de-vida-ecv/encuesta-nacional-de-calidad-de-vida-ecv-2018>. [Accessed: 30-Sep-2019].
- [7] J. Pérez Bayer, D. Graciano Bustamante, and J. Gómez Betancur, “Caracterización energética y emisiones de una estufa de cocción ecoeficiente con biomasa a diferentes altitudes,” *Ing. Mecánica*, vol. 16, no. 3, pp. 227–237, 2013.
- [8] J. Jetter *et al.*, “Pollutant emissions and energy Efficiency under controlled conditions for household biomass cookstoves and implications for metrics useful in setting international test standards,” 2012.
- [9] Departamento Nacional ed Planeación (DNP), “Los costos en la salud asociados a la degradación ambiental en Colombia ascienden a \$20,7 billones,” 2017. [Online]. Available: [https://www.dnp.gov.co/Paginas/Los-costos-en-la-salud-asociados-a-la-degradación-ambiental-en-Colombia-ascienden-a-\\$20,7-billones-.aspx#:~:text=También comentó Gaviria Muñoz que,38%25 del PIB del 2015.](https://www.dnp.gov.co/Paginas/Los-costos-en-la-salud-asociados-a-la-degradación-ambiental-en-Colombia-ascienden-a-$20,7-billones-.aspx#:~:text=También comentó Gaviria Muñoz que,38%25 del PIB del 2015.) [Accessed: 28-Jul-2021].
- [10] Instituto Nacional de Salud, “Carga de enfermedad ambiental en Colombia,” 2019. [Online]. Available: https://www.ins.gov.co/Direcciones/ONS/Informes/10_Carga_de_enfermedad_ambiental_en_Colombia.pdf. [Accessed: 30-Sep-2019].
- [11] Ministerio de Minas y Energías, “Programa de uso racional y eficiente de energía y fuentes no convencionales – PROURE. República de Colombia,” Bogotá, D.C. Colombia, 2010.
- [12] Consorcio estrategia rural sostenible, Unidad de planeacion minero energetica UPME, and Ministerio de Minas y Energías, “Realizar un estudio que permita formular un programa actualizado de sustitución progresiva de leña como energético en el sector residencial en Colombia,” Bogotá, D.C. Colombia, 2019.
- [13] E. Sánchez-Triana, K. Ahmed, and A. Yewande, *Prioridades ambientales para la reducción de la pobreza en Colombia: Un análisis ambiental del país para Colombia*. Banco Mundial, 2007.

- [14] Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, “Lineamientos para un programa nacional de estufas eficientes para cocción con leña. República de Colombia,” 2015.
- [15] J. K. Gitau, C. Sundberg, R. Mendum, J. Mutune, and M. Njenga, “Use of biochar-producing gasifier cookstove improves energy use efficiency and indoor air quality in rural households,” *Energies*, vol. 12, no. 22, 2019.
- [16] Fundación Natura, “Estufas eficientes de leña como contribución a la calidad de vida, al uso eficiente de la energía y la reducción de emisiones de GEI en áreas rurales de Antioquia y Santander, Colombia: Documento de sistematización y Suplemento técnico.” Bogotá, D.C. Colombia, p. 130, 2015.
- [17] MinAmbiente, “Informe de Gestión Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible 2019,” Bogotá, D.C. Colombia, 2019.
- [18] M. Galhetas, H. Lopes, M. Freire, P. Abelha, F. Pinto, and I. Gulyurtlu, “Characterization, leachability and valorization through combustion of residual chars from gasification of coals with pine,” *Waste Manag.*, vol. 32, no. 4, pp. 769–779, 2012.
- [19] D. Mohan, A. Sarswat, Y. S. Ok, and C. U. Pittman, “Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review,” *Bioresour. Technol.*, vol. 160, no. February 2014, pp. 191–202, 2014.
- [20] K. Qian *et al.*, “Effects of biomass feedstocks and gasification conditions on the physiochemical properties of char,” *Energies*, vol. 6, no. 8, pp. 3972–3986, 2013.
- [21] K. Qian, A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, and R. Huhnke, “Recent advances in utilization of biochar,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 42, pp. 1055–1064, 2015.
- [22] J. M. Aberilla, A. Gallego-Schmid, L. Stamford, and A. Azapagic, “Environmental sustainability of cooking fuels in remote communities: Life cycle and local impacts,” *Sci. Total Environ.*, vol. 713, p. 136445, 2020.
- [23] E. Hurtado Pérez, O. Mulumba Ilunga, D. Alfonso Solar, M. C. Moros Gómez, and P. Bastida-Molina, “Sustainable Cooking Based on a 3 kW Air-Forced Multifuel Gasification Stove Using Alternative Fuels Obtained from Agricultural Wastes,” *Sustainability*, vol. 12, no. 18, 2020.

CAPÍTULO 2

ANÁLISIS PARAMÉTRICO DE UNA ESTUFA DE COCCIÓN BASADA EN GASIFICACIÓN DE BIOMASA EN FUNCIÓN DE LA DENSIDAD, EL DESEMPEÑO DE LA GASIFICACIÓN, LAS RELACIONES DE FLUJO DE AIRE Y EL DISEÑO DE LA ESTUFA

Resumen

El objetivo de este trabajo consiste en evaluar el desempeño energético y las emisiones (monóxido de carbono -CO- y material particulado suspendido total –TSPM, por sus siglas en inglés-) de una estufa de cocción basada en gasificación de biomasa siguiendo el protocolo WBT 4.2.3 modificado. Los parámetros controlables analizados en el proceso fueron la densidad aparente de la biomasa (pellets y astillas –WP y WCH, respectivamente-), y la relación aire-combustión/aire-gasificación ($CA/GA=2.8, 3.0$ y 3.2); también, se analizó un parámetro de diseño de la estufa mediante dos cámaras de combustión (CCG1 y CCG2). Con el fin de analizar la relación entre los procesos de gasificación y de combustión del gas, y el rendimiento energético y las emisiones de la estufa de cocción, la estufa se caracterizó de modo detallado considerando tres volúmenes de control: la estufa completa (CV_1), la cámara de combustión (CV_2) y el proceso de gasificación (CV_3). La estufa de cocción alcanzó una eficiencia térmica promedio WBT del 25.2% para los WP y de 24.1% para las WCH. El mejor desempeño de la estufa se alcanzó usando WP, lo cual se atribuye a su mayor densidad aparente, y a que durante su proceso de gasificación se alcanzó una producción de biocarbón 12% mayor, y un menor consumo de biomasa (16%) con respecto a las WCH. Las emisiones específicas de CO fueron de 2.78 g/MJ_d para los WP y 2.75 g/MJ_d para las WCH. En promedio, la estufa emitió TSPM entre 74.11 mg/MJ_d y 122.70 mg/MJ_d. Las bajas emisiones de la estufa de cocción se atribuyen a un suficiente flujo de aire de combustión (CA, por sus siglas en inglés) y al diseño de las CCGs, los cuales favorecieron el mezclado entre el gas de gasificación y el CA, promoviendo la oxidación del CO y de compuestos precursores de la formación del material particulado (MP).

2.1. INTRODUCCIÓN

El acceso a tecnologías y combustibles limpios para cocción es crucial para alcanzar los objetivos de desarrollo sostenible (ODS- 7), con miras a mejorar la salud y disminuir los impactos ambientales, brindando posibilidades de energía asequible y no contaminante. La población vulnerable de las zonas aisladas es afectada por el uso de biomasa en sistemas térmicos tradicionales e ineficientes [1]. Actualmente, alrededor de ~2300 millones de personas dependen de la biomasa como combustible para cocción de alimentos y calefacción de sus hogares [2]. El uso de la biomasa en sistemas tradicionales a fuego abierto con baja eficiencia, entorno al 10%, afecta de modo adverso la calidad del aire al interior de los hogares, derivando en problemas de salud en las personas por la exposición al monóxido de carbono (CO) y material particulado (MP) [2].

Como una alternativa para mitigar esta problemática y para darle un mejor uso a la biomasa, a nivel global se explora e impulsa el desarrollo e implementación de estufas de cocción a biomasa avanzadas, las cuales se basan en la gasificación, seguida de la combustión del gas producido. La adaptación del proceso de gasificación a pequeña escala ($< 20 \text{ kW}_{\text{th}}$) a estufas de cocción a biomasa, cuya eficiencia puede ser $\geq 30\%$, es una aplicación útil de fuentes de energía renovable al contexto cotidiano [3]. El producto principal de las estufas de cocción basadas en gasificación o *top-lit updraft* (TLUD) es el gas combustible [4], cuyo proceso termoquímico se desarrolla de manera similar a los reactores *downdraft* [5]. Este proceso de conversión sólido-gas puede ser caracterizado termodinámicamente por medio de parámetros como: la velocidad del frente de llama, relación equivalente biomasa/aire, temperatura del proceso, composición y poder calorífico del gas y la eficiencia de gasificación, entre otros [6]. Por lo general las estufas TLUD de tiro forzado usan ventiladores para suministrar el aire de gasificación de la biomasa (aire primario), y el aire de combustión del gas (aire secundario). El objetivo es generar un proceso de combustión de dos etapas, reduciendo la cantidad de contaminantes emitidos al ambiente, a causa de una combustión más eficiente con respecto a las estufas de cocción tipo 3P [7]–[9].

Para evaluar el desempeño de las estufas de cocción, existen diferentes protocolos internacionales de caracterización, los cuales permiten la comparación entre diferentes diseños de estufas bajo diferentes condiciones de operación [10]–[13]. Mediante el protocolo de ebullición de agua (WBT) se determina la eficiencia energética, el consumo de combustible y las emisiones contaminantes específicas (CO y MP), en términos de parámetros operativos en el laboratorio [14]. La eficiencia de las estufas basadas en gasificación varía con el diseño, modo de suministro de aire y las condiciones de operación, entre otros [15]. Considerando la diferencia entre tiro natural y tiro forzado para las estufas tipo TLUD,

Suresh *et al.* [16] reportaron eficiencias entre 16-27% y 30-35% para una estufa de tiro natural y una de tiro forzado, respectivamente. Algunos diseños de estufas tipo TLUD han alcanzado eficiencias WBT entre 30% y 38% [17], incluso se han reportado eficiencias en torno al 42%, emisiones de CO de ~ 0.6 g/MJ_d y de MP de ~ 48 mg/MJ_d (estufas *Tier 4*) [18].

Por su parte, Sonarkar y Chaurasia [12] evaluaron la cáscara de coco, astillas y pellets de madera como combustible en estufas de tiro natural y de tiro forzado. La estufa de tiro forzado, operando con WP, alcanzó la mayor eficiencia ($\sim 43\%$) [12]. Tryner *et al.* [19] encontraron que el contenido de H₂ en el gas de gasificación aumentó en un 103% al utilizar pellets con respecto a astillas. Esto se atribuye a mayores temperaturas y un tiempo de residencia más prolongado durante la gasificación de los WP, lo cual favoreció una mayor conversión de alquitranes en gases livianos. Resultados similares fueron reportados por Hanping *et al.* [20], quienes destacaron que a mayor temperatura de gasificación (800 °C), el contenido energético del gas aumentaba. Con respecto al contenido de humedad de la biomasa, Bhattacharya *et al.* [21] reportaron una reducción del $\sim 43\%$ en la eficiencia de una estufa con el aumento del contenido de humedad de 10% a 25%. Por otro lado, Van Zyl *et al.* [22] encontraron que los factores de emisión de CO y MP_{2.5} aumentaron en un 84% y 149%, respectivamente, al aumentar la humedad de la biomasa de 5% a 25%. Sin embargo, una tendencia opuesta fue reportada por Huangfu *et al.* [23], ya que las emisiones de CO disminuyeron en $\sim 39\%$ con el aumento del contenido de humedad del combustible.

Algunas estufas mejoradas a biomasa tienen el potencial de operar en niveles *Tier 3* ó *4*, siendo comparables en cuanto a emisiones contaminantes con estufas que utilizan combustibles gaseosos o líquidos [24]. Las emisiones de CO de las estufas TLUD disminuyen con respecto a otros diseños de estufas y a las estufas tipo 3P, debido a la reacción de oxidación con el aire secundario [25]. La combustión del gas de gasificación producido en una estufa TLUD debe ser en condiciones cercanas a la estequiométrica, buscando aumentar la eficiencia y disminuir las emisiones contaminantes [26]. Mehta y Richards [27] encontraron que las relaciones aire secundario/aire primario superiores a 4.0 no tienen un efecto significativo sobre las emisiones de CO; mientras que si el flujo de aire primario aumenta de 24 L/min a 33 L/min, las emisiones de CO disminuyen en $\sim 50\%$, con una relación aire secundario/aire primario de 2.0.

Las emisiones de MP_{2.5} de las estufas basadas en gasificación disminuyen en un 90% con respecto a las estufas tipo 3P [15], [28]. Las estufas que operan a mayores temperaturas, como las estufas con diseños compactos, emiten menor cantidad de MP [29], [30]. Sin embargo, el rango de emisiones de MP de las estufas mejoradas es amplio, por ejemplo, las estufas de tiro natural emiten 472.6 mg/L,

mientras que las de tiro forzado alcanzan 5.4 mg/L [31]. Suresh *et al.* [16] encontraron reducciones entre 21% y 57% de las emisiones de MP_{2.5} para las estufas TLUD de tiro forzado frente a las estufas tradicionales. Arora *et al.* [32] también reportaron una disminución entre 39% y 47% en las emisiones de MP al utilizar una estufa de tiro forzado en comparación con una estufa tipo 3P. Carter *et al.* [8] reportaron que las emisiones de MP_{2.5} variaron entre 120 - 430 mg/MJ_d para cuatro estufas de cocción chinas. Gupta *et al.* [33] reportaron emisiones de MP_{2.5} entre 83 y 290 mg/MJ_d para una estufa de tiro natural. Kshirsagar y Kalamkar [34] desarrollaron una estufa de tiro híbrido (aire primario suministrado por tiro natural y aire secundario suministrado por tiro forzado) y aislada térmicamente con fibra cerámica, alcanzando emisiones de MP_{2.5} de 34.67 mg/MJ_d. Incluso se destaca que las estufas basadas en gasificación pueden disminuir las emisiones de MP entorno a un 50% en comparación con estufas de generaciones anteriores como las tipo cohete (Rocket) [35]. Otros trabajos han evaluado el material particulado suspendido total (TSPM) [11], [36], [37], el cual corresponde al MP en todo el espectro de tamaños de partícula emitidos por la estufa de gasificación. Kaur-Sidhu *et al.* [38] reportaron emisiones de TSPM entre 0.86 – 1.67 mg/m³ en estufas de cocción mejoradas operando con tres tipos de biomosas diferentes, en comparación con 0.31 mg/m³ para el GLP y 0.57 mg/m³ para el queroseno.

En este capítulo, se estudia el desempeño de una estufa de cocción basada en gasificación (tipo TLUD), en función de: a) parámetros controlables de proceso (densidad aparente de la biomasa y relación de aire-combustión/aire-gasificación), b) condiciones de gasificación de dos tipos de biomosas (astillas y pellets), y c) parámetros de diseño de la estufa mediante cámaras de combustión diferentes. Adicionalmente, se caracteriza el proceso de gasificación de biomasa en lecho fijo, cuyo proceso de conversión termoquímico sólido-gas es una de las etapas centrales de la estufa de cocción TLUD, y su estudio en este tipo de estufas es escaso [19]. Según la literatura consultada, estos parámetros no han sido estudiados de forma conjunta, lo cual supone una contribución al desarrollo de estufas avanzadas en general, que incluso puedan superar la eficiencia mínima de 20% establecida por la norma colombiana NTC 6358 para estufas de cocción [39].

2.2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo, se estudia el efecto de tres parámetros controlables sobre el desempeño energético y ambiental de una estufa de cocción basada en gasificación de biomasa (o tipo TLUD). Los parámetros considerados son: i) densidad de la biomasa, usando WP y WCH de madera de pino patula como combustibles, ii) la relación aire-combustión/aire-gasificación (CA/GA) considerando los valores 2.8, 3.0 y 3.2, y iii) el diseño de la estufa de cocción mediante la variación de la geometría de

la cámara de combustión del gas de gasificación (CCG). Se evalúan dos cámaras de combustión diferentes (CCG1 y CCG2). Se analiza el efecto de los parámetros controlables sobre tres volúmenes de control: 1) el desempeño energético y ambiental de la estufa TLUD, 2) la eficiencia de la cámara de combustión del gas de gasificación, y 3) el desempeño termodinámico del proceso de gasificación en la estufa. Los experimentos se realizaron combinando los niveles de los tres factores, el plan experimental se replicó dos veces para un total de 24 ensayos siguiendo el protocolo WBT 4.2.3 modificado (sección 2.2.3.1). Los resultados obtenidos fueron analizados utilizando análisis de varianza (ANOVA), representado a través de diagramas de Pareto, con el fin de determinar la significancia de cada uno de los factores seleccionados sobre las variables respuesta desde un punto de vista estadístico.

2.2.1. Biomosas usadas como materia prima

La biomasa utilizada es madera de pino patula (*Pinus patula*) gracias a su potencial dendroenergético en Colombia, dado por propiedades silviculturales, tales como rendimiento anual de $\sim 20 \text{ m}^3/\text{ha-año}$, tiempo de cosecha de ~ 13 años, y área plantada en el país de ~ 38500 ha [40]. Se usan astillas (WCH) y pellets (WP), los cuales son los productos más comunes a nivel global para generación de energía y uso en estufas de cocción basadas en gasificación [41]–[43]. Las WCH fueron obtenidas en el equipo *Bandit 95XP* con tamaños de partícula entre 4 y 20 mm; mientras que los WP fueron adquiridos comercialmente en un aserradero ubicado en Medellín (Colombia), con diámetro de 8 mm, y longitud entre 10 y 15 mm. Este rango de tamaño de partícula favorece una oxidación estable en los procesos de gasificación [44], [45]. Las propiedades fisicoquímicas de los dos tipos de biomasa se presentan en la Tabla 2.1.

2.2.2. Instalación experimental

La instalación experimental está conformada por una estufa de cocción basada en gasificación de tiro forzado (TLUD) instrumentada tanto para la ejecución de pruebas de desempeño bajo protocolo WBT, como para la caracterización termodinámica del proceso de gasificación. Los diferentes equipos que componen la instalación experimental se muestran en la Figura 2.1.

La biomasa fresca se deposita y enciende por la parte superior del reactor, por lo tanto, el frente de la reacción (o frente de llama) desciende hasta la parte inferior o parrilla. El aire de gasificación (GA, por sus siglas en inglés) se alimenta al reactor por la parte inferior, por lo que el flujo de GA es opuesto al avance del frente de reacción. Durante el proceso de gasificación, como resultado de las etapas de secado, pirólisis, oxidación y reducción de la biomasa, se obtienen como productos el gas

de gasificación y el biocarbón [18]. El gas de gasificación sale del reactor por la parte superior donde se encuentra ubicada la cámara de combustión, en este punto se presenta la oxidación del gas con el aire de combustión (CA). La energía liberada por la oxidación del gas de gasificación es utilizada en el calentamiento del agua (simulando la cocción), y los gases contaminantes generados por la combustión incompleta (como el CO) y el MP son dirigidos a un ducto de dilución donde se toman las diferentes muestras para el análisis y posteriormente son emitidos a la atmósfera.

Tabla 2.1. Propiedades fisicoquímicas y energéticas de WP y WCH.

Propiedad	Estándar	Biomasa	
		WP	WCH
<i>Análisis Último [%masa base seca sin ceniza.]</i>			
C	ASTM D5378-08	46.83	47.38
H	ASTM D5378-08	5.67	6.08
O	Por diferencia	47.48	46.38
N	ASTM D5378-08	0.02	0.16
<i>Análisis Próximo [%masa base seca.]</i>			
Material Volátil	ASTM D5142-04	84.64	83.83
Carbono Fijo	Por diferencia	14.09	15.85
Ceniza	ASTM D5142-04	1.27	0.322
Humedad [% masa]	ASTM D5142-04	7.91	11.12
<i>Propiedades Físicas</i>			
Densidad Aparente [kg/m ³]	-	559.97	151.29
Densidad de Partícula [kg/m ³]	-	1153.62	416.24
Factor de empaquetamiento [-]	-	0.48	0.36
Esfericidad [-]	-	0.87	0.7
<i>Propiedades energéticas</i>			
HHV [MJ/kg]	ASTM E144-14	20.36	18.34
LHV [MJ/kg]	Calculado	19.03	16.85

Constructivamente, la geometría del reactor es cilíndrica con diámetro interno 0.16 m y altura 0.28 m. A lo largo de la longitud del reactor se tienen instalados 5 termopares tipo K (± 1 °C), separados cada 0.04 m e insertados 5 mm en el lecho; esta distancia de inserción de los termopares en el lecho se fijó para evitar la formación de caminos preferentes, y poder desarrollar las pruebas WBT bajo

arranque en frío y en caliente. Los termopares son utilizados para medir la temperatura a lo largo del lecho de gasificación. El aire para el proceso de gasificación es suministrado a través de un ducto de diámetro 0.04 m, y es impulsado por un ventilador axial GOSTIME® 12 V – 0.06A, a un caudal fijo de 146 ± 4.35 L/min (0.12 kg/m²/s $\pm 3.58 \times 10^{-3}$ kg/m²/s) para todos los experimentos.

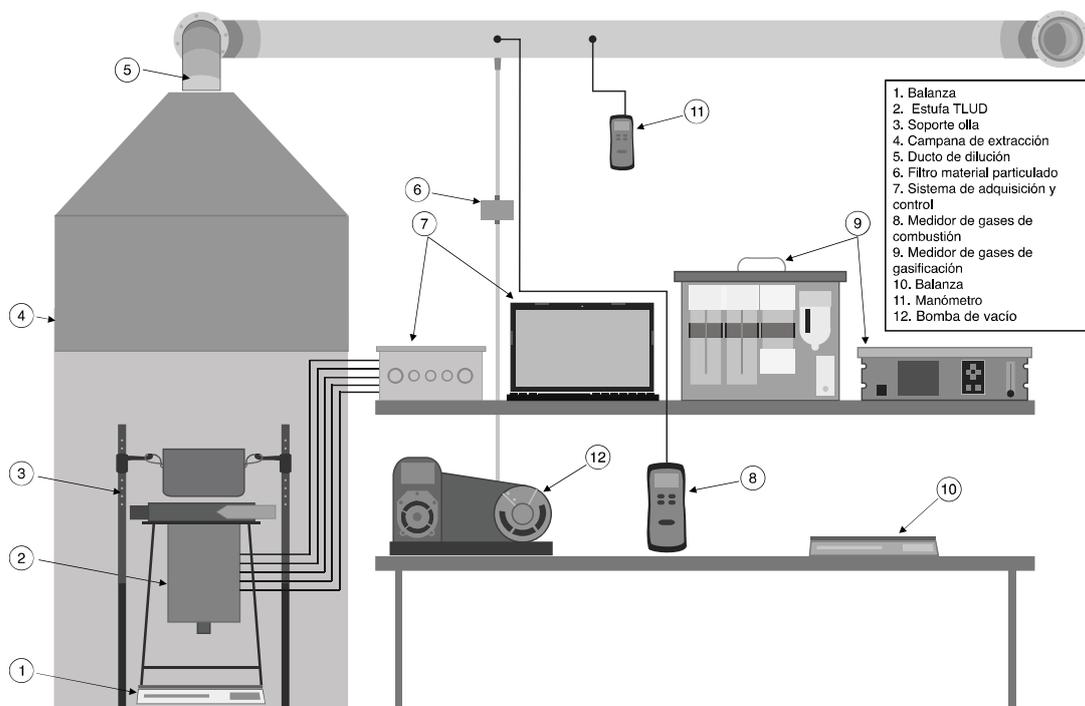


Figura 2.1. Instalación experimental de la estufa de cocción basada en gasificación de biomasa (TLUD).

En la parte superior del reactor se encuentra ubicada la cámara de combustión (Figura 2.2). La cámara de combustión 1 -CCG1- (Figura 2.2a) tiene un diámetro interno de 0.16 m y dos hileras de ranuras, cada una con 9 ranuras de altura 8 mm y longitud 24 mm. La cámara de combustión 2 (CCG2) mostrada en la Figura 2.2b, cuenta con un diámetro interno de 0.16 m y dos hileras de ranuras, la hilera inferior tiene 5 ranuras de altura 10 mm y longitud 30 mm, la hilera superior está formada por 5 ranuras de altura 5 mm y longitud 79 mm. Ambas CCGs tienen un área total para la salida del aire de combustión de 3209 mm². El aire de combustión es suministrado por dos ventiladores axiales GOSTIME® 5 V – 0.14A, a través de dos ductos de 0.04 mm de diámetro, unidos tangencialmente a la cámara de combustión. El objetivo de estas CCGs ranuradas es generar turbulencia en el CA, para favorecer el mezclado entre el aire y el gas de gasificación, y consecuentemente mejorar la combustión del gas. Los campos de velocidades para el GA y para el aire de combustión en la CCG1 y en la CCG2 se determinan mediante simulación numérica en el software Ansys 19.0. Con los

campos de velocidades se estima el nivel de turbulencia en cada una de las CCGs mediante el cálculo del número de Reynolds (Re).

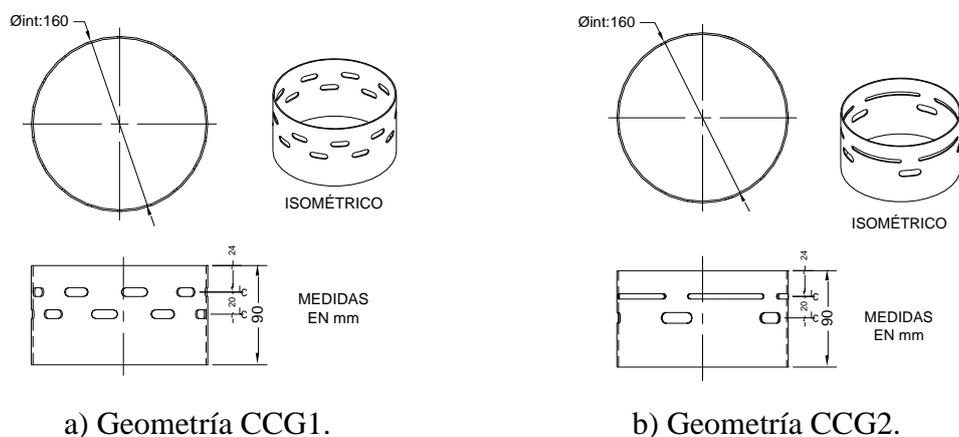


Figura 2.2. Cámaras de combustión para la oxidación del gas de gasificación en la estufa TLUD.

El sistema de control y adquisición de datos está conformado por una tarjeta de adquisición National Instruments USB-6001 y un programa desarrollado mediante el software LabView®. Con estos dos componentes se visualizan y registran las 5 temperaturas a lo largo del lecho de gasificación, y se monitorea y registra la temperatura del agua mediante un sensor LM35 (± 0.5 °C). Adicionalmente, se controla el voltaje de los ventiladores que suministran tanto el GA como el CA, con el fin de regular el caudal suministrado. Finalmente, la evolución de la masa de biomasa durante la prueba WBT se mide mediante una balanza MAG master P con capacidad de 30 kg (± 0.1 g). Las masas de agua se miden con una balanza MAG HAW-10BH con capacidad de 10 kg (± 1.0 g). Durante la ejecución de la prueba, la olla con agua se encuentra separada de la estufa de gasificación mediante un soporte adicional, tal como se muestra en la Figura 2.1. (3. Soporte de olla), con el fin de medir por separado el consumo de biomasa y la masa de agua evaporada [19]. La instalación experimental también está compuesta por una campana extractora de 0.8 m de ancho, 1.0 m de largo y 2.0 m de alto, como se ilustra en la Figura 2.1. (4. Campana de extracción). Ésta se usa para la extracción y medición de los gases de combustión. La campana está unida a un ducto de dilución de 0.1 m de diámetro. Las velocidades de extracción son inferiores a 0.25 m/s para evitar corrientes de aire que interfieran con el funcionamiento normal de la estufa [46].

La composición del gas de gasificación (*syngas*) se midió utilizando un analizador de gases Gasboard-3100 Serial (Cubic-Ruiyi Instrument), el cual mide CO ($\pm 2\%$ vol del FS, infrarrojo no dispersivo - NDIR), CO₂ ($\pm 2\%$ vol del FS, NDIR), CH₄ ($\pm 2\%$ vol del FS, NDIR), H₂ ($\pm 3\%$ vol del FS, detector de conductividad térmica - TCD), O₂ ($\pm 3\%$ vol del FS, detección electroquímica - ECD), C₃H₈ ($\pm 2\%$ vol del FS, NDIR) y N₂ (calculado por diferencia). La concentración del CO y CO₂ en los gases de

combustión se midió con un analizador de gases KIGAZ 310 (KIMO® Instruments), mediante el cual se determinó la concentración de CO (± 10 ppm, por ECD), CO₂ (calculado) y la temperatura del gas (± 1.1 °C, termopar tipo K). La recolección del MP se realizó con filtros de fibra de vidrio Advantec GC-50 de 47 mm de diámetro. Los filtros fueron acondicionados a una temperatura de 20 ± 3 °C y bajo una humedad relativa de 40 ± 5 % durante 24 h. Los filtros se instalan en un porta-filtros acoplado a una sonda de acero inoxidable de 6.35 mm (1/4 in) de diámetro y unida a una bomba de vacío con caudal de 24 ± 0.5 L/min. Para medir el flujo de gases en el ducto de dilución se utilizó un tubo de Pitot y un manómetro de presión diferencial Fieldpiece SDMN5, con el que se determinó la presión dinámica (± 0.5 mmWC) y la presión estática (± 0.5 mmWC).

En este capítulo, la estufa de cocción TLUD se caracteriza en función de 3 volúmenes de control (CV) diferentes, tal como se indica en la Figura 2.3. El volumen de control 1 (CV₁) corresponde a la evaluación de la estufa TLUD siguiendo el protocolo WBT. El volumen de control 2 (CV₂) contiene la cámara de combustión; por último, el volumen de control 3 (CV₃) considera el proceso de gasificación de biomasa de la estufa. A continuación, se describe en detalle cada uno de los CV.

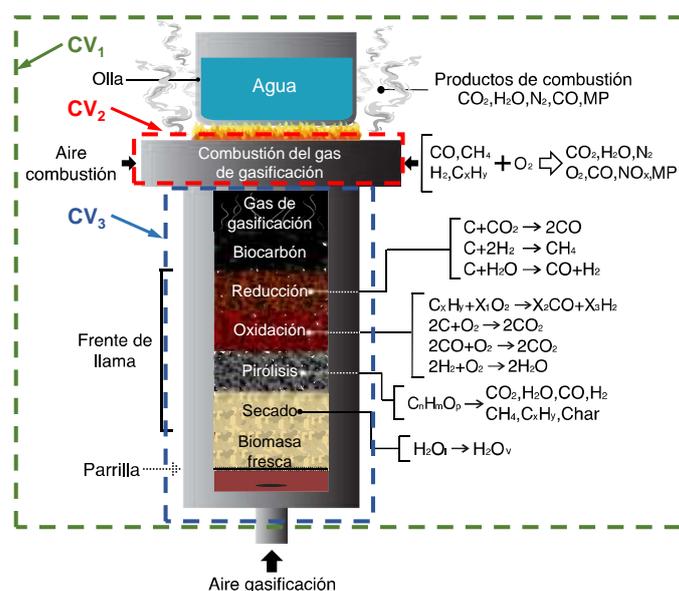


Figura 2.3. Etapas, subprocesos y volúmenes de control que conforman la estufa de cocción TLUD.

2.2.3. CV₁: Estufa basada en gasificación (tipo TLUD)

En este CV se caracteriza la estufa TLUD bajo protocolo WBT, con el objetivo de determinar: i) su desempeño energético: eficiencia térmica (η , %), consumo específico de energía (SFEC, kJ/L), consumo específico de energía por unidad de tiempo (SFCT, kJ/L-min) y, ii) su desempeño ambiental: factores de emisión de CO (EF_{CO}, g/MJ_d), y TSPM (mg/MJ_d) [38], [47]. A continuación,

se describe el protocolo para la ejecución de la fase experimental y la formulación matemática para el cálculo de las variables respuesta asociadas al desempeño de la estufa.

2.2.3.1. Protocolo WBT modificado

La estufa TLUD se caracteriza mediante un protocolo WBT 4.2.3 modificado, el cual se muestra en la Figura 2.4. La versión original del protocolo WBT 4.2.3 es propuesto por la Alianza Global para Estufas Limpias (Clean Cooking Alliance) [48].

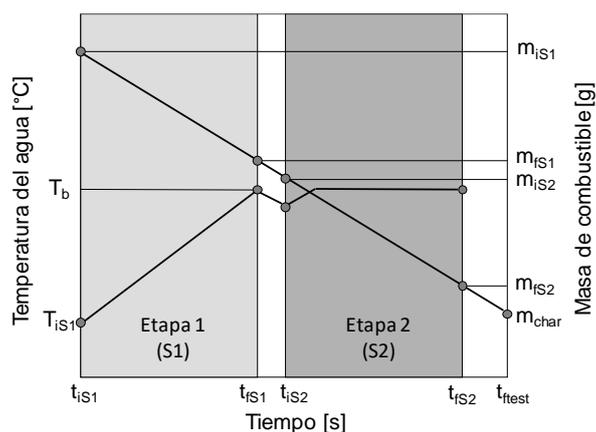


Figura 2.4. Protocolo WBT 4.2.3 modificado.

El protocolo WBT 4.2.3 está conformado por dos tipos de encendido para iniciar las pruebas WBT [48]. Estos encendidos de la estufa se denominan arranque en frío (CS) y arranque en caliente (HS), los cuales consisten en llevar el agua desde la temperatura ambiente hasta su punto de ebullición. Cada uno de los encendidos, a su vez, está conformado por dos etapas (etapas 1 -S1- y 2 -S2-), ver Figura 2.4. La etapa 1 del CS es indicada como CS.S1; en esta etapa se enciende la estufa TLUD desde la temperatura ambiente (estufa y agua), y se lleva el agua (3 L) hasta el punto de ebullición (~94 °C para Medellín-Colombia). En la etapa 2 del CS (CS.S2), el agua ebullicida se pesa y se vuelve a montar sobre la estufa. El objetivo de CS.S2 es extender la operación de la estufa simulando una cocción prolongada, mientras se registra por más tiempo el desempeño energético, pero en especial, las emisiones contaminantes, y se recolecta una mayor cantidad de TSPM en el filtro de material particulado (Figura 2.1.).

El encendido en caliente se realiza después de finalizado el ensayo del CS. Se limpia la estufa (se retira el biocarbón), se carga de nuevo con biomasa fresca (~1300 g de WP o 550 g de WCH), se enciende la estufa precalentada, y se monta la olla con agua (3 L) a temperatura ambiente; el tiempo transcurrido entre el fin de la etapa CS y el inicio de la prueba HS es menor a 10 min [48]. Las etapas 1 y 2 del encendido en caliente se denotan por HS.S1 y HS.S2, respectivamente. Estas etapas son

similares a las descritas para el CS. La etapa HS.S1 inicia con la estufa precalentada para ebullición del agua desde la temperatura ambiente. En la etapa HS.S2, el agua continúa ebullición bajo las mismas condiciones de consumo de biomasa, simulando una cocción prolongada y controlada, obteniendo más datos relacionados con el desempeño, la concentración de gases de combustión y TSPM. En la Tabla 2.2, se presenta el procedimiento para la ejecución del arranque en frío; el arranque en caliente sigue este mismo procedimiento.

Tabla 2.2. Procedimiento para la ejecución del protocolo WBT 4.2.3 modificado.

Etapa: CS.S1	
Procedimiento	Variables medidas
1. Inicio de CS, encendido de la estufa.	$m_{w,iS1}$: masa de agua inicial S1 [g]
	$m_{bms,iS1}$: masa de biomasa inicial S1 [g]
	T_{iS1} : temperatura inicial del agua S1 [°C]
2. Esperar a que el agua alcance la temperatura de ebullición, desmontar la olla de la estufa y registrar los valores de las variables.	$m_{w,fS1}$: masa de agua final S1 [g]
	$m_{bms,iS1}$: masa de biomasa final S1 [g]
	T_{iS1} : temperatura final del agua S1 [°C]
	t_{S1} : tiempo transcurrido durante la etapa S1 [s]
Etapa: CS.S2	
3. Montar la olla nuevamente en la estufa con el agua ebullición en CS.S1.	$m_{w,iS2}$: masa inicial de agua ebullición S2 [g]
	$m_{bms,iS2}$: masa de biomasa inicial S2 [g]
	T_{iS2} : temperatura inicial del agua S2 [°C]
4. Mantener el agua a temperatura de ebullición hasta alcanzar en el lecho una masa de biomasa final de ~200 g. Retirar la olla y registrar los valores de las variables.	$m_{w,fS2}$: masa de agua final S2 [g]
	$m_{bms,iS2}$: masa de biomasa final S2 [g]
	T_{iS2} : temperatura final del agua S2 [°C]
	t_{S2} : tiempo transcurrido durante la etapa S2 [s]
5. Dejar la estufa funcionando hasta que la llama sea completamente azul, lo cual indica que en el lecho sólo queda biocarbón [4].	$m_{biochar}$: masa de biochar [g]

Según el protocolo WBT 4.2.3 modificado (Figura 2.4) durante la ejecución de las pruebas, las variables relacionadas a continuación se miden en cada una de las etapas: masa inicial de agua ($m_{w,i}$, g), masa final de agua ($m_{w,f}$, g), temperatura inicial de agua ($T_{w,i}$, °C), temperatura final de agua ($T_{w,f}$, °C), masa inicial de combustible ($m_{bms,i}$, g), masa final de combustible ($m_{bms,f}$, g), masa final de biochar ($m_{biochar}$, g), tiempo de duración de la etapa 1 (t_{s1} , s), tiempo de duración de la etapa 2 (t_{s2} , s)

y tiempo de duración de la prueba (t_{test} , s). La caracterización WBT de la estufa TLUD en función de los parámetros controlables se llevó a cabo en dos secciones. Primera sección: los tres factores (densidad de biomasa, relación CA/GA y CCG) se estudiaron mediante la ejecución del protocolo WBT 4.2.3 modificado, hasta completar la etapa 1 tanto del arranque en frío (CS.S1) como del arranque en caliente (HS.S1); es decir, hasta que el agua alcanza la temperatura de ebullición [34], [38], [49]. En esta fase, se calcula el rendimiento energético y ambiental (emisiones específicas de CO) [50] bajo estas condiciones. Segunda sección: para el biocombustible que obtuvo los mejores resultados en las etapas CS.S1 y HS.S1 (primera sección), se realizó la evaluación tanto energética como de emisiones contaminantes (CO y TSPM) [50] incluyendo las etapas CS.S2 y HS.S2 del protocolo WBT 4.2.3 modificado y, considerando para el análisis estadístico los factores: relación CA/GA (2.8, 3.0 y 3.2), CCG (CCG1 y CCG2), y las etapas del protocolo WBT (CS.S1 - CS.S2, y HS.S1 - HS.S2).

2.2.3.2. Modelo de cálculo de parámetros WBT

Con los datos medidos en cada uno de los arranques y sus respectivas etapas, se calcularon las variables de proceso que se indican en las Ec. (2.1)-(2.11) (Tabla 2.3), para finalmente determinar los parámetros de desempeño energético de la estufa TLUD: η (%), SFEC (kJ/L), SFCT (kJ/L-min) mediante las Ec. (2.12), (2.13) y (2.14), respectivamente; y los parámetros de desempeño ambiental: EF_{CO} (g/MJ_d) mediante la Ec. (2.15) y EF_{TSPM} (mg/MJ_d) con el cálculo de la Ec. (2.16), calculados con base en la energía entregada al agua (MJ_d) [50].

Tabla 2.3. Modelo de cálculo de los parámetros energéticos del protocolo WBT 4.2.3 [48].

Parámetro	Modelo	Ec.
Masa de agua ebullición ($m_{w,b}$, g)	$m_{w,b} = m_{w,i} - m_{ce}$ donde: $m_{w,i}$ (g): masa de agua inicial = masa de agua (g) + masa de la olla (g). m_{ce} : masa de la olla (g).	(2.1)
Masa de agua evaporada ($m_{w,e}$, g)	$m_{w,e} = m_{w,i} - m_{w,f}$ donde: $m_{w,f}$ (g): masa de agua final = masa de agua (g) + masa de la olla (g).	(2.2)
Energía agua ebullición ($E_{w,b}$, J)	$E_{w,b} = m_{w,b} \cdot C_{p,water} \cdot (T_{w,f} - T_{w,i})$ donde: $C_{p,water}$: calor específico del agua (4.18 kJ/kg/K). $T_{w,f}$: temperatura final del agua (°C). $T_{w,i}$: temperatura inicial del agua (°C).	(2.3)
Energía agua evaporada ($E_{w,e}$, J)	$E_{w,e} = m_{w,e} \cdot h_{fg}$ donde: h_{fg} : calor latente de evaporación del agua (2260 kJ/kg).	(2.4)

MICROGASIFICACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA COMO VÍA DE GENERACIÓN DE ENERGÍA TÉRMICA Y PRODUCCIÓN DE BIOCARBÓN PARA USOS ALTERNATIVOS

Energía total suministrada al agua ($E_{w,t}$, J)	$E_{w,t} = E_{w,b} + E_{w,e}$	(2.5)
Masa de biomasa consumida ($m_{bms,c}$, g)	donde: $m_{bms,i}$: masa de biomasa inicial (g). $m_{bms,f}$: masa de biomasa final (g).	(2.6)
Masa de biomasa consumida seca ($m_{bms,c,d}$, g)	$m_{bms,c,d} = m_{bms,c} \cdot (1 - MC)$ donde: MC: contenido de humedad de la biomasa (g/g).	(2.7)
Rendimiento másico del biochar ($Y_{biochar}$, %)	$Y_{char} = \frac{m_{biochar}}{m_{bms,i}}$	(2.8)
Carbón residual (m_c , g)	$m_c = Y_{char} \cdot m_{bms,c}$	(2.9)
Energía para evaporar el agua de la biomasa ($E_{e,w,bms}$, J)	$E_{e,w,bms} = m_{bms,c} \cdot MC \cdot (C_{p,water} \cdot (T_{d,bms} - T_i) + h_{fg})$ donde: $T_{d,bms}$: Temperatura de secado de la biomasa (103 °C).	(2.10)
Energía suministrada por la biomasa para ebullición-evaporar el agua ($E_{s,bms}$, J)	$E_{s,bms} = m_{bms,c,d} \cdot LHV_{bms} - m_c \cdot LHV_{biochar} - E_{e,w,bms}$ donde: LHV_{bms} : poder calorífico inferior de la biomasa (kJ/kg). $LHV_{biochar}$: poder calorífico inferior del biocarbón (28800 kJ/kg y 27920 kJ/kg para el biocarbón de WP y el biocarbón de WCH, respectivamente).	(2.11)
Eficiencia energética de la estufa (η , %)	$\eta = \frac{E_{w,t}}{E_{s,bms}} \cdot 100$	(2.12)
Consumo específico de energía (SFEC, kJ/L)	$SFEC = \frac{m_{bms,c} \cdot \rho_w}{m_{w,b}} \cdot \frac{LHV_{bms}}{1000}$ donde: ρ_w =densidad del agua (1000 kg/m ³).	(2.13)
Consumo específico de energía por unidad de tiempo (SFCT, kJ/L-min)	$SFCT = \frac{SFEC \cdot 60}{t_{test}}$	(2.14)
Factor de emisión de CO (EF_{CO} , g/MJ _d) [50]	$EF_{CO} = \frac{m_{CO}}{E_{w,t s1} + E_{w,t s2}}$ donde: m_{CO} =masa de CO, determinada a partir de las concentraciones medidas con el analizador de gases de combustión y mediante balances másicos. $E_{w,t sj}$ =energía total suministrada al agua en cada una de las etapas (J). Ec. (2.5).	(2.15)
Factor de emisión de material particulado suspendido total (EF_{TSPM} , mg/MJ _d) [50]	$EF_{TSPM} = \frac{m_{TSPM}}{E_{w,t s1} + E_{w,t s2}} \cdot \frac{\dot{V}_{duct}}{\dot{V}_{vacuum pump}}$ donde: m_{TSPM} =masa de TSPM, determinada mediante gravimetría \dot{V}_{duct} = flujo volumétrico total de gases a través del ducto de dilución durante la prueba (m ³ /s) $\dot{V}_{vacuum pump}$ =flujo volumétrico de la bomba de vacío (m ³ /s)	(2.16)

2.2.4. CV₂: Cámara de combustión

El CV₂ se definió con el objetivo de analizar el efecto de los factores densidad de biomasa (560 kg/m³ para WP y 151 kg/m³ para WCH), relación CA/GA (2.8, 3.0 y 3.2), geometría de la cámara de

combustión (CCG1 y CCG2), y arranque del protocolo WBT (CS y HS), sobre la eficiencia energética de la cámara de combustión (η_{CCG} , %), calculada mediante la Ec. (2.17).

$$\eta_{CCG} = \frac{P_W}{P_{pg}} \quad (2.17)$$

donde P_w (kW) es la potencia térmica asociada al agua ebullición (Ec. (2.18)), y P_{pg} (kW) es la potencia del gas de gasificación (Ec. (2.19)). El flujo volumétrico (\dot{V}_{pg}) y el poder calorífico (LHV_{pg}) del gas de gasificación se calculan en la sección 2.2.5.

$$P_W = \frac{E_{w,t s1} + E_{w,t s2}}{t_{s1} + t_{s2}} \cdot \frac{1}{1000} \quad (2.18)$$

$$P_{pg} = \dot{V}_{pg} \cdot LHV_{pg} \quad (2.19)$$

2.2.5. CV₃: Proceso de gasificación

Por medio del CV₃ se estudia el efecto de la densidad de la biomasa (560 kg/m³ para WP y 151 kg/m³ para WCH) y tipo de arranque en la estufa (CS y HS), sobre el desempeño termodinámico del proceso de gasificación de biomasa en la estufa TLUD. Los factores relación CA/GA y CCG, no se consideran en este análisis puesto que el CV₃ corresponde al proceso de gasificación (CV₃ tiene su límite justo antes de la CCG, tal como se muestra en la Figura 2.3). En este capítulo, los parámetros que caracterizan el proceso de gasificación TLUD son: temperatura máxima del proceso (T_{max} , °C) medida cerca a la pared del reactor, relación equivalente combustible/aire (F_r , -), velocidad de quemado de la biomasa (V_b , mm/min), tasa de consumo de biomasa (\dot{m}_{bms} , kg/h/m²), composición en base seca (% vol) y flujo volumétrico (\dot{V}_{pg} , Nm³/h) y poder calorífico inferior del gas de gasificación (LHV_{pg} , kJ/Nm³), eficiencia del gas frío (CGE, %), rendimiento de producción de gas de gasificación (Y_{pg} , Nm³_{pg}/kg_{bms}) y el rendimiento de producción de biocarbón ($Y_{biochar}$, % wt). El cálculo de F_r (-), LHV_{pg} (kJ/Nm³) y CGE (%) se realizó siguiendo la metodología propuesta por Díez *et al.* [51]. La T_{max} (°C) se obtuvo mediante los termopares ubicados a lo largo del reactor, la cual representa una temperatura cercana a las pared del reactor. La tasa de consumo de biomasa por unidad de área \dot{m}_{bms} (kg/h/m²) se calculó mediante la Ec. (2.20).

$$\dot{m}_{bms} = \frac{m_{bms}}{A_T} \quad (2.20)$$

donde m_{bms} (kg/h) es el consumo de biomasa, el cual corresponde a la pendiente de la curva entre la masa registrada por la balanza MAG master P y el tiempo transcurrido durante la ejecución de la prueba. A_T (m²) es el área transversal del reactor (0.0201 m²). La V_b (mm/min) es la relación entre \dot{m}_{bms} y la densidad aparente de la biomasa (ρ , kg/m³), tal como se indica en la Ec. (2.21).

$$V_b = \frac{\dot{m}_{bms}}{\rho_{bms}} \cdot \frac{1000}{60} \quad (2.21)$$

El Y_{pg} ($\text{Nm}^3_{pg}/\text{kg}_{bms}$) se calculó mediante la Ec. (2.22), la cual relaciona el flujo volumétrico de gas de gasificación (\dot{V}_{pg} , Nm^3/h) y la tasa de consumo de biomasa m_{bms} (kg/h) [52].

$$Y_{pg} = \frac{\dot{V}_{pg}}{m_{bms}} \quad (2.22)$$

donde \dot{V}_{pg} (Nm^3/h) se obtuvo a partir del balance de masa de N_2 en el gas de gasificación, con relación al N_2 del aire [53]. Finalmente, el $Y_{biochar}$ (%) corresponde al rendimiento de biocarbón calculado mediante el protocolo WBT 4.2.3 modificado, mediante la Ec. (2.8).

2.2.6. Condiciones experimentales

La campaña experimental de la estufa TLUD se desarrolla de forma aleatoria, dejando fijos el lugar (Medellín-Colombia), la estufa de gasificación, los equipos de medición y los observadores, con el fin de disminuir el error experimental [54]. Adicionalmente, se comprobó la repetibilidad de la instalación experimental por los métodos coeficiente de variación y ANOVA, mediante los cuales se pudo concluir que se dispone de una unidad experimental repetible con un coeficiente de variación $< 5.0\%$, y con un intervalo de confianza del 95%.

Los principales parámetros iniciales considerados en cada una de las pruebas bajo el protocolo WBT 4.2.3 modificado, son: la masa inicial de agua ($m_{w,i}$, g), temperatura inicial de agua ($T_{w,i}$, °C), y la masa inicial de biomasa ($m_{bms,i}$, g). Las pruebas fueron ejecutadas considerando un volumen de agua inicial equivalente a 3 L [48]. Se utiliza una masa de biomasa inicial para S1, tanto del CS, como para el HS de ~1300 g para WP, y ~550 g para WCH. Esta diferencia se debe a la densidad aparente de cada tipo de combustible.

Los ventiladores para el suministro del GA y del CA se caracterizaron antes de la campaña experimental, para establecer los voltajes equivalentes a las relaciones CA/GA 2.8, 3.0 y 3.2, necesarios para controlar el caudal mediante el sistema de control y adquisición de datos (Figura 2.1.). El caudal de GA se mantuvo fijo para todos los experimentos con un valor de 146 ± 4.35 L/min, equivalente a una velocidad superficial de 0.12 m/s, la cual corresponde a regímenes de gasificación [44]. El flujo volumétrico de aire suministrado por los ventiladores para la combustión del gas de gasificación es de 408.8 L/min, 438.0 L/min y 467.2 L/min, para las relaciones 2.8, 3.0 y 3.2, respectivamente. La biomasa utilizada como combustible es madera de *Pinus patula* en WP y WCH

(sección 2.2.1). Finalmente, la combustión del gas de gasificación se lleva a cabo mediante las cámaras de combustión descritas en la sección 2.2.2.

2.2.7. Diseño estadístico de experimentos

2.2.7.1. Estufa de cocción basada en gasificación (CV₁)

La caracterización de la estufa TLUD, correspondiente al CV₁, se realizó en dos secciones. En la primera sección, los factores y sus niveles fueron: densidad de biomasa (2 niveles, 560 kg/m³ -WP- y 151 kg/m³ -WCH-), relación CA/GA (3 niveles, 2.8, 3.0 y 3.2), y CCG (2 niveles, CCG1 y CCG2), correspondientes a los factores A, B y C, respectivamente. Estos factores se evaluaron siguiendo el protocolo WBT 4.2.3 modificado durante la etapa 1 (hasta que el agua alcance la temperatura de ebullición) [34], [38], [49], tanto en el CS como en el HS (CS.S1 y HS.S1). La combinación de los niveles de cada factor arrojó un total de 12 pruebas experimentales, cada experimento se realizó por duplicado, para un total de 24 ensayos. En el análisis de resultados se incluyó el arranque (CS y HS) como un factor. Por lo tanto, se adoptó un diseño de niveles mixtos 3×2³, cuyo modelo se presenta en la Ec. (2.23) [55]. El objetivo es estudiar la significancia de los factores sobre las variables respuesta de la estufa: η (%), SFEC (kJ/L), SFCT (kJ/L-min) y FE_{CO} (g/MJ_d).

$$Y_{ijklm} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + \rho_l + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\tau\rho)_{il} + (\beta\gamma)_{jk} + (\beta\rho)_{jl} + (\gamma\rho)_{kl} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + (\tau\gamma\rho)_{ikl} + (\beta\gamma\rho)_{jkl} + (\tau\beta\gamma\rho)_{ijkl} + \varepsilon_{ijklm} \quad (2.23)$$

donde μ es la media global; τ_i es el efecto del factor A; β_j es el efecto del factor B; γ_k corresponde al efecto del factor C; ρ_l es el efecto del factor D; (τβ)_{ij}, (τγ)_{ik}, (τρ)_{il}, (βγ)_{jk}, (βρ)_{jl}, y (γρ)_{kl} son las interacciones entre cada par de factores; (τβγ)_{ijk}, (τγρ)_{ikl}, y (βγρ)_{jkl} corresponden a las interacciones entre tres factores; (τβγρ)_{ijkl} es la interacción entre los cuatro factores, y ε_{ijklm} es el error [55].

La segunda sección en el estudio del CV₁ se realizó con los WP, densidad 560 kg/m³ (WP), puesto que WP es la biomasa con mayor rendimiento energético y menores emisiones de CO, según la primera etapa del estudio descrita arriba (ver sección 2.2.3). Un diseño factorial general con tres factores se adaptó a esta sección, cuyo modelo se presenta en la Ec. (2.24) [55], y se ejecutó completamente el protocolo WBT 4.2.3 modificado. Es decir, en cada experimento se ejecutaron las 2 etapas del CS y HS (CS.S1, CS.S2, HS.S1, y HS.S2). Los factores estudiados y sus niveles fueron: densidad de biomasa fija (560 kg/m³), relación CA/GA (3 niveles, 2.8, 3.0 y 3.2) y CCG (2 niveles, CCG1 y CCG2), correspondientes a los factores A, B y C, respectivamente. Cada experimento se realizó por duplicado, para un total de 12 ensayos. En el análisis de resultados se incluyeron las etapas del protocolo WBT como un factor, con niveles CS.S1, CS.S2, HS.S1 y HS.S2. En el caso específico

del FE_{TSPM} , el factor estudiado es el arranque (CS y HS), debido a que la recolección de MP se realiza por arranque (CS y HS) y no por etapa a causa de la poca cantidad de MP que se recolecta en la S1. Finalmente, se realizó un ANOVA para evaluar el efecto de los factores experimentales sobre las variables respuesta de la estufa: η (%), SFEC (kJ/L), SFCT (kJ/L-min), FE_{CO} (g/MJ_d) y, además, el FE_{TSPM} (mg/MJ_d).

$$Y_{ijkl} = \mu + \tau_i + \beta_j + \gamma_k + (\tau\beta)_{ij} + (\tau\gamma)_{ik} + (\beta\gamma)_{jk} + (\tau\beta\gamma)_{ijk} + \varepsilon_{ijkl} \quad (2.24)$$

donde μ es la media global; τ_i es el efecto del factor A; β_j es el efecto del factor B; γ_k corresponde al efecto del factor C; $(\tau\beta)_{ij}$, $(\tau\gamma)_{ik}$ y $(\beta\gamma)_{jk}$ son las interacciones entre cada par de factores; $(\tau\beta\gamma)_{ijk}$ corresponde a la interacción entre los tres factores, y ε_{ijkl} es el error [55].

2.2.7.2. Cámara de combustión (CV₂)

En el CV₂ se utilizó un diseño de niveles mixtos 3×2³ (Ec. (2.23)) [55] para estudiar la significancia de los factores experimentales sobre la eficiencia energética en la cámara de combustión (η_{CCG} , %). Los factores estudiados y sus respectivos niveles son: la densidad de biomasa (560 kg/m³ y 151 kg/m³), relación CA/GA (2.8, 3.0 y 3.2), CCG (CCG1 y CCG2), y el tipo de arranque (CS y HS). Los valores utilizados para caracterizar en este CV (CCG) fueron obtenidos de la primera fase experimental para CV₁.

2.2.7.3. Proceso de gasificación en la estufa (CV₃)

El CV₃ fue analizado mediante un diseño factorial 2², cuyo modelo está dado por la Ec. (2.25) [55] con los siguientes factores y niveles: densidad de biomasa (560 kg/m³ y 151 kg/m³) y tipo de arranque del proceso de gasificación (CS y HS) asociados a la estufa de cocción (CV₁), correspondientes a los factores A y B, respectivamente. Los datos del proceso de gasificación son obtenidos durante la primera fase experimental para CV₁. Se estudió el efecto de los factores sobre las siguientes variables respuesta: T_{max} (medida cerca de la pared del reactor, °C), relación equivalente combustible/aire (F_r , -), velocidad de quemado de la biomasa (V_b , mm/min), tasa de consumo de biomasa (\dot{m}_{bms} , kg/h/m²), composición en base seca (% vol) y flujo volumétrico (\dot{V}_{pg} , Nm³/h) y poder calorífico inferior del gas de gasificación (LHV_{pg}, kJ/Nm³), eficiencia del gas frío (CGE, %), rendimiento de producción de gas de gasificación (Y_{pg} , Nm³_{pg}/kg_{bms}), y el rendimiento de producción de biocarbón ($Y_{biochar}$, %).

$$Y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_j + (\tau\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (2.25)$$

donde μ es la media global; τ_i es el efecto del factor A; β_j es el efecto del factor B; $(\tau\beta)_{ij}$ corresponde a la interacción entre los dos factores, y ε_{ijk} es el error [55].

Todos los ANOVA se realizaron con el software Statgraphics Centurion XVI. Se utilizó un nivel de confianza del 95% (valor $P < 0.05$). Se evaluó el efecto por separado de cada uno de los factores y el efecto de la interacción entre factores sobre cada variable respuesta. Adicionalmente, con el fin de garantizar la validez de los resultados, se realizó la validación de los supuestos de independencia, normalidad y varianza constante de los residuos [55].

2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.3.1. Volumen de control 1 (CV₁): Estufa basada en gasificación

La estufa basada en gasificación (TLUD) se caracteriza energética y ambientalmente, bajo un protocolo WBT 4.2.3 modificado, mediante el análisis del CV₁. El estudio se llevó a cabo en dos secciones: 1) evaluación de los factores experimentales y sus niveles durante la etapa 1 (S1) del protocolo WBT 4.2.3 modificado, con ambos modos de arranque CS y HS (CS.S1 y HS.S1) [56][34], y 2) evaluación de los factores y sus niveles con WP siguiendo por completo el protocolo WBT 4.2.3 modificado (CS.S1, CS.S2, HS.S1, y HS.S2).

2.3.1.1. Densidad de biomasa, relación CA/GA y CCG bajo S1 del WBT

2.3.1.1.1. Desempeño energético

La Figura 2.5 muestra los parámetros energéticos η (%), SFEC (kJ/L) y SFCT (kJ/L·min) de la estufa basada en gasificación bajo CS.S1 y HS.S1, en función de los factores experimentales y sus niveles: densidad de biomasa (2 niveles, 560 kg/m³ -WP- y 151 kg/m³ -WCH-), relación CA/GA (3 niveles, 2.8, 3.0 y 3.2), y CCG (2 niveles, CCG1 y CCG2). La Figura 2.6 presenta la significancia estadística mediante el diagrama de Pareto con un intervalo de confianza del 95%, para cada una de las variables respuesta analizadas mediante este diseño de experimentos (sección 2.2.7.1).

Eficiencia térmica (η , %)

Según el ANOVA realizado y representado a través de un diagrama de Pareto, la densidad de la biomasa tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la η (Figura 2.6). La η promedio con WP fue del 25.21%, ~5% mayor con respecto a la η promedio alcanzada con WCH, cuyo valor fue del 24.1% (Figura 2.5a). La mayor eficiencia alcanzada con los WP se atribuye a dos aspectos. Primero, a un Y_{biochar} (Ec. (2.8)) 12% mayor para los WP con respecto a las WCH, con valores promedio de 12.12% y 10.82%, respectivamente; y segundo, a una \dot{m}_{bms} ~16% mayor para las WCH (sección 2.3.3). El mayor Y_{biochar} y menor \dot{m}_{bms} de los WP se debe a su densidad aparente, 3.7 veces mayor en comparación con las WCH [57][58], tal como se explica en el CV₃ (sección 2.3.3). A medida que el

factor de empaquetamiento de la biomasa aumenta, la penetración de la transferencia de calor por radiación en la fase sólida disminuye [59], generando un menor consumo de biomasa y una mayor producción de biocarbón para los WP [5], [60]. Por lo tanto, la energía suministrada por la biomasa para ebullición del agua disminuye (Ec. (2.11)), y consecuentemente, la η aumenta (Ec. (2.12)). Se destaca que la η de la estufa TLUD analizada en este trabajo fue superior en un 80% con WP y en un 72% con WCH frente a estufas tradicionales tipo 3P con eficiencias térmicas de $\sim 14\%$ [49][33]. Adicionalmente, contrastando la η de la estufa TLUD con otras estufas avanzadas, se concluye que las eficiencias térmicas alcanzadas son comparables con estufas de gasificación cuyas eficiencias varían entre 23% y 28.8% [33][61].

La relación CA/GA no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la η (Figura 2.6). Esto se debe a que las condiciones de flujo del CA (408.8 L/min, 438.0 L/min y 467.2 L/min, para las relaciones CA/GA 2.8, 3.0 y 3.2, respectivamente) son similares. En el ANEXO 2.A se muestran las simulaciones CFD del CA a través de las CCGs. Consecuentemente, los parámetros energéticos y ambientales de la estufa basada en gasificación no varían de modo significativo en función del factor CA/GA con los niveles estudiados en este trabajo. Se destaca que las velocidades del flujo del CA son adecuadas, puesto que la llama no se apagó durante la combustión del gas de gasificación. Caubel *et al.* [56] afirmaron que una mayor velocidad de inyección de aire de combustión (aire secundario) mejora el rendimiento de la estufa (al pasar de 5.3 L/min a 8.5 L/min), pero un flujo excesivo de CA puede producir el apagado de la combustión (flujos de aire secundario >8.5 L/min).

El diseño de las CCGs fue el factor con mayor efecto sobre la η (Figura 2.6). La η de la estufa operando con WP y CCG1 en el CS.S1 fue del 25.15% frente a 23.84% para la CCG2 (Figura 2.5a). Un comportamiento similar se encontró al comparar la CCG1 (26.94%) y la CCG2 (24.90%) en el HS.S1 con WP, derivando una η 8.2% mayor para la CCG1. Para las WCH, se observa una tendencia similar para la η , aunque las diferencias son mayores entre las CCGs (Figura 2.5a). Para el CS.S1, la η de la estufa fue de 26.76% con la CCG1, mientras que la CCG2 alcanzó 23.15%, esto indica que la CCG1 alcanzó una η 16% mayor. En el HS.S1 con WCH, la η fue de 24.93% y 21.56% para la CCG1 y la CCG2, respectivamente; es decir, una η 15.6% mayor para la CCG1. La mayor η alcanzada por la estufa TLUD con la CCG1 se atribuye a los mayores niveles de turbulencia de esta CCG (ver análisis del CV_2 , sección 2.3.2). El mayor nivel de turbulencia a la salida del CA en la CCG1 conllevó a incrementar el tiempo de residencia del gas de gasificación en la zona de combustión, al tiempo que se proporciona oxígeno directamente a las regiones ricas en combustible, generando una oxidación más completa del gas de gasificación y promoviendo una mayor η [56].

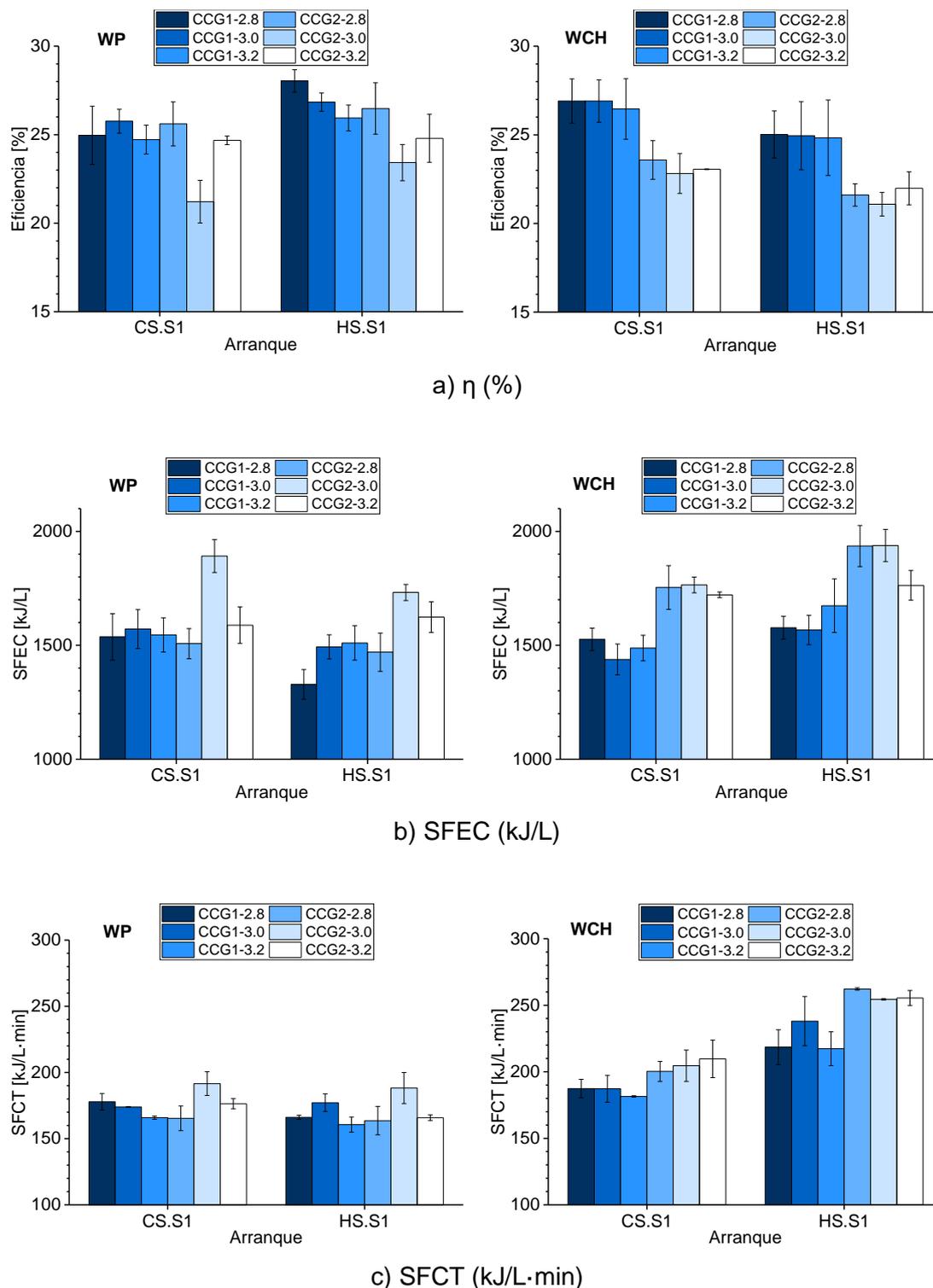


Figura 2.5. Parámetros energéticos de la estufa basada en gasificación en S1 bajo los arranques en frío y en caliente (CS.S1 y HS.S1).

En este caso en particular, el tipo de arranque no tuvo un efecto estadísticamente significativo sobre la η (Figura 2.6). La η con WP bajo el CS.S1 fue de 24.49% y bajo el HS.S1 fue del 25.92% (Figura 2.5a), indicando un aumento del 6% al pasar de CS.S1 a HS.S1. Por el contrario, la η disminuyó en un 7% para las WCH al pasar de 24.96% en el CS.S1 a 23.25% en el HS.S1 (Figura 2.5a). El mayor

valor de η alcanzado con WP en el HS.S1 está relacionado con el proceso de gasificación. La gasificación de WP bajo el HS promueve la formación especies gaseosas combustibles (CO y CH_4) por la mayor V_b y F_r , ver análisis del CV_3 (sección 2.3.3). Por lo que el poder calorífico del gas de gasificación (LHV_{pg}) y la \dot{m}_{bms} aumentaron en un 17% y 18%, respectivamente, para los WP bajo el HS.S1; mientras que para las WCH, el LHV_{pg} aumentó en ~6%, pero la \dot{m}_{bms} incrementó en ~22% bajo HS.S1, lo que causó una menor η en la etapa HS.S1.

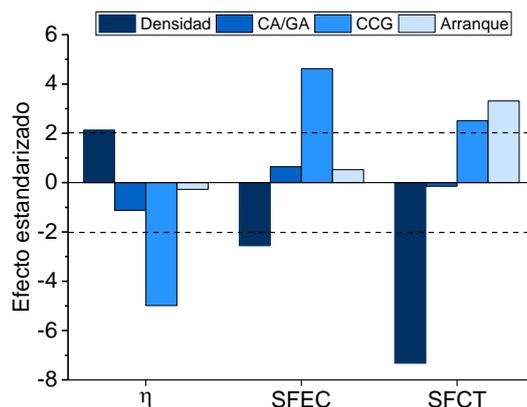


Figura 2.6. Diagrama de Pareto: efecto de la densidad, relación CA/GA, CCG y arranque sobre los parámetros energéticos de la estufa basada en gasificación bajo CS.S1 y HS.S1.

Consumo específico de energía (SFEC, kJ/L)

El SFEC (Figura 2.5b) es afectado estadísticamente por la densidad de la biomasa y el diseño de la CCG; mientras que la relación AC/AG y el tipo de arranque no tienen un efecto significativo sobre este parámetro (Figura 2.6). El SFEC promedio para los WP fue de 1566.47 kJ/L (82.32 g/L) y para las WCH fue de 1678.72 kJ/L (99.63 g/L), lo que equivale a un SFEC ~7% mayor para las WCH con respecto a los WP [32]. Según la Ec. (2.13), el mayor SFEC para las WCH se atribuye a un mayor \dot{m}_{bms} (~16%) con respecto a los WP. Como se explicó para la η , la mayor densidad aparente y mayor factor de empaquetamiento de los WP favorecen la reducción del \dot{m}_{bms} . Por otro lado, aunque el LHV_{bms} de los WP fue un 13% mayor con respecto a las WCH, la \dot{m}_{bms} alcanzada con las WCH fue ~16% mayor, derivando un incremento en el SFEC para las WCH. Los valores de SFEC encontrados en este trabajo son comparables con los reportados para otras estufas mejoradas basadas en gasificación cuyos valores se encuentran entre 85 g/L y 140 g/L [17], [33], [61].

Con respecto a las CCGs, para la estufa alimentada con WP bajo CS.S1 el SFEC fue de 1551.20 kJ/L para la CCG1 y de 1662.43 kJ/L para la CCG2 (Figura 2.5b), lo que corresponde a un consumo de energía 7% mayor para la CCG2. En el caso del HS.S1, los WP alcanzaron valores de 1443.82 kJ/L con la CCG1 y de 1608.43 kJ/L con la CCG2, indicando un consumo de energía ~10% mayor para la

CCG2. Por otro lado, para las WCH bajo CS.S1 el SFEC alcanzó un valor de 1483.84 kJ/L con la CCG1, y 1746.53 kJ/L para la CCG2 (SFEC 15% mayor para la CCG2). La estufa alimentada con WCH bajo HS.S1 alcanzó un SFEC de 1605.80 kJ/L y de 1678.72 con la CCG1 y la CCG2, respectivamente, lo que significa un aumento del 4% con la CCG2. El mayor SFEC para la CCG2 con ambos tipos de biomasa (WP y WCH) se atribuye a un mezclado menos efectivo entre el gas de gasificación y el CA. Esto se debe a una menor turbulencia del CA generada por la geometría y dimensiones de las ranuras de la CCG2; esto se explica en detalle en el CV₂ (sección 2.3.2). El mezclado menos homogéneo entre el gas de gasificación y el CA en la CCG2 causa que una mayor fracción de la energía liberada en la combustión gas-gas sea consumida en el calentamiento del CA. Por lo tanto, las temperaturas de combustión disminuyen, derivando una menor transferencia de calor a la olla de cocción y, consecuentemente, causando que el SFEC aumente [56].

Aunque el tipo de arranque no afecta estadísticamente el SFEC, el valor para los WP fue de 1606.82 kJ/L bajo CS.S1 y de 1526.13 kJ/L en HS.S1. Esto equivale a una disminución del 5% en el consumo de energía durante el arranque en caliente; mientras que, para las WCH, el SFEC alcanzó 1615.18 kJ/L bajo CS.S1 y 1742.26 kJ/L en HS.S1 (el SFEC aumentó en un 7% bajo el HS.S1). El comportamiento contrario que se observa entre WP y WCH al pasar de CS.S1 a HS.S1 se encuentra relacionado con la CGE (ver análisis CV₃, sección 2.3.3). El mayor LHV_{pg} (~17%) para los WP en el HS.S1 con respecto al CS.S1 favoreció la CGE; es decir, una mayor potencia asociada al gas de gasificación y una menor cantidad de energía suministrada por la biomasa al proceso de gasificación. Mientras que las WCH presentaron una disminución en la CGE de ~13% al pasar de CS.S1 a HS.S1, la menor CGE se debió a un incremento en la \dot{m}_{bms} de ~22% al pasar de CS.S1 a HS.S1, causando el aumento en el SFEC en el HS.S1.

Consumo específico de energía por unidad de tiempo (SFCT, kJ/L·min)

La densidad de la biomasa afecta estadísticamente el SFCT (Figura 2.6). El valor promedio del SFCT para WP fue de 172.71 kJ/L·min, mientras que la estufa con WCH alcanzó 218.04 kJ/L·min (Figura 2.5c), un SFCT 21% mayor para las WCH. Este resultado es consecuencia de un menor SFEC y un mayor t_{test} para los WP (Ec. (2.14)). La diferencia en el tiempo de la prueba entre WP y WCH es de ~18%, con valores de 544 s y 462 s, respectivamente. Este resultado, tal como se analiza en la sección 2.3.3, se atribuye a un F_r ~22% mayor para las WCH con respecto a los WP, debido a la mayor velocidad de reacción y mayor tasa de consumo de biomasa para las WCH. Adicionalmente, el SFCT es menor para biombras con un mayor contenido de cenizas, debido a un menor contacto oxidante-combustible [59]. En este caso, el contenido de cenizas para los WP es ~4 veces mayor con respecto

a las WCH (Tabla 2.1). Se destaca que el SFCT de la estufa de gasificación caracterizada en este trabajo es similar a lo reportado por Osei *et al.*, con valores en torno a 170 kJ/L·min [17].

El diseño de las CCGs tiene un efecto significativo sobre el SFCT (Figura 2.6). El SFCT de la estufa, alimentada con WP bajo CS.S1, alcanzó valores de 172.56 kJ/L·min con la CCG1 y 177.78 kJ/L·min con la CCG2 (Figura 2.5c), un SFCT 3% mayor con la CCG2. Bajo el HS.S1 con WP, la estufa alcanzó un SFCT de 167.96 kJ/L·min con la CCG1 y de 172.55 kJ/L·min con la CCG2, el SFCT fue 3% mayor para la CCG2. Por otro lado, el SFCT de la estufa TLUD con WCH bajo CS.S1, fue de 185.33 kJ/L·min con CCG1 y 204.84 kJ/L·min con CCG2; es decir, el SFCT es 10% mayor con la CCG2. Mientras que bajo HS.S1, el SFCT fue de 224.64 kJ/L·min con la CCG1 y de 257.33 kJ/L·min con la CCG2 (13% mayor con CCG2). Este comportamiento se debe a las condiciones menos favorables durante la combustión con la CCG2 debido a la configuración geométrica y dimensiones de las ranuras [56], tal como se analizó en el SFEC.

El tipo de arranque tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el SFCT (Figura 2.6). Los WP alcanzaron un SFCT de 175.17 kJ/L·min bajo el CS.S1 y de 170.25 kJ/L·min bajo HS.S1 (Figura 2.5c), lo cual representa una reducción del 3% en el SFCT para el HS.S1. Con relación a las WCH, el SFCT aumentó en un 19% al pasar de CS.S1 a HS.S1, con valores de 195.08 kJ/L·min y 240.99 kJ/L·min, respectivamente. Con la estufa alimentada con WP, el tiempo de duración de la prueba al pasar de CS.S1 (550 s) a HS.S1 (538 s) disminuyó en un 2%, derivando un cambio leve en el SFCT al pasar de CS.S1 a HS.S1 (3% menor). Además, en el CS.S1 parte de la energía de la biomasa es utilizada para calentar el cuerpo metálico de la estufa, mientras que en el HS.S1 la transferencia de calor hacia las paredes del reactor disminuye, favoreciendo que el SFCT disminuya en el HS.S1 [33]. El incremento del SFCT encontrado para las WCH bajo HS.S1 es consecuencia de la reducción de ~15% en el tiempo de duración de la prueba, el cual pasó de 497 s en CS.S1 a 434 s bajo HS.S1. La reducción del tiempo de la prueba se debe a la mayor \dot{m}_{bms} para las WCH por su menor densidad aparente.

2.3.1.1.2. Emisiones específicas de CO (g/MJ_d)

La Figura 2.7 muestra las emisiones específicas de CO (EF_{CO}) de la estufa basada en gasificación en función de los factores experimentales (sección 2.2.7.1), y la Figura 2.8 muestra los resultados del ANOVA mediante el diagrama de Pareto para el EF_{CO}, en función de los factores evaluados, con un intervalo de confianza del 95%.

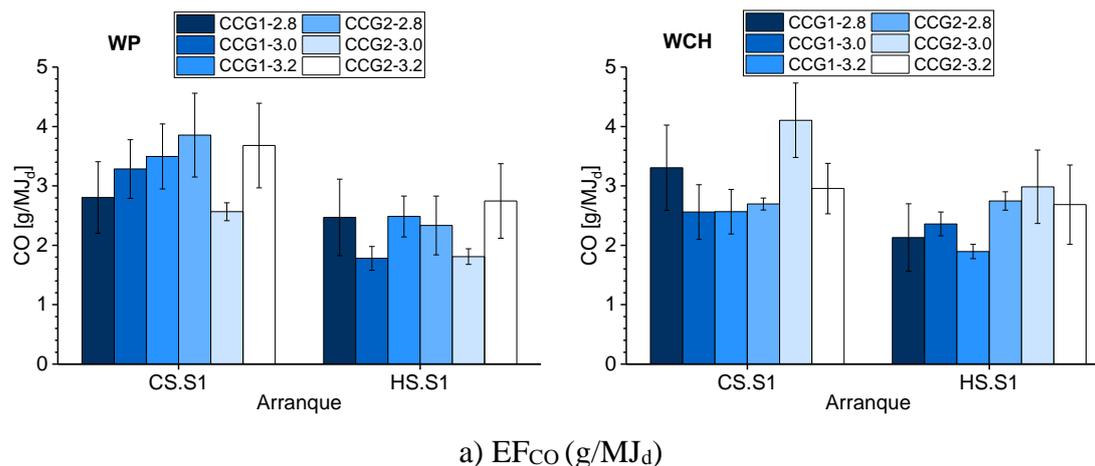


Figura 2.7. EF_{CO} (g/MJ_d) de la estufa basada en gasificación en la S1 de los arranques en frío y en caliente (CS.S1 y HS.S1).

El único factor que afecta de modo estadísticamente significativo el EF_{CO} es el tipo de arranque en el protocolo WBT. Mientras que la densidad de la biomasa, la relación CA/GA y la geometría de la CCG no influyen estadísticamente sobre las emisiones de CO (Figura 2.8). Con relación a la densidad de la biomasa, el EF_{CO} promedio de la estufa TLUD con WP fue de 2.78 g/MJ_d, mientras que las WCH alcanzaron un valor promedio de 2.75 g/MJ_d (Figura 2.7). La ligera variación del EF_{CO} entre WP y WCH se debe a que ambas biombras corresponden a la misma especie forestal; por lo tanto, la composición química de estos combustibles y, por ende, las emisiones de CO fueron similares [70]. En este trabajo, el HHV de los WP es 11% mayor frente al de las WCH (Tabla 2.1). Comparando con estufas tradicionales tipo 3P que utilizan madera como combustible, cuyo EF_{CO} es de 15.70 g/MJ_d [62][63], las emisiones de CO para la estufa basada en gasificación disminuyen en ~82%. Además, con respecto a otras estufas basadas en gasificación, los resultados en cuanto al EF_{CO} son consistentes. Gupta *et al.* [33] encontraron emisiones de CO de 3.62 g/MJ_d para una estufa de gasificación alimentada con madera. Osei *et al.* [17] reportaron un factor de emisión de CO de 55.77 g/kg, mientras que la estufa TLUD de este trabajo alcanzó un factor de emisión de CO de 52.90 g/kg y 46.34 g/kg para WP y WCH, respectivamente.

La relación CA/GA no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el EF_{CO} , debido a la similitud en las condiciones del flujo de CA cuando se trabaja con las relaciones CA/GA de 2.8, 3.0 y 3.2. Este hallazgo es similar al encontrado por Tryner *et al.* [19], quienes reportaron un mínimo en las emisiones de CO para relaciones de flujo de aire secundario/aire primario entre 3.0 y 4.0, destacando que las mayores velocidades del aire secundario condujeron a una mejor mezcla entre el aire secundario y el gas de gasificación. Por tanto, la eficiencia de combustión aumenta por las

mejores condiciones de mezclado y, en consecuencia, las emisiones de CO (producto de la combustión incompleta) disminuyen [56][19].

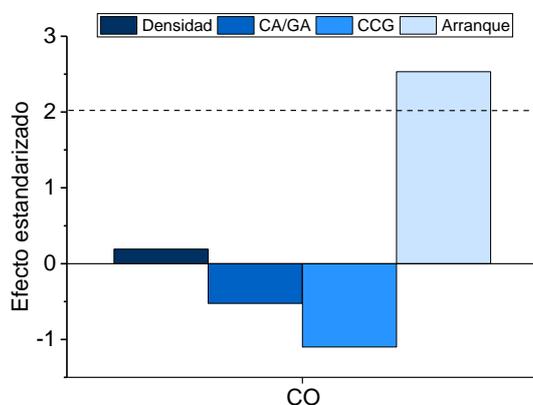


Figura 2.8. Diagrama de Pareto: efecto de la densidad, relación CA/GA, CCG y arranque (frío y caliente) sobre el EF_{CO} (g/MJ_d) de la estufa basada en gasificación bajo CS.S1 y HS.S1.

El EF_{CO} de la estufa, operando con WP bajo CS.S1, alcanzó valores de 3.20 g/MJ_d y 3.37 g/MJ_d para la CCG1 y CCG2, respectivamente (Figura 2.7); es decir, el EF_{CO} aumentó en un 5% para CCG2. Bajo el HS.S1, la estufa operando con WP, emitió 2.25 g/MJ_d con la CCG1 y 2.30 g/MJ_d con la CCG2 (aumento del 2% con la CCG2). En cuanto a las WCH, se observó una diferencia más marcada del EF_{CO} de la estufa en función de las CCGs. El EF_{CO} de la estufa bajo CS.S1 fue de 2.81 g/MJ_d con la CCG1 y de 3.25 g/MJ_d con la CCG2 (el EF_{CO} fue un 14% mayor con la CCG2), como se observa en la Figura 2.7. Por su parte, bajo HS.S1, el EF_{CO} fue de 2.13 g/MJ_d con la CCG1 y 2.81 g/MJ_d con la CCG2, equivalente a un aumento del 24% en el EF_{CO} para la CCG2. Como se analiza en la sección 2.3.2, el menor Re del CA en la CCG2 inhibe el mezclado entre el CA y el gas de gasificación [34], lo que conlleva a disminuir el oxígeno y la temperatura en la zona de combustión y, consecuentemente, aumentan las emisiones de CO [56][64].

Finalmente, en función del tipo de arranque bajo el protocolo WBT 4.2.3 modificado, la estufa con WP alcanzó valores de EF_{CO} de 3.28 g/MJ_d bajo CS.S1 y 2.27 g/MJ_d bajo HS.S1 (Figura 2.7), correspondiendo a una reducción del 45% en el EF_{CO} al pasar de CS.S1 a HS.S1. Con respecto a las WCH, el EF_{CO} disminuyó en un 23% al pasar de CS.S1 a HS.S1, cuyos valores fueron 3.03 g/MJ_d y 2.47 g/MJ_d, respectivamente. Este comportamiento es consecuencia del precalentamiento de la estufa en HS.S1, el cual favoreció el secado de la biomasa y con ello la obtención de mayores temperaturas en el gas de gasificación, fomentando las reacciones de oxidación en la zona de combustión y, por tanto, reduciendo las emisiones de CO [65]. Además, otro aspecto que favorece una mayor temperatura en la zona de oxidación del gas de gasificación en HS.S1, es la mayor concentración de

CO y CH₄ generados durante el proceso de gasificación en esta etapa (ver sección 2.3.3). La mayor concentración de CO y CH₄ están relacionados con una mayor cantidad de energía y temperatura de oxidación.

Se destaca que la reducción de las EF_{CO} conseguida con estufas basadas en gasificación podría contribuir a alcanzar los niveles establecidos por la OMS para la calidad del aire interior. El EF_{CO} que cumpla con los estándares de la OMS podría lograrse a través de variaciones en el diseño de la estufa y más específicamente con la variación del diseño de la CCG [64].

2.3.1.2. *Relación CA/GA y CCG con WP bajo el protocolo WBT completo*

2.3.1.2.1. *Desempeño energético*

En esta sección se analiza la η (%), SFEC (kJ/L) y SFCT (kJ/L·min) como parámetros energéticos, tal como se muestra en la Figura 2.9. La caracterización se realizó para la estufa basada en gasificación utilizando WP como combustible y siguiendo por completo el protocolo WBT 4.2.3 modificado (CS.S1, CS.S2, HS.S1 y HS.S2), ver Figura 2.4. Los factores experimentales analizados y sus niveles fueron la relación CA/GA (3 niveles, 2.8, 3.0 y 3.2), CCG (2 niveles, CCG1 y CCG2) y etapa (S1 y S2) en el CS y HS para un total de 4 niveles (CS.S1, CS.S2, HS.S1 y HS.S2). Tras realizar el ANOVA para un intervalo de confianza del 95%, en la Figura 2.10, se muestra el diagrama de Pareto resultante.

Eficiencia térmica (η , %)

Según el diagrama de Pareto (Figura 2.10), los factores CCG y etapa afectan estadísticamente la η ; mientras que la relación CA/GA no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre esta variable de desempeño. Como se analizó en la sección 2.3.1.1.1 y en el CV₂ (sección 2.3.2), la variación en las condiciones del flujo del CA es leve para los niveles estudiados en este trabajo; por lo tanto, la relación CA/GA no influye significativamente sobre los parámetros energéticos y ambientales de la estufa basada en gasificación.

Para el diseño de las CCG, en el CS.S2, la estufa alcanzó valores promedio de η de 25.57% y 24.69% para la CCG1 y CCG2, respectivamente (Figura 2.9a). Es decir, la η aumentó en ~4% para la CCG1 con respecto a la CCG2. En el HS.S2 se alcanzaron η promedio de 27.64% con la CCG1 y de 24.99% con la CCG2 (Figura 2.9a), lo cual indica que la η aumentó en un 11% con la CCG1. Las eficiencias térmicas en función de las CCGs para la S1 de los arranques CS y HS se analizaron en la sección 2.3.1.1.1. En todos los modos de operación, la η fue mayor con la CCG1 debido a las mejores

condiciones de mezclado (entre el CA y el gas de gasificación) en la zona de combustión (ver sección 2.3.2).

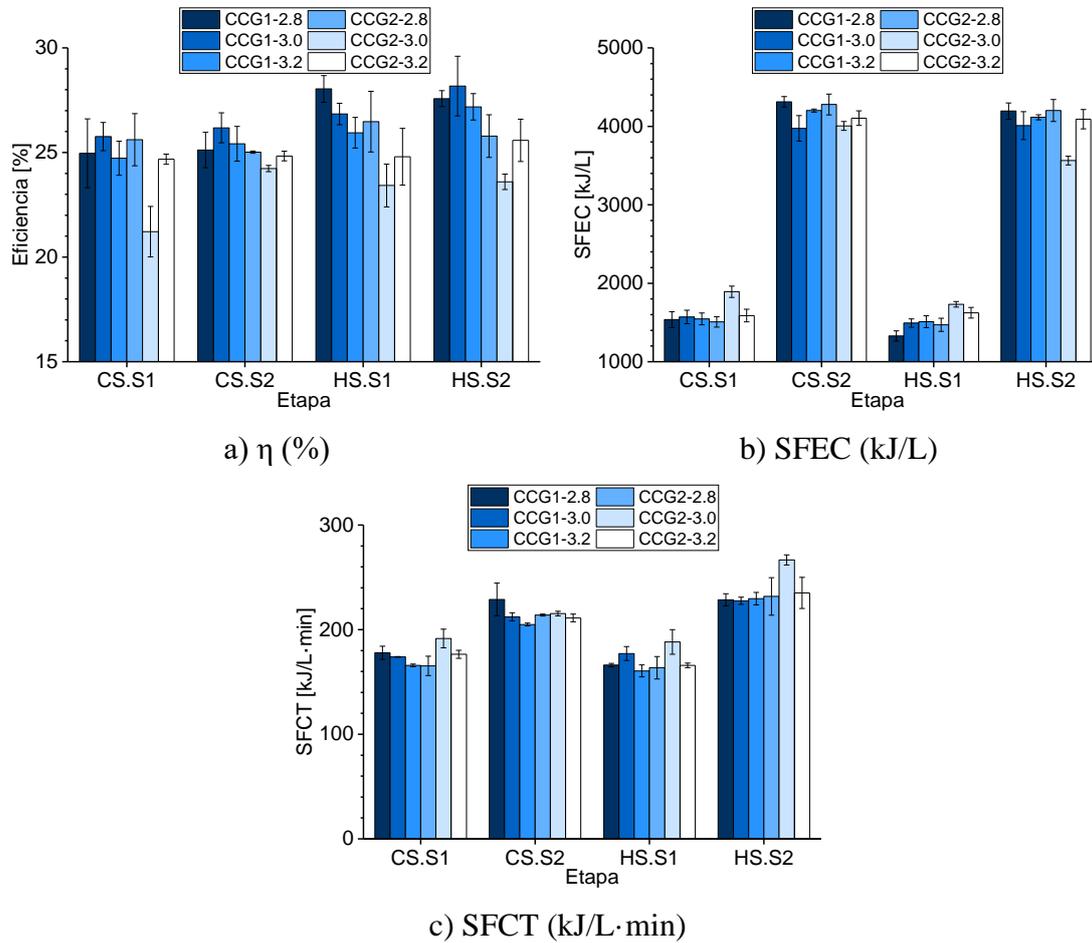


Figura 2.9. Parámetros energéticos de la estufa basada en gasificación en las etapas S1 y S2 bajo los arranques en frío y en caliente (CS.S1, CS.S2, HS.S1 y HS.S2).

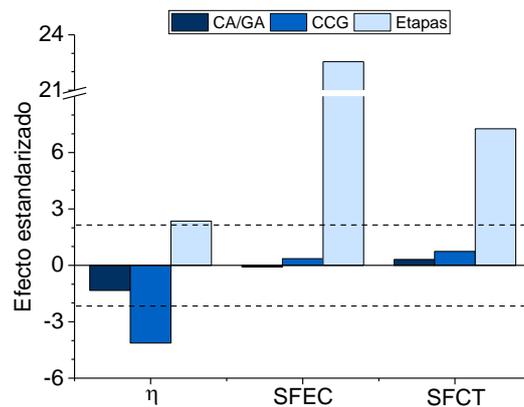


Figura 2.10. Diagrama de Pareto: efecto de la relación CA/GA, CCG y etapas S1 y S2 del protocolo WBT sobre los parámetros energéticos de la estufa basada en gasificación con WP bajo CS.S1, CS.S2, HS.S1 y HS.S2.

En cuanto al factor etapa, la η alcanzó valores promedio de 24.49% para el CS.S1 y 25.13% para el CS.S2, lo que equivale a una η ~3% mayor para el CS.S2. En el HS, se alcanzaron valores promedio para la η de 25.92% en el HS.S1 y 26.31% en el HS.S2 (Figura 2.9a), correspondiente a una η ~2% mayor para el HS.S2. Como se explicó en la sección 2.3.1.1.1 y en el CV₃ (sección 2.3.3), el mayor LHV_{pg} promovido por la mayor cantidad de especies gaseosas combustibles como el CO y CH₄ en las etapas del HS, favorecieron una mayor cantidad de energía para calentar el agua y, con ello, la η aumentó en el HS. Por otro lado, las mayores eficiencias conseguidas en la S2 de ambos arranques se pueden atribuir a una mayor cantidad de $E_{w,t}$ (Ec. (2.12)). Los valores para $E_{w,t}$ fueron 1033.4 kJ, 2692.5 kJ, 1036.3 kJ y 2732.7 kJ para CS.S1, CS.S2, HS.S1 y HS.S2, respectivamente. Estos resultados indican que la cantidad de energía suministrada en CS.S2 fue ~62% mayor frente a CS.S1; del mismo modo, la cantidad de energía suministrada en HS.S2 fue ~62% mayor frente a HS.S1, favoreciendo la eficiencia en estas etapas. Los valores para $E_{s,bms}$ fueron 4253.36 kJ, 10716.88 kJ, 4024.74 kJ y 10363.18 kJ para CS.S1, CS.S2, HS.S1 y HS.S2, respectivamente. Representando un incremento de ~60% en la energía suministrada por la biomasa en CS.S2 frente a CS.S1 y un incremento del ~61% en HS.S2 frente a HS.S1. El menor aumento en la energía suministrada por la biomasa (relacionada con el consumo de combustible) en comparación con la energía suministrada al agua, favoreció el incremento en la η para S2. Este resultado es consecuencia de una menor cantidad de energía invertida para calentar las paredes del reactor en S2.

Consumo específico de energía (SFEC, kJ/L)

Tal como se observa en la Figura 2.10, el factor CCG no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el SFEC. Este resultado es consecuencia de las leves variaciones porcentuales del SFEC comparando la CCG1 y la CCG2 en cada una de las etapas, puesto que, en el CS.S2 el SFEC alcanzó un valor promedio de 4162.19 kJ/L con la CCG1 y de 4129.54 kJ/L con la CCG2 (Figura 2.9b), lo que equivale a una diferencia de ~1%. Por otro lado, en el HS.S2, la CCG1 tuvo un SFEC ~4% mayor con respecto al de la CCG2, con valores promedio de 4106.37 kJ/L y 3951.86 kJ/L, respectivamente. El SFEC en función de las CCGs para el CS.S1 y HS.S1 se analizaron en la sección 2.3.1.1.1.

El factor etapa (S1 y S2) tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el SFEC (Figura 2.10). Este resultado se debe a la diferencia significativa entre los valores obtenidos en el CS.S1 y HS.S1 (1606.82 kJ/L y 1526.13 kJ/L, respectivamente), en comparación con las etapas CS.S2 y HS.S2 (Figura 2.9b), con valores de 4145.86 kJ/L y 4029.11 kJ/L, respectivamente. El SFEC es un 61% mayor para el CS.S2 frente al CS.S1, y un 62% mayor para HS.S2 frente al HS.S1. El mayor SFEC en la S2, en ambos tipos de arranque (CS y HS), se debe a que en la S2 se simula una ebullición

prolongada manteniendo constantes el flujo másico de GA y el agua con que inició la prueba WBT en la S1, adicionalmente (bajo la S2), la estufa opera por un período de tiempo mayor hasta que en el lecho de combustible quede solo biocarbón. Esto genera una diferencia en el tiempo de duración de la prueba y se ve reflejada en el consumo de biomasa ($m_{bms.c}$ Ecu. 2.6), con valores promedio de 253.31 g, 240.59 g, 653.58 g y 635.17 g, para CS.S1, HS.S1, CS.S2 y HS.S2, respectivamente. El mayor $m_{bms.c}$ en la S2 del CS y el HS explica el mayor SFEC en esta etapa.

Consumo específico de energía por unidad de tiempo (SFCT, kJ/L·min)

El diseño de las CCGs no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el SFCT (Figura 2.10). Los valores promedio del SFCT en el CS.S2 fueron de 215.36 kJ/L·min para la CCG1 y de 213.48 kJ/L·min para la CCG2 (Figura 2.9c), lo cual representan una variación de ~1%. Bajo el HS.S2, se alcanzaron valores en el SFCT de 245.62 kJ/L·min y 261.45 kJ/L·min para la CCG1 y CCG2, respectivamente, siendo mayor el SFCT con la CCG2 en ~6%. El SFCT para la etapa S1 del CS y del HS se analizaron en la sección 2.3.1.1.1, y en ambos tipos de arranque se encontró un mayor SFCT con la CCG2 (3%). Estos resultados indican que los diseños de la CCG1 y la CCG2 no tienen un efecto significativo sobre el SFCT.

En cuanto al factor etapa (S1 y S2), este parámetro tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el SFCT al alcanzar valores de 214.42 kJ/L·min para el CS.S2 y 253.54 kJ/L·min para el HS.S2, indicando que el SFCT fue ~15% mayor en el HS.S2. Similarmente, el SFCT fue 18% mayor en el CS.S2 frente a CS.S1 (175.17 kJ/L·min), y 33% mayor en HS.S2 frente a HS.S1 (170.25 kJ/L·min). El mayor SFCT en la etapa S2 de ambos arranques es consecuencia de un mayor aumento en el SFEC en comparación con el incremento alcanzado en el tiempo de duración de la prueba (Ec. (2.14)). Como se describió arriba, el SFEC aumentó en un 61% para el CS.S2 con respecto al CS.S1, e incrementó en 62% para el HS.S2 frente al HS.S1. Mientras tanto, el tiempo de duración de la prueba fue un 53% mayor para el CS.S2 frente al CS.S1, con valores de 1160 s y 550 s, respectivamente; y para HS.S2 el tiempo de duración de la prueba fue 44% mayor (954 s) frente a HS.S1 (538 s). Por lo tanto, el aumento del consumo de biomasa es mayor que el incremento del tiempo de duración de la prueba; consecuentemente, el SFCT en la S2 aumenta.

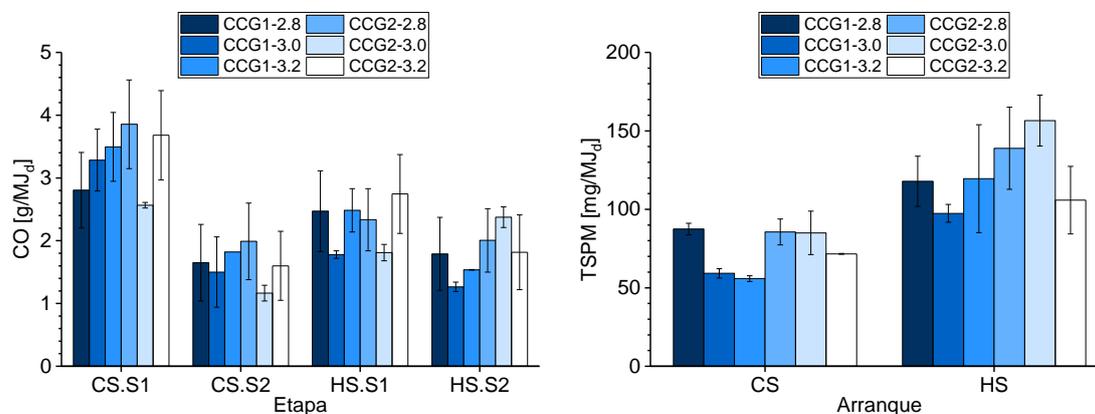
2.3.1.2.2. Emisiones específicas de CO y TSPM

En la Figura 2.11, se presenta el EF_{CO} y las emisiones de material particulado suspendido total (EF_{TSPM}) de la estufa basada en gasificación con WP, bajo los factores relativos a la relación CA/GA (3 niveles, 2.8, 3.0 y 3.2) y la CCG (2 niveles, CCG1 y CCG2). Además, para el EF_{CO} se estudia el

factor etapa (S1 y S2) en el CS y HS para un total de 4 niveles (CS.S1, CS.S2, HS.S1 y HS.S2), y para las FE_{TSPM} se analiza el efecto del factor arranque con 2 niveles (CS y HS) (sección 2.2.7.1). En la Figura 2.12 se muestra la significancia estadística mediante el diagrama de Pareto con un intervalo de confianza del 95% para el EF_{CO} (Figura 2.12a) y el EF_{TSPM} (Figura 2.12b), en función de los factores evaluados.

Emisiones específicas de CO (g/MJ_d)

El EF_{CO} está estadísticamente afectado por el factor etapa (S1 y S2); mientras que los factores relación CA/GA y CCG no tienen un efecto significativo sobre las emisiones específicas de CO (Figura 2.12a). Con relación a la CCG, este factor en el CS.S2 alcanzó un valor de 1.66 g/MJ_d con la CCG1; mientras que la CCG2 alcanzó un valor de 1.59 g/MJ_d (4% mayor EF_{CO} con la CCG1). En el HS.S2 los valores del EF_{CO} fueron 1.53 g/MJ_d y 2.07 g/MJ_d para la CCG1 y la CCG2, respectivamente (26% mayor EF_{CO} para CCG2). Como se analizó en la sección 2.3.1.1.2, la estufa TLUD operando con WP y bajo CS.S1 alcanzó un EF_{CO} 5% mayor con la CCG2, y bajo HS.S1 obtuvo un EF_{CO} 2% mayor con la CCG2. Estos resultados indican que las emisiones específicas generadas por ambas cámaras de combustión son similares; no obstante, los mayores niveles alcanzados por la CCG2 se deben a la menor turbulencia de este diseño (sección 2.3.2).



a) EF_{CO} (g/MJ_d) en las etapas 1 y 2 de los arranques en frío y en caliente (CS.S1, CS.S2, HS.S1 y HS.S2).
 b) EF_{TSPM} (mg/MJ_d) en función del tipo de arranque (CS y HS).

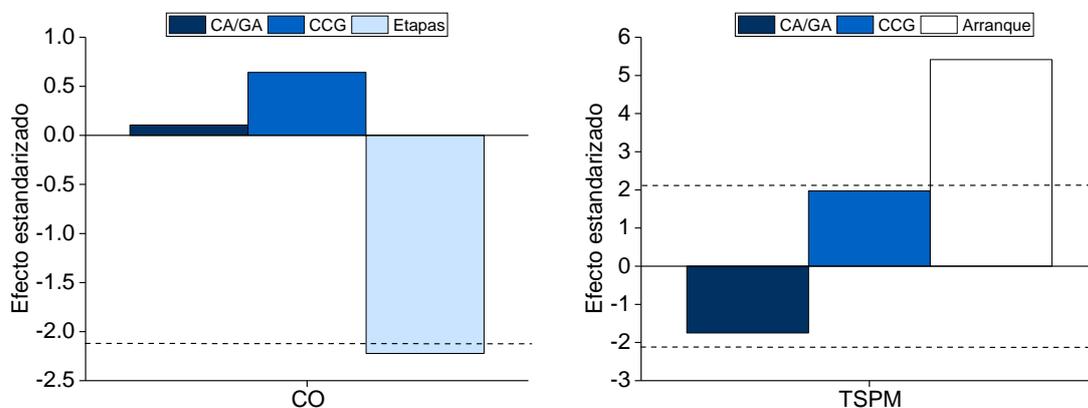
Figura 2.11. EF_{CO} (g/MJ_d) y EF_{TSPM} (mg/MJ_d) de la estufa basada en gasificación con WP

Con respecto a las etapas, el EF_{CO} fue de 3.28 g/MJ_d en el CS.S1 y de 1.62 g/MJ_d en el CS.S2, lo que representa una disminución del doble al pasar de CS.S1 a CS.S2. En el caso del HS, el EF_{CO} alcanzó valores de 2.27 g/MJ_d en el HS.S1 y 1.80 g/MJ_d en el HS.S2, es decir, una reducción del 26% en el HS.S2. Este resultado es consecuente con el análisis realizado en la sección 2.3.1.1.2 (EF_{CO} en la S1),

en el que se concluyó que las mayores temperaturas presentes en el gas de gasificación debido al precalentamiento de la estufa (etapas CS.S2, HS.S1 y HS.S2), favorecieron las reacciones de oxidación en la zona de combustión y con ello la obtención de menores emisiones de CO [19], [56].

Emisiones específicas de TSPM (mg/MJ_d)

Según el diagrama de Pareto ilustrado en la Figura 2.12b, el único factor que tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el EF_{TSPM} es el tipo arranque (CS y HS); la relación CA/GA y la CCG no afectan estadísticamente las emisiones específicas de TSPM. Particularmente, el factor CCG en el CS alcanzó un EF_{TSPM} promedio de 67.50 mg/MJ_d con la CCG1 y 80.73 mg/MJ_d con la CCG2, correspondiente a una reducción de ~20% en las emisiones de TSPM con la CCG1. Similarmente, bajo el HS, el EF_{TSPM} fue ~20% menor con la CCG1, con valores promedio de 111.64 mg/MJ_d y 133.77 mg/MJ_d para la CCG1 y la CCG2, respectivamente. Según Kshirsagar y Kalamkar [47] las emisiones específicas de TSPM en función de la CCG disminuyen con una mayor turbulencia en el flujo de CA, debido a que se mejora el mezclado entre el gas de gasificación y el CA. Tal como se analiza en la sección 2.3.2, el Re ponderado para la CCG1 alcanzó un valor ~11% mayor con respecto a la CCG2, por lo que el EF_{TSPM} disminuye para la CCG1 debido a que esta CCG promueve un mejor mezclado entre el gas de gasificación y el CA.



a) Diagrama de Pareto: efecto de la relación CA/GA, CCG y etapa sobre el EF_{CO} (g/MJ_d)

b) Diagrama de Pareto: efecto de la relación CA/GA, CCG y arranque sobre el EF_{TSPM} (mg/MJ_d).

Figura 2.12. Diagrama de Pareto para el EF_{CO} (g/MJ_d) y el EF_{TSPM} (mg/MJ_d) de la estufa basada en gasificación con WP.

El factor arranque tuvo valores promedio de 74.11 mg/MJ_d en el CS y 122.70 mg/MJ_d en el HS, lo que equivale a una reducción en un 40% de las emisiones de TSPM en el CS. La mayor cantidad de TSPM en el HS se atribuye al mayor dosado de gasificación (F_r) alcanzado en el HS (sección 2.3.3),

el cual promueve una mayor concentración de alquitranes en el gas de gasificación, cuyas especies son precursoras de la formación de MP [66]. Comparando las emisiones de TSPM de estufas tradicionales cuyos valores se encuentran entre 219 mg/MJ_d y 347 mg/MJ_d [32], [67], la estufa TLUD estudiada en este trabajo alcanzó reducciones entre 65% y 80%. Adicionalmente, los valores obtenidos en las emisiones de TSPM son comparables con otras estufas mejoradas operando con madera como combustible, cuyos valores se encuentran entre 105 mg/MJ_d y 207 mg/MJ_d [32], [33], [37], [67].

2.3.2. Volumen de control 2 (CV₂): Cámara de combustión

Eficiencia energética

El CV₂ se caracteriza mediante la eficiencia energética de la cámara de combustión (η_{CCG}) en función de los factores controlables en la estufa de cocción (Figura 2.13), tales como densidad de biomasa (560 kg/m³ para WP y 151 kg/m³ para WCH), relación CA/GA (2.8, 3.0 y 3.2), geometría de la cámara de combustión (CCG1 y CCG2), y modo de arranque del protocolo WBT 4.2.3 (CS y HS). En la Figura 2.14 se presenta el diagrama de Pareto obtenido tras realizar el ANOVA correspondiente, mostrando la significancia de los factores analizados sobre la η_{CCG} con un intervalo de confianza del 95%.

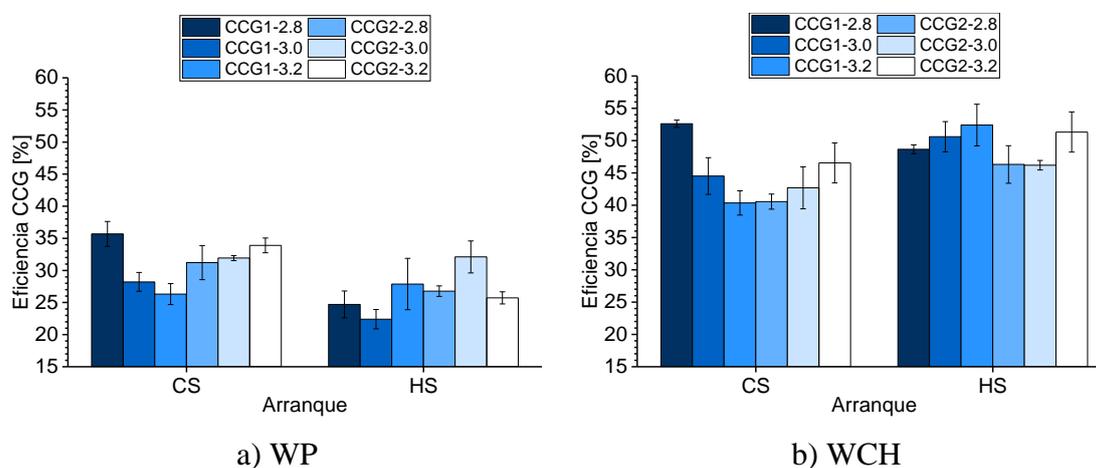


Figura 2.13. Eficiencia energética de la cámara de combustión (η_{CCG} , %) en función de los parámetros controlables de la estufa de cocción.

De acuerdo con el ANOVA y el diagrama de Pareto que deriva de este análisis, la densidad de la biomasa tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la η_{CCG} (Figura 2.14). Con respecto al tipo de combustible, se destaca que las WCH (151 kg/m³) alcanzaron en promedio una η_{CCG} ~53% mayor con respecto a la de los WP (560 kg/m³), con valores promedio de 43.84% y 28.61%, respectivamente (Figura 2.13a y b). La potencia suministrada o entregada al agua (P_w , kW) no

presenta una diferencia significativa al variar la densidad de la biomasa, ya que el volumen de 3 L fue constante (Ec. (2.18)). Por lo tanto, el resultado de la η_{CCG} se atribuye a la potencia del gas de gasificación (P_{pg} , kW). La potencia del gas de gasificación de las WCH fue de 4.97 kW, la cual está directamente relacionada con el menor \dot{V}_{pg} y LHV_{pg} en comparación con la potencia del gas de los WP (6.78 kW) (Ec. (2.19)). Así, cuando el denominador disminuye para las WCH en la Ec. (2.17), y el numerador es constante (potencia entregada al agua), la eficiencia aumenta consecuentemente. El proceso de gasificación en la estufa se explica en detalle en la sección 2.3.3.

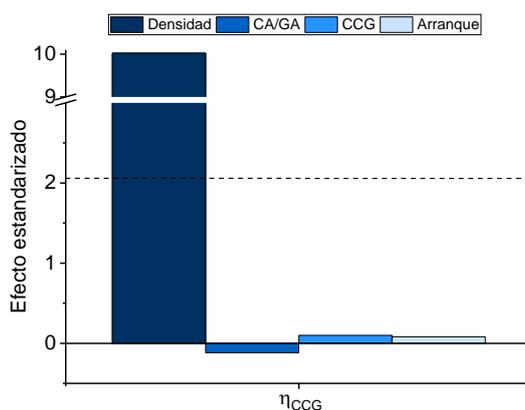


Figura 2.14. Diagrama de Pareto de la η_{CCG} (CV_2) de la estufa de cocción basada en gasificación en función de los parámetros controlables.

La η_{CCG} en función de la relación CA/GA no presenta una tendencia específica (Figura 2.13). Adicionalmente, la relación CA/GA no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la η_{CCG} (Figura 2.14). Este comportamiento puede ser explicado mediante los campos de velocidades (ANEXO 2.A) y el Re (Figura 2.15) estimados mediante simulación CFD para ambas CCGs (CCG1, CCG2) y para las relaciones CA/GA (2.8, 3.0, y 3.2). La variación del Re promedio en función de la relación CA/GA es inferior al 6% en cada hilera (hilera superior -TR- e hilera inferior -LR-) de las CCGs (Figura 2.15), por lo que las condiciones del flujo del CA son similares y, por tanto, la variación de la η_{CCG} en función de la relación CA/GA no es significativa.

El Re ponderado de cada CCG corresponde a la sumatoria de los productos entre el Re de cada hilera de agujeros y su porcentaje de área de salida de CA. Es decir, $Re_{ponderado} = \sum Re_i \times AP_i$, con $i=TR$ y LR ; para CCG1, $AP_{TR}=AP_{LR}=50\%$, y para CCG2, $AP_{TR}=60\%$, y $AP_{LR}=40\%$. El Re ponderado alcanzó un valor de 3579 para la CCG1, mientras que para la CCG2 se obtuvo un valor de 3214; es decir, el Re de la CCG1 es ~11% mayor con respecto a la CCG2, lo cual promueve un mejor mezclado entre el gas de gasificación y el CA en la CCG1, generando menores emisiones de CO en la estufa TLUD [19]. Las magnitudes del Re ponderado indican que el flujo de CA se encuentra en la zona de

transición en ambas CCGs [68]. La variación de la desviación estándar del Re es consecuencia del campo de velocidad del CA a la salida de las ranuras de las CCGs (Figura 2.15), la cual varía hasta 3 m/s en una misma ranura debido a su geometría (ver Figura 2.A1 y la Figura 2.A2).

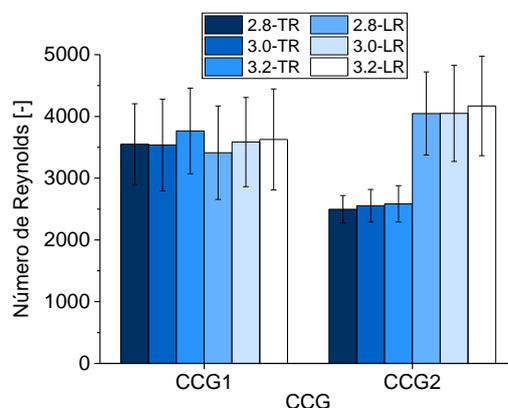


Figura 2.15. Número de Reynolds promedio del flujo de CA a través de las hileras superior e inferior de las CCG1 y CCG2 en función de las diferentes relaciones CA/GA (2.8, 3.0 y 3.2).

Con respecto al modo de arranque, se encontró que este factor no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la η_{CCG} (Figura 2.14). Sin embargo, la η_{CCG} disminuyó $\sim 17\%$ al pasar de CS a HS para los WP, con valores promedio de 31.21% y 26.6%, respectivamente. Una tendencia contraria se encontró con las WCH, puesto que la η_{CCG} aumentó de 44.55% a 49.25% al pasar de CS a HS. El comportamiento para los WP se relaciona con un aumento del $\sim 21\%$ en la P_{pg} , al pasar de 5.99 kW en el CS a 7.56 kW en el HS. Este comportamiento se atribuye a un aumento de $\sim 4\%$ en el \dot{V}_{pg} (7.78 Nm^3/h en el CS y 8.14 Nm^3/h en el HS) y a un incremento de $\sim 17\%$ en el LHV_{pg} alcanzado con la estufa precalentada (2.76 MJ/m^3 en el CS y 3.33 MJ/m^3 en el HS) (ver sección 2.3.3). Adicionalmente, el incremento en la P_{pg} es $\sim 76\%$ mayor al aumento obtenido en la potencia asociada al agua ebullición (P_w) usando WP bajo el HS. El incremento de P_w es del $\sim 4\%$ al pasar de 1.88 kW en el CS a 1.96 kW en el HS; consecuentemente, el denominador de la Ec. (2.17) aumenta y la η_{CCG} disminuye.

Para las WCH, la P_w aumentó en $\sim 13\%$ al pasar de CS a HS; mientras que la P_{pg} alcanzó 4.73 kW para CS y 5.24 kW para HS. En consecuencia, el incremento de la P_w es mayor que el aumento de la P_{pg} con la estufa precalentada, favoreciendo la η_{CCG} (Ec. (2.17)). El mayor valor alcanzado para la P_w puede ser atribuido a una disminución del $\sim 14\%$ en el tiempo de la prueba al pasar de 497 s en el CS a 435 s en HS. Si bien para las WCH, el \dot{V}_{pg} y el LHV_{pg} aumentaron en $\sim 2\%$ y $\sim 8\%$, respectivamente, durante el HS. Estos aumentos son de menor proporción al incremento registrado en la potencia del agua, dado el menor tiempo de la prueba.

Los valores de eficiencia obtenidos en las cámaras de combustión con WCH -CV₂- (no para la estufa en su conjunto global) son cercanos a las eficiencias presentadas en el *Clean Cooking Catalog* de *Clean Cooking Alliance* para estufas de cocción que funcionan con GLP como combustible (~49% de eficiencia) [62]. Comparando con otras estufas que trabajan con otros biocombustibles gaseosos como el biogás, la eficiencia térmica de la CCG alcanzada con WCH (43.84% en promedio) es similar a las reportadas por Sukhwani *et al.* [69] y por Demissie *et al.* [70] con valores de 43% y 43.6%, respectivamente. Este resultado es atribuido principalmente a las menores P_{pg} obtenidas con las WCH, las cuales se reflejan en el incremento de la η_{CCG} .

2.3.3. Volumen de control 3 (CV₃): Proceso de gasificación

El CV₃ corresponde al proceso de gasificación de WP y WCH en el lecho de la estufa, el cual representa un reactor tipo TLUD o *reverse downdraft* a presión atmosférica. El agente gasificante es aire a una tasa fija de $0.12 \pm 3.58 \times 10^{-3}$ kg/m²/s para ambas biomásas. En la Figura 2.16 se muestran los parámetros característicos del proceso de gasificación: T_{max} (°C) medida cerca de la pared del reactor (sección 2.2.5), F_r (adimensional), y V_b (mm/min). Además, la \dot{m}_{bms} (kg/h/m²), la composición en base seca (% vol), \dot{V}_{pg} (Nm³/h) y LHV_{pg} (kJ/Nm³) del gas de gasificación, CGE (%), Y_{pg} (Nm³_{pg}/kg_{bms}) y $Y_{biochar}$ (% wt). En la Figura 2.17 se muestran los resultados estadísticos a partir del diagrama de Pareto para cada una de las variables respuesta analizadas en función de los factores considerados, densidad de la biomasa (WP y WCH) y tipo de arranque del proceso (CS y HS) para un intervalo de confianza del 95%. El efecto de las especies del gas de gasificación se ve reflejado en el LHV_{pg}; por lo tanto, se analiza estadísticamente el LHV_{pg} en lugar de cada especie del gas.

Según el diagrama de Pareto derivado del ANOVA, la densidad de la biomasa tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la T_{max} (Figura 2.17). La T_{max} de los WP (391.07 °C) fue ~70% mayor en promedio con respecto a la temperatura alcanzada con las WCH (229.70 °C), como se muestra en la Figura 2.16a. La tasa de liberación de calor al interior del lecho aumentó por el mayor poder calorífico de los WP (19.03 MJ/kg) frente a 16.85 MJ/kg para las WCH (Tabla 2.1). Adicionalmente, el mayor factor de empaquetamiento (PF, por sus siglas en inglés) de los WP (PF=0.48, Tabla 2.1) con respecto al PF de las WCH (PF=0.36, Tabla 2.1) [45] promueve una mayor absorción del calor en la fase sólida de los WP, transferido por radiación [5], [71]. La mayor absorción de la intensidad de radiación genera una mayor concentración de energía en el frente de reacción y, por ello, la mayor temperatura registrada para los WP. Aunque el modo de arranque no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre la T_{max} (Figura 2.17), se obtuvo una leve reducción de la T_{max} en ambas biomásas para el HS con respecto al CS, la cual se relaciona con el incremento del F_r en HS

por el mayor consumo de biomasa (Figura 2.16a y b), resultando una menor temperatura en el frente de reacción [5].

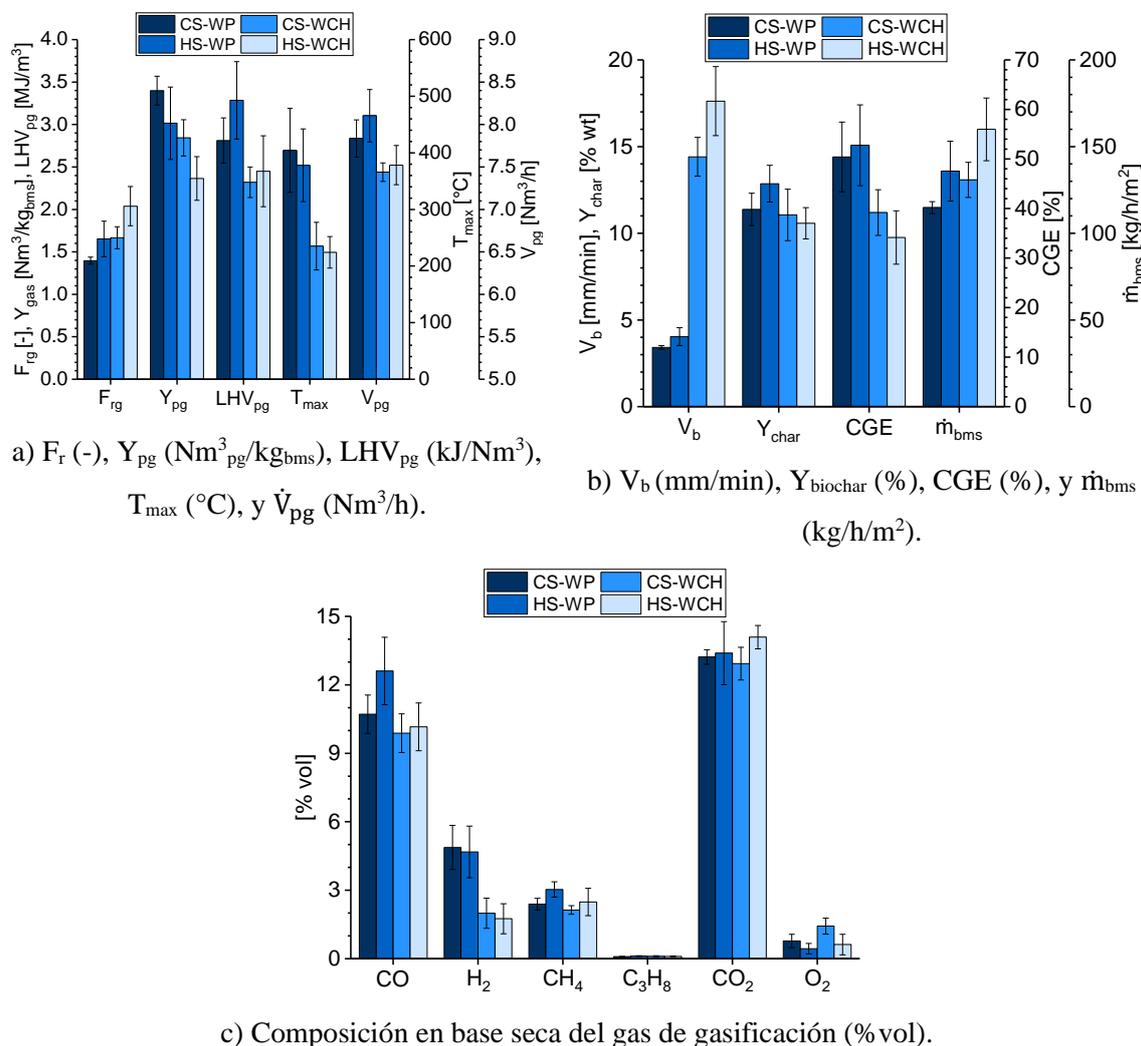


Figura 2.16. Parámetros del proceso de gasificación para WP y WCH en función del modo de arranque CS y HS.

La densidad de la biomasa y el modo de arranque tienen un efecto estadísticamente significativo sobre el F_r (Figura 2.17), el cual aumentó en promedio $\sim 22\%$ para las WCH con respecto a los WP (Figura 2.16a). Esto se atribuye a las mayores tasas de quemado (V_b) y consumo de biomasa (\dot{m}_{bms}) de las WCH (Figura 2.16b) [5], [71]. El precalentamiento del reactor en el HS favorece el secado de la biomasa fresca, lo cual reduce la demanda energética del frente de reacción para procesar la biomasa fresca. Consecuentemente, la velocidad de reacción y la tasa de consumo de biomasa aumentan [71]. Por lo tanto, para el HS, el F_r aumentó en $\sim 18\%$ para los WP y $\sim 22\%$ para las WCH en comparación con el CS.

En este trabajo se encontró un efecto contrario entre el dosado relativo de gasificación (F_r) y la composición del gas de gasificación para estos dos tipos de biomásas (Figura 2.16a y c). Aunque el F_r promedio para los WP fue 1.52 y el de las WCH fue 1.85, se obtuvo una mayor concentración de especies gaseosas combustibles para los WP, cuya composición promedio fue del 16%, 18% y 155% mayor para el CO, CH₄ y H₂, respectivamente, frente a la composición del gas de las WCH. En la Figura 2.16c se observa una disminución en el H₂ al comparar el CS con el HS en ambos tipos de biomasa. Las menores temperaturas en el HS redujeron las velocidades de las reacciones secundarias base para la obtención de H₂, entre ellas, el craqueo y el reformado de hidrocarburos y alquitranes, y la reducción del carbón con el vapor de agua [72]. Para ambas biomásas, el CO y el CH₄ tienden a aumentar en el HS con respecto al CS. Este comportamiento está relacionado con el mayor F_r atribuido al aumento de la V_b (Figura 2.16a y b) [45].

Con respecto a V_b , ambos factores tienen un efecto estadísticamente significativo, aunque el mayor efecto es generado por la densidad de la biomasa (Figura 2.17). A pesar de la menor temperatura alcanzada por las WCH, la V_b promedio de esta biomasa fue 4.3 veces mayor que la alcanzada por los WP (Figura 2.16b). Este comportamiento se atribuyó a la mayor penetración de la transferencia de calor por radiación en la fase sólida de las WCH, cuyo mecanismo favorece los procesos de secado y devolatilización de la biomasa fresca, promoviendo una mayor velocidad de reacción [5], [60]. En cuanto al modo de arranque, al pasar del CS al HS, la V_b incrementó en un 35% para los WP y en un 22% para las WCH. Esto se atribuye al calor residual en las paredes de la estufa cuando el proceso de gasificación se desarrolla bajo el HS. La densidad de la biomasa y modo de arranque tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la \dot{m}_{bms} (Figura 2.17). La \dot{m}_{bms} alcanzó un valor de 145.39 kg/h/m² para las WCH frente a 125.33 kg/h/m² para los WP (Figura 2.16b). Comparando el HS con respecto al CS, la \dot{m}_{bms} aumentó en un 18% en el HS para WP y en un 22% para WCH. La tendencia en la \dot{m}_{bms} es similar a la observada para la V_b debido a que ambas variables están correlacionadas (Ec. (2.21)) [60].

Como consecuencia de la mayor concentración de especies gaseosas alcanzada por los WP, el LHV_{pg} aumentó en ~28% con respecto al de los WCH, con valores promedio de 3047.90 kJ/Nm³ para los WP y 2384.58 kJ/Nm³ para las WCH (Figura 2.16a). La mayor concentración de especies gaseosas combustibles registrada por los WP se atribuye a su mayor temperatura de reacción en el frente de llama, la cual favoreció las reacciones de reducción (C+CO₂→2CO, C+2H₂→CH₄ y C+H₂O→CO+H₂) y, con ello, la formación de especies gaseosas combustibles [73]. El \dot{V}_{pg} alcanzado por los WP fue un 7% mayor que el de las WCH, con valores de 7.97 Nm³/h y 7.48 Nm³/h,

respectivamente. El mayor \dot{V}_{pg} de los WP se relaciona con su mayor densidad aparente (559.97 kg/m^3 , Tabla 2.1), la cual contribuye a una mayor cantidad de biomasa por unidad de volumen del reactor, favoreciendo el aumento de la producción de gas por conservación de masa. La densidad de la biomasa y el modo de arranque tienen un efecto estadísticamente significativo en LHV_{pg} y \dot{V}_{pg} , siendo en ambos casos la densidad de la biomasa el factor con mayor efecto (Figura 2.17). En cuanto a la CGE, la densidad de la biomasa afecta estadísticamente este parámetro. La CGE fue en promedio 51.6% y 36.7% para los WP y las WCH, respectivamente (Figura 2.16b). Esta diferencia de ~41% se atribuye al mayor flujo y LHV_{pg} del gas de gasificación, así como al menor consumo de biomasa (~16%) alcanzados con los WP. Por lo tanto, la potencia asociada al gas de gasificación aumenta, mientras que la energía suministrada por la biomasa al proceso de gasificación disminuye y, consecuentemente la CGE aumenta [51]. En HS, el incremento de ~17% en el LHV_{pg} para los WP favoreció una CGE ~5% mayor con respecto al CS. Por su parte, para las WCH en HS, el aumento de ~6% en el LHV_{pg} no fue suficiente para compensar el aumento del \dot{m}_{bms} (~22%) durante este arranque, por lo que la CGE disminuyó en ~13% al pasar de CS a HS [6].

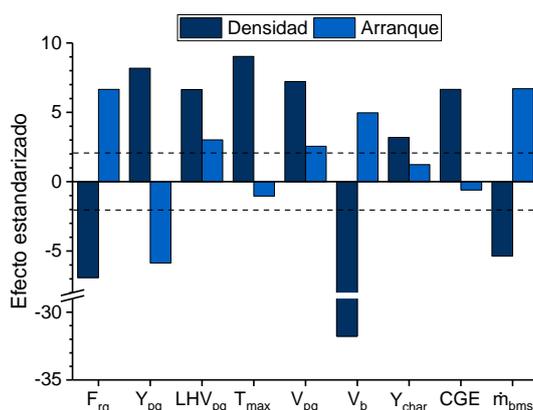


Figura 2.17. Diagrama de Pareto de los efectos de la densidad y el modo de arranque sobre los parámetros del proceso de gasificación.

La densidad de la biomasa y modo de arranque afectan estadísticamente el Y_{pg} (Figura 2.17). El Y_{pg} fue en promedio 23% mayor para los WP con respecto a las WCH. Esto se debe a que los WP alcanzan un mayor \dot{V}_{pg} (~7%) y menor \dot{m}_{bms} (~16%). Con relación al efecto del modo de arranque, al pasar del CS al HS, el Y_{pg} disminuyó en un 11% para los WP y en un 17% para las WCH. Esta reducción se atribuye a que el incremento del \dot{V}_{pg} , 3% para los WP y 1% para las WCH al pasar de CS a HS, es menos significativo que el aumento en el \dot{m}_{bms} , 18% y 22% para los WP y las WCH, respectivamente (Figura 2.16a).

La densidad de la biomasa afecta de modo significativo el Y_{biochar} (Figura 2.17). Los WP alcanzaron un Y_{biochar} promedio del 12.12%, mientras que el de las WCH fue en promedio del 10.82%. La mayor producción de biocarbón para los WP se debe a su mayor densidad aparente [57]. Además, las biomásas con mayor contenido de lignina tienden a alcanzar mayor rendimiento de biocarbón [74]; en este caso, el contenido de lignina para los WP es ~12% mayor que el contenido de las WCH (43.74 %wt para los WP y 39.10 %wt para las WCH) [75]. Con relación al modo de arranque, al pasar de CS a HS, Y_{biochar} de los WP aumentó en un 13%, mientras que Y_{biochar} para WCH disminuyó en un 4% (Figura 2.16b). Este comportamiento se atribuye a la naturaleza fibrosa de las WCH y a su área superficial (BET), que es 4.0 veces mayor que la de los WP (BET WP = 1.16 m²/g, BET WCH = 4.66 m²/g), lo cual conlleva a favorecer las reacciones del proceso de gasificación y, consecuentemente, disminuye ligeramente el Y_{biochar} [75].

2.4. CONCLUSIONES

Con base en el análisis paramétrico experimental llevado a cabo en este capítulo, donde se evaluó el efecto de la densidad aparente de la biomasa, relación CA/GA, diseño de la CCG, y etapas del protocolo WBT 4.2.3 modificado, en el desempeño energético y emisiones de una estufa de cocción basada en gasificación de biomasa, la cual ha sido caracterizada en función de tres volúmenes de control (CV₁, CV₂, y CV₃), se destacan las siguientes conclusiones:

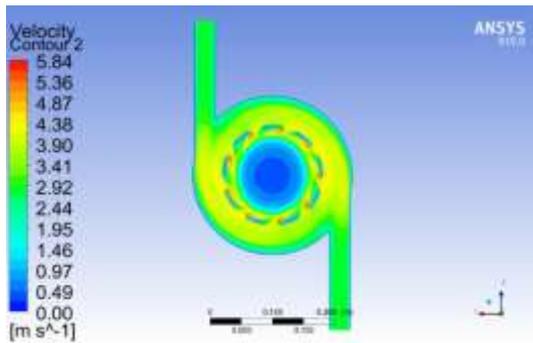
- En cuanto al rendimiento energético de la estufa basada en gasificación (CV₁) bajo el protocolo WBT, se encontró que la η promedio fue de 25.21% con los WP en comparación con 24.1% para las WCH, debido a la menor \dot{m}_{bms} para los WP. Con respecto al diseño de la CCG, la η en el CS.S1 aumentó en un 16% para la CCG1 (26.76%) frente a la CCG2 (23.15%), debido a una mayor turbulencia del CA a la salida de la CCG1. La mayor turbulencia en la CCG1 mejoró las condiciones de mezclado entre el gas de gasificación y el CA, lo que repercutió en la necesidad de invertir una menor cantidad de energía de la combustión para calentar el CA y, en cambio, produjo una mayor disponibilidad de energía a ser transferida a la olla. La densidad de la biomasa afectó de forma significativa el SFEC y el SFCT. La menor \dot{m}_{bms} para los WP permitió alcanzar un SFEC 7% menor frente a las WCH. Este resultado sumado a un t_{test} 18% mayor para los WP, generó que esta biomasa alcanzara un SFCT 21% menor frente a las WCH. La η alcanzada por la estufa TLUD con WP y WCH en comparación con las eficiencias reportadas para estufas tradicionales tipo 3P (10–14%) fue mayor en un 80% con los WP, y en un 72% con las WCH.

- Con relación a las emisiones de la estufa, el tipo de arranque del protocolo WBT es el único factor que tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el EF_{CO} y el TSPM. Los WP alcanzaron un EF_{CO} de 3.28 g/MJ_d y de 2.27 g/MJ_d en el CS y HS, respectivamente. Las WCH por su parte obtuvieron 3.03 g/MJ_d bajo CS y 2.47 g/MJ_d bajo HS. Las menores emisiones en el HS son consecuencia del precalentamiento de la estufa, el cual favoreció el secado de la biomasa y mayores temperaturas en el gas de gasificación, promoviendo las reacciones de oxidación en la zona de combustión (CCG). El TSPM varió de 74.11 mg/MJ_d en el CS a 122.70 mg/MJ_d en el HS. Comparando la estufa TLUD con respecto a la tradicional 3P, las EF_{CO} disminuyen en un 82%, y el TSPM disminuyó entre un 65% y un 79% para la estufa TLUD.
- Para la cámara de combustión (CV₂), volumen de control intermedio, se destaca que las WCH alcanzaron una η_{CCG} del 43.84% con respecto al 28.61% obtenido con los WP. El menor \dot{V}_{pg} y LHV_{pg} para las WCH causaron que la P_{pg} disminuyera en un 27% frente a la P_{pg} alcanzada con los WP. Este resultado, junto con una P_w similar para ambos tipos de biomasa, favorecieron un aumento en la η_{CCG} para las WCH. La variación en el Re promedio entre las hileras de las CCGs en función de la relación CA/GA fue inferior al 6%, lo que representó condiciones de flujo de CA similares para las relaciones CA/GA=2.8, 3.0 y 3.2. Se obtuvo un Re ~11% mayor para la CCG1 frente a la CCG2, promoviendo un mejor mezclado entre el gas de gasificación y el CA en la CCG1. Por otro lado, se encontró un comportamiento contrario en la η_{CCG} para los WP y las WCH cuando se analizó esta variable en función del modo de arranque. Para los WP se obtuvo una disminución en la η_{CCG} al pasar del 31.21% en CS al 26.6% en HS. Este resultado se atribuyó a un incremento de ~76% en la P_{pg} frente al incremento en la P_w cuando se operó la estufa en el HS. Por su parte, para las WCH, la η_{CCG} aumentó en un 10% al pasar de CS a HS, debido a un incremento de ~13% en la P_w frente al incremento del 11% en la P_{pg} con la estufa precalentada.
- Durante el proceso de gasificación (CV₃), los mayores valores de la densidad aparente, PF y poder calorífico de los WP, favorecieron el aumento de la T_{max} y $Y_{biochar}$ en ~70% y 12%, respectivamente, con respecto a las WCH. El menor PF para las WCH favoreció la penetración de la transferencia de calor por radiación en la fase sólida, derivando una V_b 4.3 veces más rápida y una \dot{m}_{bms} 16% mayor frente a los WP. En consecuencia, el F_r aumentó en ~22% para las WCH. La mayor T_{max} para los WP favoreció las reacciones de reducción y, con ello, la formación de una mayor concentración de especies gaseosas y un LHV_{pg} ~28% mayor.

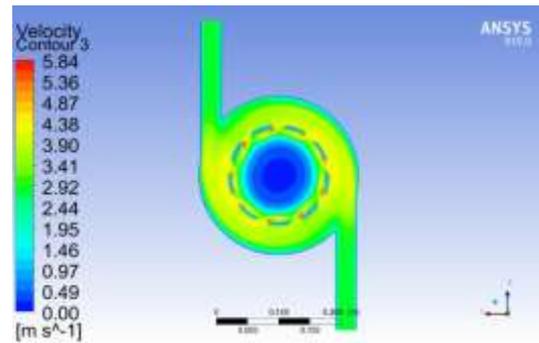
El valor alcanzado para el \dot{V}_{pg} fue 7.97 Nm³/h para los WP frente a 7.48 Nm³/h para las WCH, puesto que la mayor densidad de los WP genera una mayor cantidad de biomasa por unidad de volumen del reactor y, por conservación de masa, la producción de gas de gasificación aumentó. Finalmente, la CGE fue del 51.6% para los WP con respecto al 36.7% para las WCH. La mejor CGE para los WP se debió a que la potencia asociada al gas de gasificación aumentó y la energía suministrada por la biomasa al proceso de gasificación disminuyó, como resultado de los mayores \dot{V}_{pg} , LHV_{pg} y menor \dot{m}_{bms} alcanzados para los WP. Se destaca la relación encontrada entre la CGE y la eficiencia térmica de la estufa bajo el protocolo WBT 4.2.3.

2.5. ANEXO 2.A. CAMPOS DE VELOCIDADES DEL AIRE DE COMBUSTIÓN (CA) EN LAS CCG

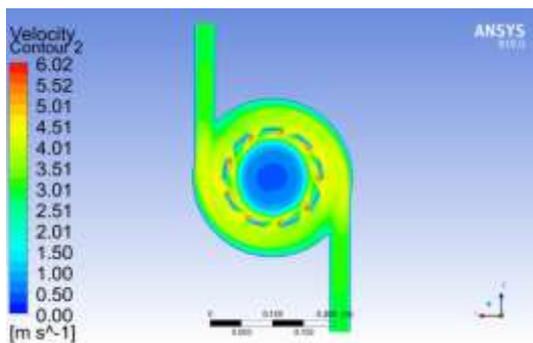
En la Figura 2.A1 y la Figura 2.A2, se presentan los campos de velocidades para la CCG1 y CCG2, respectivamente, caracterizados mediante simulación CFD. Los resultados se muestran por hileras debido a la distribución de agujeros en las CCG. TR hace referencia a la hilera superior y LR corresponde a la hilera inferior (ver Figura 2.2).



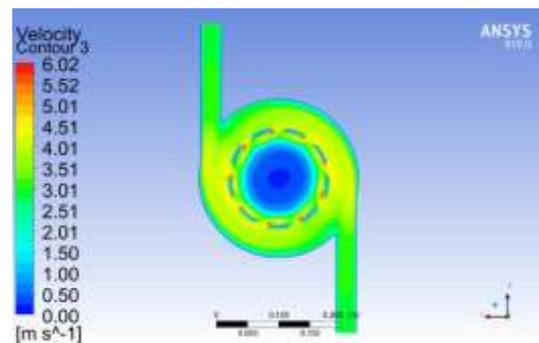
a) CC1-2.8-LR



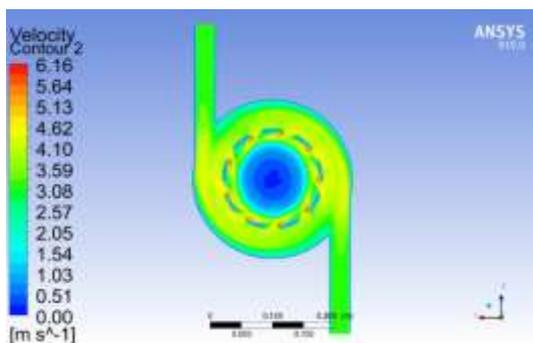
b) CC1-2.8-TR



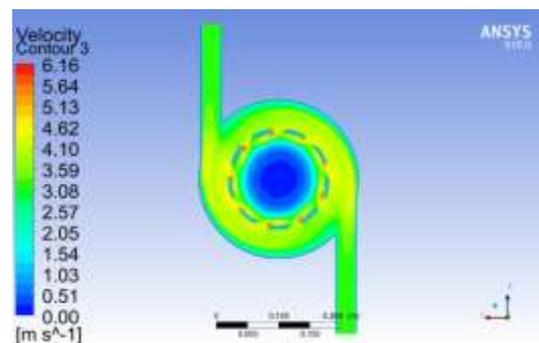
c) CC1-3.0-LR



d) CC1-3.0-TR

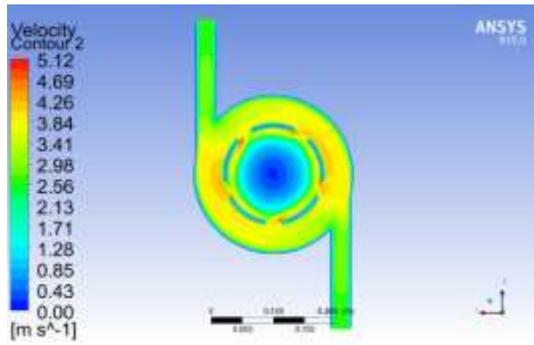


e) CC1-3.2-LR

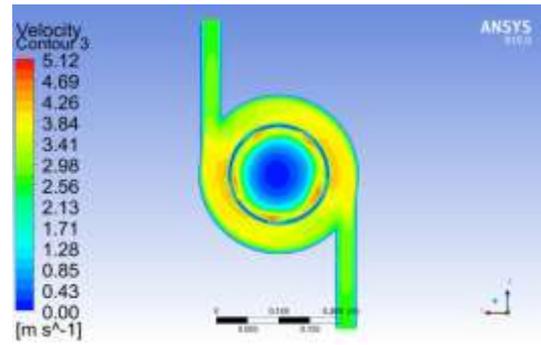


f) CC1-3.2-TR

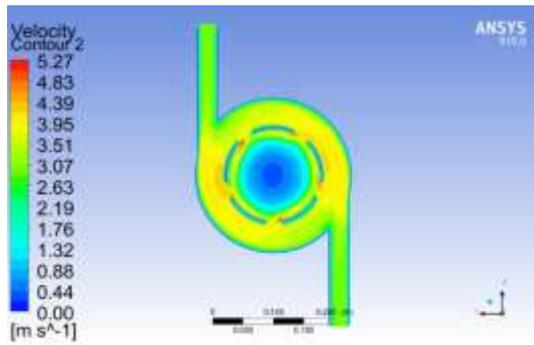
Figura 2.A1. Campos de velocidad del aire de combustión a través de los agujeros de la CCG1 para las diferentes relaciones CA/GA.



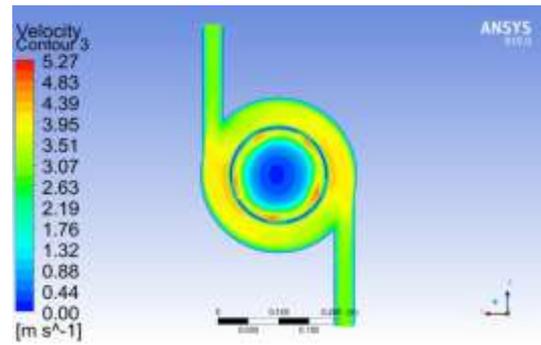
a) CC2-2.8-LR



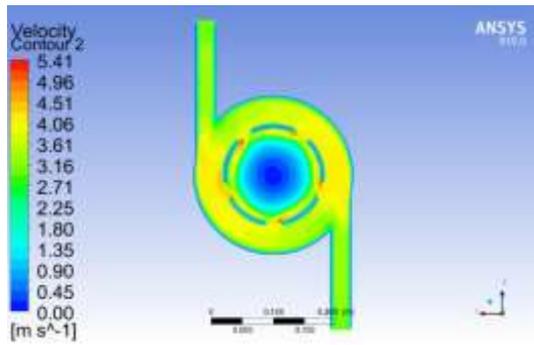
b) CC2-2.8-TR



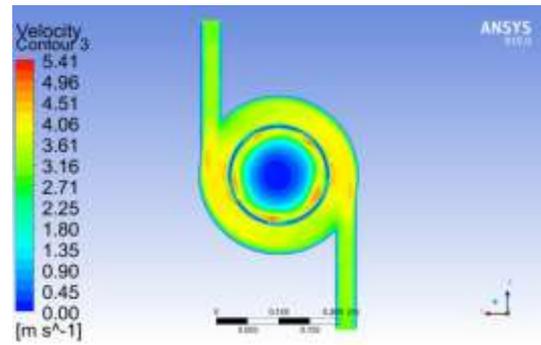
c) CC2-3.0-LR



d) CC2-3.0-TR



e) CC2-3.2-LR



f) CC2-3.2-TR

Figura 2.A2. Campos de velocidad del aire de combustión a través de los agujeros de la CCG2 para las diferentes relaciones CA/GA.

2.6. REFERENCIAS

- [1] J. M. Aberilla, A. Gallego-Schmid, L. Stamford, and A. Azapagic, “Environmental sustainability of cooking fuels in remote communities: Life cycle and local impacts,” *Sci. Total Environ.*, vol. 713, p. 136445, 2020.
- [2] R. U. Onyeneke *et al.*, “Improved Cook-stoves and Environmental and Health Outcomes: Lessons from Cross River State, Nigeria,” *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 16, no. 19. 2019.
- [3] O. F. Obi, S. L. Ezeoha, and I. C. Okorie, “Energetic performance of a top-lit updraft (TLUD) cookstove,” *Renew. Energy*, vol. 99, pp. 730–737, 2016.
- [4] S. Varunkumar, “Packed bed gasification-combustion in biomass based domestic stoves and combustion systems,” Indian Institute of Science, 2014.
- [5] J. F. Perez, P. N. Benjumea, and A. Melgar, “Sensitivity analysis of a biomass gasification model in fixed bed downdraft reactors: Effect of model and process parameters on reaction front,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 83, pp. 403–421, 2015.
- [6] Y. A. Lenis, A. F. Agudelo, and J. F. Pérez, “Analysis of statistical repeatability of a fixed bed downdraft biomass gasification facility,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 51, no. 1–2, pp. 1006–1016, 2013.
- [7] R. L. Carvalho, O. M. Jensen, and L. A. C. Tarelho, “Mapping the performance of wood-burning stoves by installations worldwide,” *Energy Build.*, vol. 127, pp. 658–679, 2016.
- [8] E. M. Carter, M. Shan, X. Yang, J. Li, and J. Baumgartner, “Pollutant emissions and energy efficiency of chinese gasifier cooking stoves and implications for future intervention studies,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 11, pp. 6461–6467, 2014.
- [9] S. Nižetić, A. Papadopoulos, G. Radica, V. Zanki, and M. Arıçı, “Using pellet fuels for residential heating: A field study on its efficiency and the users’ satisfaction,” *Energy Build.*, vol. 184, pp. 193–204, 2019.
- [10] Y. Chen *et al.*, “Efficiencies and pollutant emissions from forced-draft biomass-pellet semi-gasifier stoves: Comparison of International and Chinese water boiling test protocols,” *Energy Sustain. Dev.*, vol. 32, pp. 22–30, 2016.
- [11] P. Arora, S. Jain, and K. Sachdeva, “ScienceDirect Laboratory based assessment of cookstove performance using energy and emission parameters for North Indian cooking cycle,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 69, pp. 211–221, 2014.
- [12] P. R. Sonarkar and A. S. Chaurasia, “Thermal performance of three improved biomass-fired cookstoves using fuel wood, wood pellets and coconut shell,” *Environ. Dev. Sustain.*, pp. 1429–1449, 2018.
- [13] W. Du *et al.*, “Comparison of air pollutant emissions and household air quality in rural homes using improved wood and coal stoves,” *Atmos. Environ.*, vol. 166, pp. 215–223, 2017.
- [14] Global Alliance for Clean Cooks Stoves, “The Water Boiling Test, Version 4.2.3,” 2014. [Online]. Available: www.cleancookstoves.org/binary-data/DOCUMENT/file/000/000/399-1.pdf. [Accessed: 05-Oct-2019].
- [15] N. MacCarty, D. Still, and D. Ogle, “Fuel use and emissions performance of fifty cooking

- stoves in the laboratory and related benchmarks of performance,” *Energy Sustain. Dev.*, vol. 14, no. 3, pp. 161–171, 2010.
- [16] R. Suresh, V. K. Singh, J. K. Malik, A. Datta, and R. C. Pal, “Evaluation of the performance of improved biomass cooking stoves with different solid biomass fuel types,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 95, pp. 27–34, 2016.
- [17] I. Osei, F. Kemausuor, M. K. Commeh, J. O. Akowuah, and L. Owusu-Takyi, “Design, fabrication and evaluation of non-continuous inverted downdraft gasifier stove utilizing rice husk as feedstock,” *Sci. African*, vol. 8, 2020.
- [18] J. Tryner, B. D. Willson, and A. J. Marchese, “The effects of fuel type and stove design on emissions and efficiency of natural-draft semi-gasifier biomass cookstoves,” *Energy Sustain. Dev.*, vol. 23, no. 1, pp. 99–109, 2014.
- [19] J. Tryner, J. W. Tillotson, M. E. Baumgardner, J. T. Mohr, M. W. DeFoort, and A. J. Marchese, “The effects of air flow rates, secondary air inlet geometry, fuel type, and operating mode on the performance of gasifier cookstoves,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, no. 17, pp. 9754–9763, 2016.
- [20] H. Chen, B. Li, H. Yang, G. Yang, and S. Zhang, “Experimental investigation of biomass gasification in a fluidized bed reactor,” *Energy and Fuels*, vol. 22, no. 5, pp. 3493–3498, 2008.
- [21] S. C. Bhattacharya, D. O. Albina, and A. Myint Khaing, “Effects of selected parameters on performance and emission of biomass-fired cookstoves,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 23, no. 5, pp. 387–395, 2002.
- [22] L. Van Zyl *et al.*, “Effects of fuel moisture content on emissions from a Rocket-elbow cookstove,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 8, pp. 4648–4656, 2019.
- [23] Y. Huangfu, H. Li, X. Chen, C. Xue, C. Chen, and G. Liu, “Effects of moisture content in fuel on thermal performance and emission of biomass semi-gasified cookstove,” *Energy Sustain. Dev.*, vol. 21, no. 1, pp. 60–65, 2014.
- [24] J. Jetter *et al.*, “Pollutant emissions and energy efficiency under controlled conditions for household biomass cookstoves and implications for metrics useful in setting international test standards,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, no. 19, pp. 10827–10834, 2012.
- [25] T. B. Reed and R. Larson, “A wood-gas stove for developing countries,” *Energy Sustain. Dev.*, vol. 3, no. 2, pp. 34–37, 1996.
- [26] S. Varunkumar, N. K. S. Rajan, and H. S. Mukunda, “Experimental and computational studies on a gasifier based stove,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 53, no. 1, pp. 135–141, 2012.
- [27] Y. Mehta and C. Richards, “Effect of air flow rate and secondary air jets on the operation of TLUD gasifier cookstove,” *Int. J. Sustain. Energy*, vol. 39, no. 3, pp. 207–217, 2020.
- [28] W. M. Champion and A. P. Grieshop, “Pellet-fed gasifier stoves approach gas-stove like performance during in-home use in Rwanda,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no. 11, pp. 6570–6579, 2019.
- [29] M. Deng *et al.*, “The impact of cookstove operation on PM_{2.5} and CO emissions: A comparison of laboratory and field measurements,” *Environ. Pollut.*, vol. 243, no. 2018, pp. 1087–1095, 2018.
- [30] J. J. Jetter and P. Kariher, “Solid-fuel household cook stoves : Characterization of performance

- and emissions,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 33, no. 2, pp. 294–305, 2009.
- [31] P. Raman, N. K. Ram, and J. Murali, “Improved test method for evaluation of bio-mass cookstoves,” *Energy*, vol. 71, pp. 479–495, 2014.
- [32] P. Arora, D. Sharma, P. Kumar, and S. Jain, “Assessment of clean cooking technologies under different fuel use conditions in rural areas of Northern India,” *Chemosphere*, vol. 257, pp. 1–10, 2020.
- [33] A. Gupta, A. N. V. Mulukutla, S. Gautam, W. TaneKhan, S. S. Waghmare, and N. K. Labhasetwar, “Development of a practical evaluation approach of a typical biomass cookstove,” *Environ. Technol. Innov.*, vol. 17, 2020.
- [34] M. P. Kshirsagar and V. R. Kalamkar, “Application of multi-response robust parameter design for performance optimization of a hybrid draft biomass cook stove,” *Renew. Energy*, vol. 153, pp. 1127–1139, 2020.
- [35] T. Kirch, P. R. Medwell, and C. H. Birzer, “Natural draft and forced primary air combustion properties of a top-lit up-draft research furnace,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 91, pp. 108–115, 2016.
- [36] C. A. Roden, T. C. Bond, S. Conway, A. B. Osorto Pinel, N. MacCarty, and D. Still, “Laboratory and field investigations of particulate and carbon monoxide emissions from traditional and improved cookstoves,” *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 6, pp. 1170–1181, 2009.
- [37] F. Klauser *et al.*, “Emission characterization of modern wood stoves under real-life oriented operating conditions,” *Atmos. Environ.*, vol. 192, no. April 2018, pp. 257–266, 2018.
- [38] M. Kaur-Sidhu, K. Ravindra, S. Mor, and S. John, “Emission factors and global warming potential of various solid biomass fuel-cook stove combinations,” *Atmos. Pollut. Res.*, vol. 11, no. 2, pp. 252–260, 2020.
- [39] MinAmbiente, “Informe de Gestión Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible 2019,” Bogotá, D.C. Colombia, 2019.
- [40] J. F. Pérez, M. R. Pelaez-Samaniego, and M. Garcia-Perez, “Torrefaction of fast-growing Colombian wood species,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 10, no. 6, pp. 1655–1667, 2019.
- [41] V. Benedetti, F. Patuzzi, and M. Baratieri, “Characterization of char from biomass gasification and its similarities with activated carbon in adsorption applications,” *Appl. Energy*, vol. 227, no. January, pp. 92–99, 2018.
- [42] W. G. Hubbard, “Wood Bioenergy,” *Bioenergy*, pp. 55–71, 2015.
- [43] C. Whittaker and I. Shield, “Short rotation woody energy crop supply chains,” *Biomass Supply Chain. Bioenergy Biorefining*, pp. 217–248, 2016.
- [44] J. F. Pérez, A. Melgar, and P. N. Benjumea, “Effect of operating and design parameters on the gasification/combustion process of waste biomass in fixed bed downdraft reactors: An experimental study,” *Fuel*, vol. 96, pp. 487–496, 2012.
- [45] Y. A. Lenis and J. F. Pérez, “Gasification of sawdust and wood chips in a fixed bed under autothermal and stable conditions,” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 36, no. 23, pp. 2555–2565, 2014.

- [46] American Conference of Governmental Industrial Hygienists, *Industrial ventilation: A manual of recommended practice for design*, 23rd ed., vol. 552, no. 1. Cincinnati, Ohio: American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1997.
- [47] T. Saud *et al.*, “Emission estimates of particulate matter (PM) and trace gases (SO₂, NO and NO₂) from biomass fuels used in rural sector of Indo-Gangetic Plain, India,” *Atmos. Environ.*, vol. 45, no. 32, pp. 5913–5923, 2011.
- [48] U.S. Environmental Protection Agency and Partnership for Clean Indoor Air, “The Water Boiling Test, version 4.2.3, cook stove emissions and efficiency in a controlled laboratory setting,” 2014.
- [49] E. Chica and J. F. Pérez, “Development and performance evaluation of an improved biomass cookstove for isolated communities from developing countries,” *Case Stud. Therm. Eng.*, vol. 14, no. March, 2019.
- [50] P. Arora, P. Das, S. Jain, and V. V. N. Kishore, “A laboratory based comparative study of Indian biomass cookstove testing protocol and water boiling test,” *Energy Sustain. Dev.*, vol. 21, no. 1, pp. 81–88, 2014.
- [51] H. E. Díez, I. N. Gómez, and J. F. Pérez, “Mass, energy, and exergy analysis of the microgasification process in a top-lit updraft reactor: Effects of firewood type and forced primary airflow,” *Sustain. Energy Technol. Assessments*, vol. 29, no. January, pp. 82–91, 2018.
- [52] F. Guo, Y. Dong, L. Dong, and C. Guo, “Effect of design and operating parameters on the gasification process of biomass in a downdraft fixed bed: An experimental study,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 11, pp. 5625–5633, 2014.
- [53] Y. A. Lenis, J. F. Pérez, and A. Melgar, “Fixed bed gasification of Jacaranda Copaia wood: Effect of packing factor and oxygen enriched air,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 84, pp. 166–175, 2016.
- [54] E. Llamosa and M. Botero, “Promedios y rangos para el aseguramiento de la calidad de los resultados de calibración de acuerdo con la norma técnica NTC- ISO/IEC 17025,” *Sci. Tech.*, no. 35, pp. 455–460, 2007.
- [55] D. C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, Second edi. Arizona: LIMUSA, S.A, 2004.
- [56] J. J. Caubel, V. H. Rapp, S. S. Chen, and A. J. Gadgil, “Practical design considerations for secondary air injection in wood-burning cookstoves: An experimental study,” *Dev. Eng.*, vol. 5, 2020.
- [57] W. A. González and J. F. Pérez, “CFD analysis and characterization of biochar produced via fixed-bed gasification of fallen leaf pellets,” *Energy*, vol. 186, 2019.
- [58] W. M. Champion *et al.*, “Mutagenicity- and pollutant-emission factors of pellet-fueled gasifier cookstoves: Comparison with other combustion sources,” *Sci. Total Environ.*, vol. 739, 2020.
- [59] T. Kirch, P. R. Medwell, C. H. Birzer, and P. J. van Eyk, “Small-scale autothermal thermochemical conversion of multiple solid biomass feedstock,” *Renew. Energy*, vol. 149, pp. 1261–1270, 2020.
- [60] W. A. González, J. F. Pérez, S. Chapela, and J. Porteiro, “Numerical analysis of wood biomass packing factor in a fixed-bed gasification process,” *Renew. Energy*, vol. 121, pp. 579–589,

2018.

- [61] O. Ismail, M. Urbanus, H. Murage, and O. Francis, “Conversion of rice husks into an energy source through gasification technology,” *Int. J. Sci. Res.*, vol. 5, no. 9, pp. 1264–1268, 2016.
- [62] United Nations Foundation, “Clean cook catalog,” 2020. [Online]. Available: <http://catalog.cleancookstoves.org/pages/about>. [Accessed: 01-Oct-2020].
- [63] K. M. Fedak *et al.*, “Chemical composition and emissions factors for cookstove startup (ignition) materials,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 16, pp. 9505–9513, 2018.
- [64] D. Torres-Rojas, L. Deng, L. Shannon, E. M. Fisher, S. Joseph, and J. Lehmann, “Carbon and nitrogen emissions rates and heat transfer of an indirect pyrolysis biomass cookstove,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 127, no. June, 2019.
- [65] J. J. Caubel, V. H. Rapp, S. S. Chen, and A. J. Gadgil, “Optimization of secondary air injection in a wood-burning cookstove: An experimental study,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 52, no. 7, pp. 4449–4456, 2018.
- [66] A. M. Valencia-López *et al.*, “Effect of benzene doping on soot precursors formation in non-premixed flames of producer gas (PG),” *Combust. Flame*, vol. 207, pp. 265–280, 2019.
- [67] E. J. S. Mitchell *et al.*, “Pollutant emissions from improved cookstoves of the type used in Sub-Saharan Africa,” *Combust. Sci. Technol.*, vol. 192, no. 8, pp. 1582–1602, 2020.
- [68] R. L. Mott, *Applied fluid mechanics*, 4th Editio. Prentice Hall Career & Technology, 1994.
- [69] V. K. Sukhwani, N. Patidar, and A. Nagar Govt, “Design and performance evaluation of improved biogas stove (IBS) by preheating of biogas,” *Int. Conf. Expo*, no. 6, pp. 70–74, 2017.
- [70] W. Shewangizaw, A. Venkata, and T. Derese, “Design, fabrication and testing of biogas stove for ‘Areke’ distillation: The case of Arsi Negele, Ethiopia, targeting reduction of fuel-wood dependence,” *Int. J. Eng. Res. Technol.*, vol. 5, no. 3, 2016.
- [71] Y. A. Lenis, J. F. Pérez, and A. Melgar, “Fixed bed gasification of Jacaranda Copaia wood: Effect of packing factor and oxygen enriched air,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 84, pp. 166–175, 2016.
- [72] M. Campoy, A. Gómez-Barea, F. B. Vidal, and P. Ollero, “Air-steam gasification of biomass in a fluidised bed: Process optimisation by enriched air,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 5, pp. 677–685, 2009.
- [73] C. Erlich and T. H. Fransson, “Downdraft gasification of pellets made of wood, palm-oil residues respective bagasse: Experimental study,” *Appl. Energy*, vol. 88, no. 3, pp. 899–908, 2011.
- [74] S. P. Sohi, E. Krull, E. Lopez-Capel, and R. Bol, “A review of biochar and its use and function in soil,” *Adv. Agron.*, vol. 105, no. 1, pp. 47–82, 2010.
- [75] J. Gutiérrez, A. Rubio-Clemente, and J. F. Pérez, “Effect of main solid biomass commodities of patula pine on biochar properties produced under gasification conditions,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 160, no. October 2020, 2021.

CAPÍTULO 3

EFFECTO DEL TIPO DE BIOMASA (PELLETS Y ASTILLAS) SOBRE LAS PROPIEDADES DEL BIOCARBÓN PRODUCIDO BAJO CONDICIONES DE GASIFICACIÓN Y SU APLICACIÓN COMO BIOCOMBUSTIBLE SÓLIDO

Resumen

Los pellets (WP) y las astillas (WCH) de madera son los productos que se comercializan con mayor frecuencia a nivel global para producir bioenergía a partir de procesos termoquímicos. En este capítulo se estudia el efecto de la densidad aparente de los WP (559.97 kg/m^3) y las WCH (151.29 kg/m^3) de madera de pino patula (*Pinus patula*) y sus condiciones de gasificación sobre las propiedades de los biocarbones (BCs) generados. El objetivo de este estudio fue producir un combustible gaseoso (gas de gasificación) de buena calidad, así como un BC con propiedades que le permitan ser utilizado como biocombustible sólido, en lugar de ser considerado como un subproducto o incluso como un desecho. Para ello, se utilizó un reactor de gasificación de lecho fijo equicorriente (TLUD) a presión atmosférica y con flujo constante de aire de $0.12 \text{ kg/m}^2/\text{s}$ para ambas biomásas. Al comparar el rendimiento de gasificación de los WP con respecto a las WCH, se encontró que la temperatura máxima al interior del reactor aumentó en un 70% para los WP, lo que favoreció las reacciones de gasificación y les permitió alcanzar una mayor eficiencia de gas frío, 51.6% frente a 36.7% para las WCH. Con respecto a las propiedades de los BCs, la mayor temperatura de gasificación alcanzada para los WP produjo un biocarbón de pellets (WP-BC) con un área superficial BET mayor que la del biocarbón de astillas (WCH-BC), con $367.33 \text{ m}^2/\text{g}$ y $233.56 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Además, el poder calorífico del WP-BC fue de 29.25 MJ/kg , mientras que el del WCH-BC fue de 28.36 MJ/kg . Por otro lado, se observó que existe una baja probabilidad de presentarse corrosión y posible fusión de cenizas en los reactores al utilizar estos biocombustibles, y que las biomásas crudas son más reactivas que los BCs. Comparando la cinética de pirólisis de las biomásas crudas, las WCH presentaron mayor reactividad con una energía de activación (E_a) de 80.84 kJ/mol frente a 124.38 kJ/mol para los WP. Según los resultados obtenidos, se determina que los pellets presentan mejores propiedades que las astillas para ser utilizados como materia prima en la producción de gas, así como BC en el proceso de gasificación de lecho fijo.

3.1. INTRODUCCIÓN

La producción de energía a partir de combustibles fósiles tradicionales generó en el año 2019 alrededor de 33 Gt_{CO₂eq}/año [1], impactando negativamente la concentración de gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera [2]. Según la Organización Meteorológica Mundial (WMO), en el año 2017, la concentración de GEI en la atmósfera alcanzó las 406 ppm, siendo éste el nivel más alto que se ha alcanzado durante los últimos 800000 años [3]. En consecuencia, con el fin de mitigar la problemática causada por los combustibles fósiles, se han propuesto soluciones alternativas para la producción de energía sostenible y limpia, entre ellas, la producción de biocombustibles de segunda generación, de los que hacen parte los biocombustibles a partir de biomasa lignocelulósica [4]. Entre las ventajas de esta fuente de energía renovable se destaca la baja producción de residuos [5] y las menores emisiones de GEI [6]. Las emisiones de CO₂ de la energía eléctrica obtenida de biomasa se estiman en ~30 g_{CO₂eq}/MJ, en comparación con ~400 g_{CO₂eq}/MJ de energía eléctrica generada mediante combustibles fósiles [7,8]. Adicionalmente, la biomasa tiene la capacidad de disminuir las emisiones de carbono, cuya reducción para el año 2100 se ha estimado en un 20% con respecto a las emisiones actuales [9].

En Colombia, según el Balance Energético Colombiano– BECO, durante el año 2015 el país consumió 1.22×10^6 TJ de energía, y basados en las proyecciones de la demanda energética realizadas por la Unidad de Planeación Minero Energética (UPME), se podría esperar un aumento en la demanda de energía eléctrica entorno al 52% entre los años 2016 a 2030 [10]. Como respuesta a esta situación, se han estructurado políticas nacionales que buscan impulsar el uso de las fuentes no convencionales de energía, y de esta forma aportar al compromiso del país en términos de reducción de GEI [11], tales como la inclusión al Convenio Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático (CMNUCC) [12], la ley 1931 de 2018 sobre directrices para la gestión del cambio climático [13], y la ley 1715 de 2014 por medio de la cual se regula la integración de las energías renovables no convencionales al Sistema Energético Nacional, entre ellas, la energía eólica, geotérmica, solar y la energía de biomasa [14].

Colombia tiene un gran potencial forestal, en 2018, según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO), Colombia tuvo una producción de 623000 m³ de residuos de madera, se generaron 158000 m³ de astillas y partículas de madera, y se contabilizó un total de $\sim 7.1 \times 10^6$ m³ de madera para ser utilizada como combustible [15]. Según el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural (MinAgricultura), el sector forestal representa el 0.2% del producto interno bruto (PIB) del país, con un potencial forestal de 24 millones de hectáreas para explotación

comercial [16], que no compiten con la agricultura ni la ganadería, y están por fuera del área que contempla la selva y los bosques húmedos tropicales [17]. Colombia cuenta con especies forestales de gran potencial dendroenergético como es el caso del pino patula (*Pinus patula*). Entre las propiedades silviculturales de esta especie arbórea destacan su rendimiento anual de $\sim 20 \text{ m}^3/\text{ha-año}$, tiempo de cosecha de ~ 13 años, y área plantada en el país de ~ 38500 ha [18], por lo que se define como un referente para ser utilizado como materia prima en cultivos energéticos y como materia prima para generación de energía mediante procesos termoquímicos tales como pirólisis, combustión y gasificación [19].

Entre las alternativas que mejor se adaptan para la conversión de la energía química de la biomasa a energía eléctrica, se encuentra el proceso de gasificación [20,21]. Esta tecnología permite obtener energía de forma eficiente, a la vez que cuenta con ventajas en cuanto al desempeño ambiental, debido a que se adapta a las regulaciones aplicadas a nivel mundial en cuanto a emisiones contaminantes [22]. Las menores temperaturas en el lecho de gasificación disminuyen las emisiones de material particulado (MP_{10} y $\text{MP}_{2.5}$), óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x), en comparación con la combustión de biomasa [23,24], a la vez que se minimiza la tendencia a la fusión de las cenizas en el reactor [25]. La gasificación consiste en un proceso en el cual se degrada la biomasa mediante reacciones térmicas y químicas, en presencia de cantidades limitadas de agente oxidante y altas temperaturas de proceso (superiores a 700°C). El principal objetivo del proceso es generar un gas combustible compuesto por monóxido de carbono (CO), CO_2 , metano (CH_4), hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), vapor de agua y cantidades pequeñas de otros hidrocarburos pesados (alquitranes) [26]. Como subproducto de la gasificación se obtiene el biocarbón (BC) [27], residuo sólido carbonoso resultado del secado y de la degradación térmica de la hemicelulosa y celulosa de la biomasa. El rendimiento másico del BC bajo regímenes de gasificación de biomasa es $\sim 10\%$ [28].

El gas de gasificación se utiliza principalmente para la generación de energía y calor. Adicionalmente, puede ser utilizado como recurso intermedio para producción de hidrógeno, productos químicos industriales, amoníaco (NH_3) y combustibles para el sector transporte, mediante procesos químicos y biológicos [29,30]. Los alquitranes son una mezcla de hidrocarburos condensables, que incluye compuestos aromáticos complejos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) e hidrocarburos que contienen oxígeno (O) [31], que deben ser eliminados del gas de gasificación para usar el gas como combustible en motores térmicos [32]. Actualmente, el BC es considerado como un subproducto con valor agregado, al ser un material económico, sostenible ambientalmente y con la posibilidad de ser utilizado en diferentes aplicaciones ambientales y tecnológicas [33], tales como:

adsorbentes de contaminantes tanto orgánicos como inorgánicos en el agua y en el suelo [34,35], captura y almacenamiento de GEI [36], almacenamiento de energía como supercapacitores [37], catalizadores en el tratamiento de alquitrán presente en el syngas [38], catalizadores en la producción de biodiesel [39] y como combustibles sólidos aplicados directamente en procesos de gasificación/combustión [40]. Este tipo de estrategias de reutilización son fundamentales para contribuir a la sostenibilidad de la biomasa como combustible renovable [41].

El BC producido mediante la gasificación de biomasa es un material heterogéneo, con propiedades que dependen de la tecnología de gasificación, las condiciones de operación en el proceso y la materia prima [42]. A diferencia de la información reportada sobre el carbón pirolítico, ya utilizado como precursor del carbón activado [43], los datos sobre los residuos de carbón de las plantas de gasificación son escasos [27,44]. Algunos estudios reportan las características fisicoquímicas del BC de gasificación, esenciales para entender la relación entre sus condiciones de producción y las propiedades que posee, y en esa dirección establecer la aplicación más adecuada de este subproducto [45].

Se ha establecido que el BC puede ser utilizado como combustible sólido, debido al adecuado poder calorífico, 26 – 31 MJ/kg [41], valor comparable con el carbón fósil, cuya magnitud se encuentra entre 28 – 32 MJ/kg [46]. El contenido de carbono fijo del BC es ~70% mayor con respecto al contenido de carbono fijo de la biomasa cruda [47]. Adicionalmente, se destaca que la gasificación de BC, en contraste con la gasificación de biomasa, presenta ventajas como menor concentración de alquitranes en el syngas [48] y mayor reactividad debido a la estructura porosa del biocarbón [49]. Sin embargo, el índice de calidad de combustible del BC (densidad energética) derivado de la gasificación, disminuye entre ~55% y ~85 % con respecto a las biomásas crudas. Tal reducción se atribuye a la menor densidad aparente de los BCs por la degradación de la hemicelulosa y celulosa en el proceso de gasificación, y al aumento del contenido de cenizas [35,50]. Díez *et al.* [35] encontraron que las propiedades del BC producido mediante la gasificación de astillas de diferentes tipos de madera en un reactor tipo *top-lit updraft* (TLUD), se ven afectadas por las características de la biomasa y la temperatura de gasificación. Estos autores indican que las biomásas con mayor índice de calidad de combustible, producen BCs con mejores propiedades como combustible sólido, y que las menores temperaturas de gasificación permiten obtener BCs con mayor poder calorífico (27.71 MJ/kg), debido al menor contenido de ceniza.

Un uso alternativo del BC derivado de la gasificación, puede ser mediante su recirculación al interior del reactor como combustible. Esto permitirá obtener sistemas con eficiencia energética global

superior al 90% [51]. Adicionalmente, se ha identificado que la co-combustión de biomasa con BC es una solución para reducir las emisiones de CO₂ [52]. En definitiva, los BCs son considerados como biocombustibles sostenibles [53], con la capacidad de reducir la contaminación generada durante los procesos de transformación termoquímica en comparación con el carbón de origen fósil, debido a los bajos contenidos de azufre y metales pesados [54]. Por otro lado se destaca la viabilidad de los biocarbones en comparación con otros precursores de bioenergía tales como el biodiesel y el bioetanol, en términos de eficiencia energética, ciclo de vida y costo de producción [55].

En este capítulo, los biocarbones derivados del proceso de gasificación de astillas (WCH) y pellets (WP) de madera de pino patula, se caracterizan como bio-combustibles sólidos. El objetivo es evaluar el efecto de la materia prima sobre las propiedades del BC derivado de la gasificación de los dos tipos de biomasa más comunes en el mercado internacional (astillas y pellets) [17]. Por tanto, se evalúa el efecto de las condiciones de gasificación en un reactor *reverse-downdraft* sobre los BCs de astillas (WCH-BC) y de pellets (WP-BC), mediante el análisis de las propiedades fisicoquímicas y energéticas. Además, se lleva a cabo un análisis de reactividad de las biomásas y sus respectivos biocarbones bajo condiciones de devolatilización. Con este estudio se pretende ampliar el conocimiento con relación a la selección del tipo de combustible, entre astillas y pellets para gasificación, de cara a la obtención del subproducto sólido con valor agregado y con propiedades adecuadas para ser usado como combustible en procesos termoquímicos.

3.2. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se estudia el efecto de las astillas y pellets de madera en las propiedades del biocarbón subproducto del proceso de gasificación en lecho fijo. La materia prima es madera de pino patula, cuyo biocombustible sólido en WCH y WP se ha gasificado en un reactor de lecho fijo equicorriente (*reverse downdraft*, o *top-lit updraft - TLUD*). El flujo de aire de gasificación se dejó fijo para ambas biomásas, dando lugar a dos tipos de biocarbones, biocarbón de astillas (WCH-BC) y biocarbón de pellets (WP-BC).

Los cuatro materiales de pino patula, las maderas crudas y sus biocarbones, se caracterizaron fisicoquímicamente, con el fin de valorar su uso potencial como combustible sólido. Los materiales fueron caracterizados mediante análisis próximo, análisis último, espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), análisis de fibras, densidad aparente, esfericidad de las partículas, área superficial (BET), volumen de poro, diámetro de poro, microscopía electrónica de barrido (SEM), poder calorífico, fluorescencia de rayos X (XRF), análisis termogravimétrico diferencial

(DTG) y, adicionalmente, para las maderas crudas se determinó la cinética bajo condiciones de devolatilización. En las propiedades que no se reporta desviación estándar, las mediciones fueron realizadas por duplicado y se presenta el valor promedio.

3.2.1. Biomosas usadas como materia prima

La biomasa utilizada es madera de pino patula (*Pinus patula*) debido a su potencial dendroenergético en Colombia, el cual está dado por propiedades silviculturales, tales como rendimiento anual de ~20 m³/ha-año, tiempo de cosecha de ~13 años, y un área plantada en el país de ~38500 ha [18]. La biomasa forestal fue gasificada bajo las dos presentaciones más comunes a nivel global para generación de energía, astillas (WCH) y pellets (WP) [56,57]. Las astillas fueron obtenidas en el equipo *Bandit 95XP* con tamaños de partícula entre 4 y 20 mm. Los pellets fueron adquiridos comercialmente en un aserradero ubicado en Medellín (Colombia), con diámetro de 8 mm y longitud entre 10 y 15 mm. Este rango de tamaño de partícula favorece una oxidación estable en los procesos de gasificación [58,59]. Las propiedades fisicoquímicas de los dos tipos de biomosas (astillas y pellets) se presentan en la sección 3.3.2.

3.2.2. Instalación experimental

El proceso de gasificación se llevó a cabo en un reactor TLUD (Figura 3.1), operando a presión atmosférica. La instalación experimental cuenta con una línea de suministro de aire para ser utilizado como agente gasificante. El suministro de aire está conformado por un compresor recíprocante (2.6 kW, 3000 rpm, hasta 254 L/min), acoplado a un recipiente volumétrico (remanso) para absorber las oscilaciones de presión del pistón, seguido de un manómetro y un rotámetro para regular la presión y el flujo de aire, respectivamente.

La biomasa fresca se enciende en la parte superior, por lo tanto, el frente de la reacción desciende hasta la parte inferior del reactor (parrilla). El frente de reacción está conformado por las etapas secado, pirólisis, oxidación y reducción. Constructivamente, el reactor es de geometría cilíndrica de diámetro interno 0.16 m y altura 0.28 m. Adicionalmente, se dispone de 5 termopares tipo K (± 1 °C) ubicados longitudinalmente en el reactor y separados cada 0.04 m, de tal forma que la temperatura a lo largo del lecho de gasificación es monitoreada. La instalación experimental dispone de un sistema de control y adquisición de datos conformado por una tarjeta de adquisición *National Instruments USB-6001* y un programa desarrollado en el software *LabView*®.

La masa inicial de WP y WCH para el proceso de gasificación fue ~1300 g y ~550 g, respectivamente. El caudal de aire de gasificación fue 146 ± 4.35 L/min (0.12 kg/m²/s $\pm 3.58 \times 10^{-3}$ kg/m²/s), y se

mantuvo fijo para ambas biomásas con el fin de evaluar el efecto del tipo de combustible en el biocarbón. La tasa de consumo de combustible se registra mediante una balanza *MAG master P* con capacidad de 30 kg (± 0.1 g), sobre la cual se instala el gasificador durante la prueba experimental. Finalmente, la composición del gas de gasificación (*syngas*) se mide utilizando un analizador de gases *Gasboard-3100 Serial (Cubic-Ruiyi Instrument)*, y está dada por: CO ($\pm 2\%$ vol del FS, por Infrarrojo no dispersivo - NDIR), CO₂ ($\pm 2\%$ vol del FS, por NDIR), CH₄ ($\pm 2\%$ vol del FS, por NDIR), H₂ ($\pm 3\%$ vol del FS, por detector de conductividad térmica - TCD), O₂ ($\pm 3\%$ vol del FS, por detección electroquímica - ECD), C₃H₈ ($\pm 2\%$ vol del FS, por NDIR) y N₂ (calculado por diferencia).

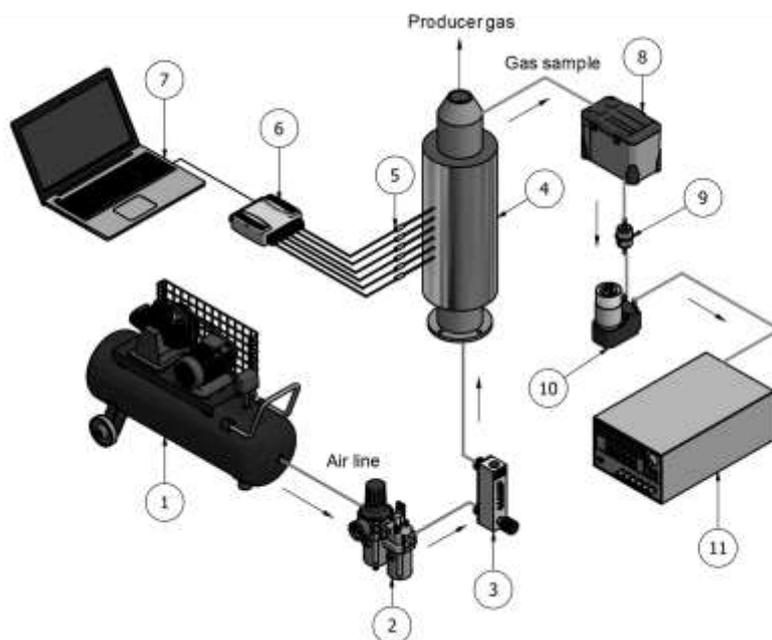


Figura 3.1. Configuración experimental: 1) compresor recíprocante, 2) filtro y regulador de flujo, 3) rotámetro, 4) gasificador TLUD, 5) termopares tipo K, 6) sistema de adquisición de datos, 7) computador, 8) acondicionador de gas, 9) filtro de gas, 10) bomba de vacío, 11) cromatógrafo de gases.

Los parámetros que caracterizan el proceso de gasificación son la temperatura máxima del proceso (T_{\max} , °C), dosado relativo de gasificación (F_r , adimensional), velocidad de quemado de la biomasa (V_b , mm/min), tasa de consumo de biomasa (\dot{m}_{bms} , kg/h/m²), composición en base seca (% vol), flujo volumétrico (\dot{V}_{pg} , Nm³/h) y poder calorífico inferior del gas de gasificación (LHV_{pg} , kJ/Nm³), eficiencia del gas frío (CGE, %), rendimiento de producción de gas de gasificación (Y_{pg} , Nm³_{pg}/kg_{bms}) y el rendimiento de producción de biocarbón ($Y_{biochar}$, %). El cálculo de F_r (-), LHV_{pg} (kJ/Nm³) y CGE (%) se realizó siguiendo la metodología propuesta por Díez *et al.* [60]. La T_{\max} (°C) se obtuvo mediante los termopares ubicados a lo largo del reactor. La tasa de consumo de biomasa por unidad de área \dot{m}_{bms} (kg/h/m²) se calculó mediante la Ec. (3.1).

$$\dot{m}_{bms} = \frac{m_{bms}}{A_T} \quad (3.1)$$

donde m_{bms} (kg/h) es el consumo de biomasa, el cual corresponde a la pendiente de la curva entre la masa registrada por la balanza *MAG master P* y el tiempo transcurrido durante la ejecución de la prueba. A_T (m²) es el área transversal del reactor (0.0201 m²). La V_b (mm/min) es la razón entre \dot{m}_{bms} y la densidad aparente de la biomasa (ρ , kg/m³) (Ec. (3.2)).

$$V_b = \frac{\dot{m}_{bms}}{\rho_{bms}} \quad (3.2)$$

El Y_{pg} (Nm³_{pg}/kg_{bms}) se calculó mediante la Ec. (3.3), la cual relaciona el flujo volumétrico de gas de gasificación (\dot{V}_{pg} , Nm³/h) y la tasa de consumo de biomasa m_{bms} (kg/h) [61].

$$Y_{pg} = \frac{\dot{V}_{pg}}{m_{bms}} \quad (3.3)$$

donde \dot{V}_{pg} (Nm³/h) se obtuvo a partir del balance de masa de N₂ en el gas de gasificación, con relación al N₂ del aire [62]. El $Y_{biochar}$ (%) se calculó mediante la relación entre la masa final de biochar alcanzada al finalizar la prueba (m_f , kg), y la masa inicial de biomasa (m_{ini} , kg), como se describe en la Ec. (3.4).

$$Y_{biochar} = \frac{m_f}{m_{ini}} \quad (3.4)$$

Finalmente, para comprobar la existencia de un efecto estadísticamente significativo del factor densidad de la biomasa sobre cada uno de los parámetros del proceso de gasificación, se realizaron 24 réplicas experimentales con WP y 24 réplicas experimentales con WCH, y se adoptó un diseño de experimentos factorial de un factor completamente aleatorizado, cuyo modelo se presenta en la Ec. (3.5).

$$Y_i = \mu + \tau_i + \varepsilon_{ij} \quad (3.5)$$

donde μ es la media global; τ_i es el efecto del i -ésimo tratamiento y ε_{ij} es el error [21].

3.2.3. Biocarbones como biocombustibles sólidos

3.2.3.1. Caracterización química

Análisis próximo

El análisis próximo de los pellets (WP) y las astillas (WCH) de *Pinus patula* y sus respectivos biocarbones (WP-BC y WCH-BC), se determinó mediante una termobalanza *TGA Q50* bajo la norma

modificada ASTM D-5142-04 [63]. Se midió el contenido de humedad (MC), material volátil (VM), carbono fijo (FC) y el contenido de cenizas (AC) presentes en las muestras.

Análisis último

El análisis último (contenido de C, H, N, S, y O) para WP, WCH, WP-BC y WCH-BC, se midió usando un equipo *Leco Truspec micro* bajo la norma ASTM D-5373-08 [64]. El contenido elemental de CHN y el contenido de azufre se determinaron a 1050 °C y 1350 °C, respectivamente, ambos en una atmósfera de helio (He). La concentración de oxígeno (O) se estimó por diferencia [65].

Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR)

Los grupos funcionales en la superficie de las cuatro muestras se determinaron mediante espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) [42]. Se utilizó un equipo *IRAffinity-1 (Shimadzu, Japón)* con un detector operado en un rango de números de onda de 4000–400 cm⁻¹. Fang *et al.* [66] descubrieron que los principales cambios en la estructura química de los biocarbones son la aromaticidad y la deshidratación. El índice de aromaticidad (A_m , adimensional) se calculó mediante la Ec. (3.6) [67], donde FC (wt%) es el porcentaje de carbono fijo y VM (wt%) es el contenido de material volátil del combustible.

$$A_m = \frac{FC}{FC + VM} \quad (3.6)$$

Análisis de fibras

La lignina, celulosa y hemicelulosa de las biomásas y los biocarbones se determinaron mediante el método *Van Soest AOAC 962.09 y 978.10* [68], con un equipo *FiberCap Foss-2022*. La separación de la lignina se realizó mediante ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 72%. Posteriormente, se determinó la fibra detergente ácida (ADF) que corresponde a la suma de las fibras celulosa y lignina. Por último, se cuantificó la fibra detergente neutral (NDF) correspondiente la suma entre la fibra detergente ácida y la hemicelulosa [19]. Las muestras se analizaron por triplicado y el error del método es de 1.2%.

3.2.3.2. Caracterización física

Densidad aparente

La densidad aparente (ρ , kg/m³) es la relación entre la masa y el volumen ocupado por las partículas de los materiales. Para medir dicho parámetro se utilizó un recipiente con un diámetro interior igual al diámetro del lecho del gasificador (16 cm) [69]. Las mediciones de densidad aparente de los WP y las WCH se realizaron tal y como se introducen al reactor; mientras que para los WP-BC y los WCH-

BC, las mediciones de densidad aparente se realizaron tal como se producen en el proceso de gasificación.

Esfericidad de las partículas

La esfericidad de las partículas (φ , adimensional) es un parámetro que permite identificar que tanto se asemeja la forma de la partícula objeto de estudio a una esfera. La esfericidad influye de manera directa sobre el factor de empaquetamiento de la biomasa en el lecho. El empaquetamiento aumenta para biombras con mayor esfericidad [70]. Este parámetro se determina mediante la relación del volumen de la partícula y la superficie de la misma. Específicamente, la esfericidad para los pellets se calcula aproximando la geometría a un cilindro de diámetro (d , m) y longitud (L_o , m), tal como se indica en la Ec. (3.7). Para el caso de las astillas, la geometría se aproxima a un prisma plano de ancho (L_1 , m), altura (L_2 , m) y longitud (L_3 , m). El cálculo de la esfericidad para las astillas se realizó mediante la Ec. (3.8)(3.7).

$$\varphi = \frac{d^{\frac{1}{3}} \left(\frac{3}{2} L_o \right)^{\frac{2}{3}}}{L_o + \frac{1}{2} d} \quad (3.7)$$

$$\varphi = \left(\frac{\pi}{L_2} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{(6L_1L_3)^{\frac{2}{3}}}{(4L_3 + 2L_1)} \quad (3.8)$$

Área superficial (BET), volumen de poro (PV) y diámetro de poro (\emptyset)

El área superficial, tamaño de poro y volumen de poro de las biombras crudas (WP, WCH) y sus respectivos biocarbones (WP-BC y WCH-BC), se determinó usando un equipo *ASAP 2020*, mediante isothermas de adsorción con N_2 . El cálculo del área superficial se llevó a cabo mediante el método *Brunauer, Emmett y Teller* (BET), el cual fue aplicado a los datos de adsorción de N_2 en el intervalo de presión relativa (P/P_0) 0.05-0.35 a 77 K. Las muestras se desgasificaron a 10 μ mHg durante 18 h a una temperatura de 80 °C para las maderas, y de 250 °C para los biocarbones. La temperatura de 250 °C es menor que la temperatura de gasificación a la que se produjeron los biocarbones. Por otro lado, se utilizó el método *Barrett, Joyner y Halenda* (BJH) para determinar el tamaño y volumen de poro [42].

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las cuatro muestras se observó mediante un microscopio *JEOL JSM-6490* operando a un voltaje de aceleración de 20 kV. Las muestras fueron recubiertas por una película de oro antes de ser introducidas al equipo y las observaciones fueron realizadas a 1000 aumentos.

3.2.3.3. Caracterización energética

Poder calorífico

El poder calorífico superior (HHV, kJ/kg) de las biomásas de pino (WP y WCH) y sus respectivos biocarbones, se determinó mediante una bomba calorimétrica siguiendo la norma ASTM D2015-85 [71]. El poder calorífico inferior (LHV, kJ/kg) se calculó a partir del HHV y la Ec. (3.9) [60], donde MC (g/g) y H (g/g) son el contenido de humedad e hidrógeno para cada combustible, respectivamente.

$$LHV = HHV - 2260 * MC - 20300 * H \quad (3.9)$$

Índice de valor del combustible (FVI)

El índice de calidad del combustible (FVI, MJ/cm³), es la densidad energética del combustible corregida por su contenido de ceniza y humedad, el cual se calculó mediante la Ec. (3.10) [35], donde LHV (MJ/kg) es el poder calorífico inferior del combustible, ρ (kg/cm³) es la densidad aparente del combustible y AC (g/g) y MC (g/g) son el contenido de cenizas y humedad del combustible, respectivamente.

$$FVI = \frac{LHV \cdot \rho}{AC \cdot MC} \quad (3.10)$$

Índices predictivos de deposición de cenizas

La composición mineral de las cenizas de las cuatro muestras (WP, WCH, WP-BC y WCH-BC), se midió mediante análisis de fluorescencia de rayos X (XRF). El equipo usado es un *Thermo ARL Optim X WDXRF* bajo la norma ASTM D4326-94 [72]. El procedimiento para la ejecución de la prueba consistió en secar las muestras durante 24 h a 110 °C, posteriormente las muestras fueron estabilizadas en un desecador y calcinadas a 950 °C. El análisis XRF se ejecutó en atmósfera de helio (He) a temperatura ambiente y durante 25 min. De esta forma, se determinó la cantidad de óxidos presentes en las cenizas, tales como CaO, MgO, P₂O₅, K₂O, MnO, SO₃, SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, BaO, CuO, TiO₂, Fe₂O₃, NiO y SrO. Mediante la composición de cenizas, se determinaron los índices

relacionados con las propiedades de deposición y ensuciamiento de los combustibles, al interior de los reactores bajo procesos termoquímicos como gasificación/combustión [73].

La tendencia de un combustible a fundirse y generar incrustaciones y escoria se relaciona con la composición de las cenizas determinada utilizando XRF. Esta tendencia se cuantifica mediante índices predictivos de deposición. Entre ellos, destacan el índice alcalino (IA) y la relación base/acido ($R_{b/a}$) [73]. El IA cuantifica que tan propenso es un combustible sólido al ensuciamiento o corrosión; expresa la cantidad de óxido de alcalino en el combustible por unidad de energía (kg alcalino/GJ), y se calculó mediante la Ec. (3.11) [74].

$$IA = \frac{1}{HHV} \cdot AC \cdot (K_2O + Na_2O) \quad (3.11)$$

donde HHV (GJ/kg) es el poder calorífico superior del combustible, AC (g/g) es el contenido de cenizas del combustible, K_2O (g/g) y Na_2O (g/g) son las fracciones de óxido de potasio y óxido de sodio en las cenizas, respectivamente. Un $IA > 0.17$ kg alcalino/GJ indica un ensuciamiento probable, mientras que $IA \geq 0.34$ kg alcalino/GJ indica un ensuciamiento seguro [75]. La $R_{b/a}$ es un indicador de la tendencia a la formación de escoria o deposición, y se calculó mediante la Ec. (3.12). Cada óxido está dado en porcentaje en peso de ceniza (g/g). La $R_{b/a}$ es uno de los índices más reportados en la literatura [72–74]. El criterio para establecer la existencia de deposición se encuentra en los siguientes rangos: $R_{b/a} < 0.5$ bajo, $0.5 < R_{b/a} < 1.0$ medio, y $R_{b/a} > 1$ alta probabilidad de deposición de cenizas [73].

$$R_{b/a} = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O}{SiO_2 + TiO_2 + Al_2O_3} \quad (3.12)$$

3.2.3.4. *Análisis de reactividad de devolatilización*

Análisis termogravimétrico diferencial (DTG)

El análisis de reactividad bajo devolatilización de las cuatro muestras se llevó a cabo en una termobalanza TGA Q50. Las muestras se secaron a 105 °C durante 24 h antes de la caracterización, para evitar interferencias del proceso de secado en el estudio de la devolatilización. La cantidad de masa por muestra fue de ~10 mg. La muestra se calentó desde la temperatura ambiente (~25 °C) hasta los 900 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. El proceso de devolatilización se realizó en atmósfera inerte (N_2) suministrando un caudal de 120 mL/min. Este estudio permite evaluar la estabilidad térmica de las biomásas crudas y sus respectivos biocarbones. Además, es posible determinar la reactividad de las muestras, con el fin de establecer las velocidades de reacción bajo condiciones de devolatilización.

La estabilidad térmica se analizó mediante la temperatura base (T_{base}), la cual corresponde con la temperatura en la que se alcanza una derivada (DTG) igual a 1%/min en la etapa de devolatilización [76]. La muestra con una temperatura base más alta se considera más estable térmicamente. Adicionalmente, la reactividad, velocidad de reacción bajo condiciones de devolatilización, se calculó a través de la Ec. (3.13), donde R_a (min^{-1}) corresponde a la reactividad, m_0 (mg) es la masa inicial del análisis termogravimétrico, y DTG_{max} (mg/min) es el valor máximo de la curva DTG [19].

$$R_a = \frac{1}{m_0} \cdot DTG_{max} \quad (3.13)$$

Parámetros cinéticos de la devolatilización

En esta sección se describe el modelo de cálculo utilizado para determinar las etapas y los parámetros cinéticos que caracterizan el proceso de devolatilización de las biomásas crudas, de WP y WCH. El objetivo fue evaluar cuál de los dos tipos de biomásas es más reactiva para la producción de biocarbones bajo procesos termoquímicos. Se utilizó la cinética de pirólisis, la cual se fundamenta en el análisis termogravimétrico (TG) no isotérmico en atmósfera inerte, y está acompañada de métodos experimentales con diferentes velocidades de calentamiento [77]. La reactividad de las biomásas se determinó mediante el cálculo de la energía de activación (E_α , kJ/mol) y del factor pre-exponencial (A_α , 1/s).

La devolatilización se llevó a cabo en un termobalanza *TGA Q50* a diferentes velocidades de calentamiento (β_j), 10, 20, 30 y 40 °C/min desde 25 °C hasta 900 °C. El flujo volumétrico suministrado de N_2 en cada ensayo fue de 120 mL/min, y la masa de cada muestra devolatilizada fue de ~10 mg. Este procedimiento es similar al propuesto por Bonilla *et al.* [78]. Para cada muestra de biomasa cruda (WP y WCH), se calculó y graficó la variación de la conversión o fracción de masa pirolizada (α) (Ec. (3.14)), en función de las velocidades de calentamiento [78].

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad (3.14)$$

donde m_i (mg) y m_f (mg) son la masa inicial y final de la muestra, respectivamente, y m_t (mg) corresponde a la masa de muestra en un instante de tiempo t .

La cinética de la devolatilización se calculó mediante el modelo propuesto por Santos *et al.* [79]. Para cada tipo de biomasa se graficó α en función de la temperatura (ver Figura 3.A1, ANEXO 3.A) para establecer el intervalo en el que se presenta la mayor conversión de biomasa. En este trabajo se utilizó el intervalo $0.2 \leq \alpha_i \leq 0.8$.

La energía de activación (E_α , kJ/mol) y el factor pre-exponencial (A_α , 1/s), se calcularon en el intervalo α_i siguiendo tres métodos: Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Friedman [80][81], los cuales se describen en las Ec. (3.15), (3.16) y (3.17), respectivamente. Se construyeron líneas isoconversivas para cada método en los diferentes grados de conversión (α_i) (Figura 3.A2, ANEXO 3.A).

$$\ln(\beta_j) = \ln\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha_i}} \quad (3.15)$$

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{T_{\alpha_i}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)}\right) - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha_i}} \quad (3.16)$$

$$\ln\left(\beta_j \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln(A_\alpha f(\alpha)) - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha_i}} \quad (3.17)$$

donde T_{α_i} (K) es la temperatura de conversión a un determinado α_i , R (J/K-mol) corresponde a la constante universal de los gases (8.314 J/K-mol) y β_j (K/min) es la velocidad de calentamiento. Las funciones $g(\alpha)$ y $f(\alpha)$ corresponden a los mecanismos de reacción más comunes en reacciones de estado sólido [82]. Según el método FWO, la E_α (kJ/mol) se determina mediante la Ec. (3.18) [83].

$$E_\alpha = - \frac{m_{fwo} RT_{\alpha_i}}{1.052} \quad (3.18)$$

donde m_{fwo} es la pendiente de la gráfica $\ln(\beta_j)$ vs. $1000/T_{\alpha_i}$ (Figura 3.A2a).

Por su parte, de acuerdo al método KAS, la E_α (kJ/mol) se calcula con la Ec. (3.19) [83].

$$E_\alpha = - m_{kas} RT_{\alpha_i} \quad (3.19)$$

donde m_{kas} es la pendiente de la gráfica $\ln(\beta_j / T_{\alpha_i}^2)$ vs. $1000/T_{\alpha_i}$ (Figura 3.A2b).

Finalmente, según el método Friedman, la E_α (kJ/mol) se estima por medio de la Ec. (3.20) [81].

$$E_\alpha = - m_{Fried} RT_{\alpha_i} \quad (3.20)$$

donde m_{Fried} es la pendiente de la gráfica $\ln(\beta_j \cdot d\alpha_i / dT_{\alpha_i})$ vs. $1000/T_{\alpha_i}$ (Figura 3.A2c).

Por su parte, el coeficiente pre-exponencial (A_α) de la reacción de devolatilización de las maderas crudas se determinó mediante la Ec. (3.21), considerando el supuesto de cinética de primer orden. Esta hipótesis es correcta cuando la E_α no varía considerablemente con respecto a la fracción de masa pirolizada (α) [84]. Donde T_m (K) es la temperatura correspondiente al punto máximo de la curva $d\alpha/dT$ vs T , como se muestra en la Figura 3.A3, ANEXO 3.A.

$$A_\alpha = \frac{\beta_j E_\alpha}{RT_m^2} \exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_m}\right) \quad (3.21)$$

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. Condiciones de gasificación

Los biocarbones (WP-BC y WCH-BC) fueron obtenidos mediante gasificación de biomasa en un reactor tipo *reverse downdraft* a presión atmosférica. El proceso de gasificación se realizó usando aire como agente gasificante con una tasa fija para ambas biomásas (pellets – WP, y astillas – WCH) de $0.12 \text{ kg/m}^2/\text{s} \pm 3.58 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^2/\text{s}$. En la Tabla 3.1 se muestran los parámetros operativos del proceso de gasificación: temperatura máxima del proceso (T_{max} , °C), dosado relativo de gasificación o relación equivalente biomasa/aire (F_r , adimensional), y velocidad de quemado de la biomasa (V_b , mm/min), los cuales afectan las propiedades de los BC [42]. Adicionalmente, se presentan parámetros como la tasa de consumo de biomasa (\dot{m}_{bms} , kg/h/m²), la composición en base seca (% vol) y el flujo volumétrico (\dot{V}_{pg} , Nm³/h) y el poder calorífico inferior (LHV_{pg}, kJ/Nm³) del gas de gasificación, la eficiencia del gas frío (CGE, %), el rendimiento de producción del gas de gasificación (Y_{pg} , Nm³_{pg}/kg_{bms}) y el rendimiento de producción de biocarbón (Y_{biochar} , % wt). Estos parámetros apoyan el estudio del efecto del tipo de biomasa en las propiedades del biocarbón.

Tabla 3.1. Condiciones de gasificación para la producción de WP-BC y WCH-BC.

Parámetros del proceso de gasificación	Biocarbón de gasificación	
	WP-BC	WCH-BC
T_{max} (°C)	391.07 ± 81.68	229.70 ± 30.77
V_b (mm/min)	3.73 ± 0.46	16.02 ± 2.17
F_r (-)	1.52 ± 0.19	1.85 ± 0.25
\dot{m}_{bms} (kg/h/m ²)	125.33 ± 15.48	145.39 ± 19.72
<i>Composición del gas de gasificación, (%vol base seca)</i>		
CO	11.66 ± 1.52	10.02 ± 0.94
CO ₂	13.30 ± 0.98	13.51 ± 0.85
CH ₄	2.71 ± 0.44	2.3 ± 0.47
H ₂	4.78 ± 1.47	1.87 ± 0.90
N ₂	66.83 ± 2.41	71.16 ± 1.70
O ₂	0.61 ± 0.31	1.03 ± 0.57
C ₃ H ₈	0.10 ± 0.02	0.11 ± 0.02
\dot{V}_{pg} (Nm ³ /h)	7.97 ± 0.28	7.48 ± 0.16
LHV _{pg} (kJ/Nm ³)	3047.90 ± 422.94	2384.58 ± 274.06
CGE (%)	51.59 ± 5.09	36.67 ± 4.95
Y_{pg} (Nm ³ _{pg} /kg _{bms})	3.21 ± 0.35	2.60 ± 0.32
Y_{biochar} (% wt)	12.12 ± 1.19	10.82 ± 1.24

En la Tabla 3.2 se presenta el análisis de varianza ANOVA con un nivel de confianza del 95%. Se observa que la densidad de la biomasa tiene un efecto estadísticamente significativo sobre todas las variables del proceso de gasificación puesto que el valor-P <0.05 en todos los casos.

Tabla 3.2. Resumen ANOVA del efecto de la densidad de la biomasa sobre los parámetros del proceso de gasificación para la producción de WP-BC y WCH-BC.

Parámetro	Valor-P	Significativa
T_{\max}	0.0000	Sí
V_b	0.0000	Sí
F_r	0.0000	Sí
\dot{m}_{bms}	0.0005	Sí
\dot{V}_{pg}	0.0000	Sí
LHV_{pg}	0.0000	Sí
CGE	0.0000	Sí
Y_{pg}	0.0000	Sí
$Y_{biochar}$	0.0016	Sí

Considerando que el flujo de aire se fijó constante para ambos tipos de biomasa, la T_{\max} en el proceso de gasificación de los WP fue ~70% mayor con respecto a la T_{\max} alcanzada con las WCH, con valores de 391.07 °C y 229.70 °C, respectivamente. La mayor temperatura para los WP se atribuye a su mayor LHV y densidad aparente. La tasa de liberación de calor al interior del lecho aumentó con el mayor poder calorífico (19.03 MJ/kg, Tabla 3.3), lo que a su vez incrementó la temperatura del proceso. La mayor densidad de los WP derivó un mayor empaquetamiento (PF=0.48) en el reactor con respecto al PF de las WCH (PF=0.36) [59]. A medida que el factor de empaquetamiento de la biomasa aumenta, la penetración de la transferencia de calor por radiación en la fase sólida disminuye, mientras que la absorción de este mecanismo de transferencia de calor aumenta [26,62,85]. La mayor absorción de intensidad de radiación genera una mayor concentración de energía en el frente de reacción y, por ello, la mayor temperatura registrada para los WP. A pesar de la menor temperatura para las WCH, la velocidad de quemado (V_b) de esta biomasa fue 4.3 veces mayor que la alcanzada por los WP. Este comportamiento se atribuyó a la mayor penetración de la transferencia de calor por radiación en la fase sólida, cuyo mecanismo favorece los procesos de secado y devolatilización de la biomasa fresca, derivando una mayor velocidad de reacción en el proceso [26,86]. De igual modo, la tasa de consumo de biomasa fue ~16% mayor para las WCH, con valores de 145.39 kg/h/m² frente a 125.33 kg/h/m² para los WP. La tendencia en la \dot{m}_{bms} es similar a la observada para la V_b , debido a que ambas variables están correlacionadas (Ec. (3.2)) [86]. Por otro lado, el dosado relativo de gasificación (relación equivalente biomasa-aire) aumentó en ~22% para las WCH, debido a las

mayores tasas de quemado y consumo de biomasa promovidas por la mayor penetración de la transferencia de calor [26,62,85].

En este trabajo, se destaca un efecto contrario entre el dosado relativo de gasificación y la composición del gas de gasificación para estas dos tipos de biomosas. Aunque el F_r para los WP fue de 1.52, mientras que el F_r de las WCH fue de 1.85, se obtuvo una mayor concentración de especies gaseosas combustibles para los WP, cuya composición fue 16%, 18% y 155% mayor para el CO, CH₄ y H₂, respectivamente, frente a la composición del gas de las WCH. La mayor concentración de especies gaseosas de los WP derivó en un aumento de ~28% en el LHV_{pg}, con valores de 3047.90 kJ/Nm³ para los WP y 2384.58 kJ/Nm³ para las WCH. Este efecto se atribuye a la mayor temperatura de reacción en los WP, la cual favoreció que se llevaran a cabo reacciones de reducción y, con ello, la formación de especies gaseosas combustibles [87]. Por otro lado, el flujo volumétrico del gas (\dot{V}_{pg}) alcanzado por los WP fue 7% mayor que para las WCH, con valores de 7.97 Nm³/h y 7.48 Nm³/h, respectivamente. El mayor volumen de producción de gas de gasificación para los WP se atribuyó a su mayor densidad aparente (559.97 kg/m³, Tabla 3.3), lo cual contribuye a una mayor cantidad de biomasa por unidad de volumen del reactor, favoreciendo el aumento de la producción de gas por conservación de masa. En cuanto a la eficiencia de gas frío, se obtuvieron valores de 51.6% para los WP, frente a 36.7% para las WCH. Esta diferencia de ~41% se debe al mayor flujo y LHV_{pg} del gas de gasificación alcanzados para los WP, así como al menor consumo de biomasa de ~16% para los WP. Por tanto, disminuye la energía suministrada por la biomasa al proceso de gasificación y la CGE aumenta.

Finalmente, los rendimientos de gas de gasificación y biocarbón fueron mayores para los WP. El Y_{pg} fue 23% mayor para los WP en comparación con las WCH, debido a que los WP presentaron mayor flujo volumétrico de gas de gasificación (~6%) y menor tasa de consumo de biomasa (~16%). Por otro lado, el $Y_{biochar}$ de los WP fue de 12.12%, mientras que el de las WCH fue de 10.82%. La mayor producción de biocarbón para los WP se atribuye a la mayor densidad aparente de este biocombustible [88]. Además, las biomosas con mayor contenido de lignina tienden a producir mayor rendimiento de biocarbón [89]; en este caso, el contenido de lignina para los WP fue ~12% mayor que el contenido de lignina para las WCH (Tabla 3.3).

3.3.2. Propiedades químicas de los biocarbones

3.3.2.1. Análisis próximo

El análisis próximo para las biomásas y los biocarbones estudiados en este trabajo se presentan en la Tabla 3.3. El contenido de VM de las maderas crudas fue de 84.64 %wt y 83.83 %wt, para los WP y las WCH, respectivamente. Este resultado indica que ambos materiales tienen gran cantidad de compuestos térmicos degradables, los cuales favorecen el proceso de gasificación [18] y la obtención de BCs [90]. El VM para los BCs mostró una reducción promedio del 73% frente al VM de las biomásas crudas, con valores de 20.59 %wt para el WP-BC y 24.36 %wt para el WCH-BC. Esta disminución es resultado de las reacciones de pirólisis, oxidación y reducción de la biomasa en el proceso de gasificación, donde gran parte del contenido de sustancias volátiles presentes en la materia prima se transformaron en el gas de gasificación. Comparando ambos BCs, el contenido de VM del WP-BC es 15.5% menor que el del WCH-BC, lo cual se atribuye a la mayor temperatura alcanzada durante la gasificación de los WP, que favoreció la degradación térmica de la hemicelulosa y la celulosa [19] dando lugar a la obtención de un sólido carbonoso constituido principalmente por lignina [86]. Esta composición está relacionada con el contenido promedio de carbono fijo, el cual es 5 veces mayor para los BCs. El FC del WP-BC fue 6% mayor que el FC para el WCH-BC, debido al mayor contenido de lignina de los WP y a la mayor temperatura de gasificación [91].

Por su parte, el contenido de cenizas de las biomásas crudas estuvo en el rango para las biomásas lignocelulósicas (< 2.5 %wt) [92]. Tal cantidad de material inerte promueve la obtención de BCs con bajo AC, por lo que el poder calorífico del subproducto sólido no se afecta de forma adversa [90]. El AC de los WP es de 1.27 %wt frente a 0.32 %wt para las WCH; tal diferencia puede atribuirse al ligero pretratamiento térmico producido durante el proceso de densificación de los pellets [93]. El AC para el WP-BC fue de 1.92 %wt, y de 2.74 %wt para el WCH-BC. Este aumento relativo en el AC para los BCs se atribuye a la degradación térmica de los constituyentes de la biomasa (principalmente, hemicelulosa y celulosa) durante la gasificación [94]. Por tanto, los biocarbones obtenidos a partir de la gasificación de los WP y las WCH de pino patula son adecuados para el uso como combustibles sólidos en procesos termoquímicos, debido al bajo AC (< 25 %wt) [95].

La diferencia en el contenido de humedad entre el WP-BC y el WCH-BC es inferior al 5%. Sin embargo, con respecto a las biomásas crudas, el MC aumentó 41% y 5% para el WP-BC y el WCH-BC, respectivamente. Aunque el MC de ambos BCs es < 12 %wt, el aumento del MC se atribuye al vapor de agua proveniente de las reacciones de oxidación del proceso de gasificación, cuyo vapor se

condensa en la matriz sólida carbonosa debido a la configuración del reactor (*reverse downdraft gasifier*) [96].

Tabla 3.3. Propiedades fisicoquímicas y energéticas para biomasas crudas (WP, WCH) y sus biocarbones derivados de la gasificación (WP-BC y WCH-BC).

Propiedad	Estándar	Maderas crudas		Biocarbones	
		WP	WCH	WP-BC	WCH-BC
<i>Análisis próximo (%wt base seca)</i>					
VM	ASTM D5142-04	84.64	83.83	20.59	24.36
FC	Por diferencia	14.09	15.85	77.49	72.90
AC	ASTM D5142-04	1.27	0.32	1.92	2.74
MC (%wt)	ASTM D5142-04	7.91	11.12	11.13	11.63
A _m (-)	Calculado	0.14	0.16	0.79	0.75
<i>Análisis último (%wt base seca sin ceniza)</i>					
C	ASTM D5378-08	47.01	47.38	97.94	97.06
H	ASTM D5378-08	5.69	6.08	0.97	0.85
O	Por diferencia	47.28	46.38	0.9	1.66
N	ASTM D5378-08	0.02	0.16	0.19	0.43
O/C	-	0.75	0.73	0.01	0.01
H/C	-	1.45	1.54	0.12	0.11
<i>Propiedades energéticas</i>					
HHV (MJ/kg)	ASTM D2015	20.36	18.34	29.25	28.36
LHV (MJ/kg)	Calculado	19.03	16.85	28.80	27.92
FVI (MJ/cm ³)	Calculado	10.61	7.12	3.18	0.80
<i>Contenido de fibras (%masa)</i>					
Lignina	-	43.74	39.10	86.00	77.00
Celulosa	-	32.83	35.70	1.69	1.10
Hemicelulosa	-	12.73	12.65	1.04	1.51
<i>Propiedades físicas</i>					
ρ (kg/m ³)	-	559.97	151.29	236.28	91.05
φ (-)	Calculado	0.87	0.70	0.81	0.61
BET (m ² /g)	-	1.16	4.66	367.33	233.56
PV (cm ³ /g)	-	0.0006	-	0.20	0.13
∅ (Å)	-	1.95	-	2.19	2.19

3.3.2.2. Análisis último

Los resultados del análisis último en base seca y sin cenizas para los cuatro materiales se presentan en la Tabla 3.3. El contenido de C de los BCs es 2.1 veces mayor con respecto a las biomasas crudas. Esto se debe a la temperaturas asociadas al proceso de gasificación que favorecen los mecanismos de reacción (secado, devolatilización, oxidación y reducción) de la biomasa [97]. Por tanto, el FC

promedio de los BCs fue 5 veces mayor y, en consecuencia, aumenta el contenido de C. Por su parte, el H y O de los BCs disminuyeron en promedio 85% y 97%, respectivamente. Esta reducción se atribuye a la degradación termoquímica de la hemicelulosa y la celulosa [98]. Por su lado, el contenido de N tuvo un incremento en los BCs, si bien el porcentaje de este componente fue inferior al 1.0 %wt.

3.3.2.3. FTIR - Grupos funcionales

En la Figura 3.2 se presentan los espectros FTIR para los materiales estudiados. El índice de aromaticidad (Ec. (3.5), Tabla 3.3) es ~5.0 veces mayor para los BCs con respecto a las biomásas crudas, indicando que los BCs son producto de la pérdida de grupos funcionales relacionados con las bandas OH y CH. La región entre 3700 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} corresponde al estiramiento -OH, moléculas de agua, grupos hidroxilo (OH) y fenoles [42]. La disminución de este pico en los BCs se atribuye a la liberación de humedad y material volátil. La mayor intensidad de la banda -OH que presenta el WCH-BC con respecto al WP-BC, se atribuye al mayor contenido de humedad en la biomasa cruda de WCH y en su WCH-BC (Tabla 3.3). Los picos entre 2980 cm^{-1} y 2800 cm^{-1} se asocian al estiramiento simétrico en los grupos alifáticos CH_2 y CH_3 , típicos de los materiales que contienen hemicelulosa y celulosa [99], la menor intensidad en estos picos para los BCs se debe a la degradación térmica de estos constituyentes (Tabla 3.3).

Los picos entre 1800 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} están asociados a los estiramientos de los anillos $\text{C}=\text{O}$ (atribuido a la hemicelulosa), a las vibraciones en el anillo aromático de lignina ($\text{C}=\text{C}$) [97], y a los modos de flexión en el plano -OH (asociados con la presencia de agua, hidrocarburos oxigenados y grupos funcionales alquilo) [35]. Estos picos no se observan en los espectros de los BCs debido al secado y la pirocombustión de las biomásas crudas durante la gasificación. Estas etapas de la gasificación, donde se degradan térmicamente los constituyentes de las biomasa, explican la drástica reducción de los picos entre 1200 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} en los BCs, los cuales corresponden al estiramiento $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ asociado al contenido de hemicelulosa y celulosa [42]. En los BCs se observa la formación de una estructura aromática debido a la disminución del pico a 1520 cm^{-1} asociado al estiramiento del anillo $\text{C}=\text{C}$, así como la desaparición de los picos entre 850 cm^{-1} y 650 cm^{-1} , causado por la deformación aromática $\text{C}-\text{H}$ [35,82]. En definitiva, los biocarbones estudiados aquí, son materiales constituidos principalmente por lignina, la cual se asocia con una alta densidad energética debido a los enlaces éter y $\text{C}-\text{C}$, que tienen una energía más alta en comparación con los enlaces $\text{C}-\text{O}$ y $\text{C}-\text{H}$ [100]; alcanzando un poder calorífico ~58% mayor en comparación con las biomásas crudas.

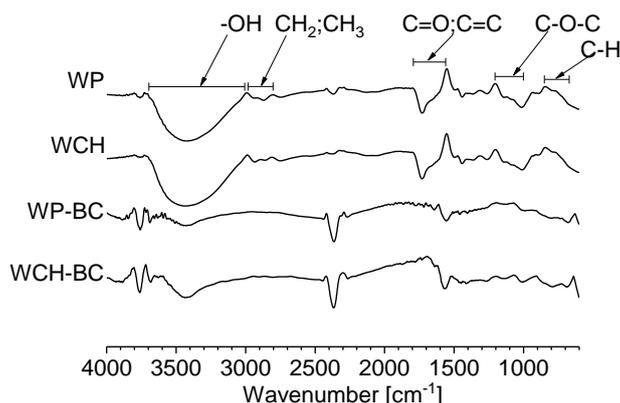


Figura 3.2. Espectro FTIR para WP, WCH , WP-BC y WCH-BC

3.3.2.4. Contenido de fibras

Los resultados del contenido lignocelulósico se presentan en la Tabla 3.3. La cantidad de hemicelulosa, celulosa y lignina para los WP y las WCH son similares debido a que son la misma especie forestal. Los contenidos de fibras para las maderas crudas se encuentran entre los intervalos reportados para estos materiales [19,91]; además, se observa una tendencia en las fibras donde la lignina > celulosa > hemicelulosa. La hemicelulosa y la celulosa se asocian principalmente con el contenido de material volátil, mientras que la lignina es el principal contribuyente a la formación de biocarbones [91]. Comparando los BCs con las biomazas crudas, se obtuvo una disminución promedio del 90% en el contenido de hemicelulosa y del 96% en la celulosa, mientras que la lignina aumentó en un 97%. El mayor contenido de lignina de los BCs se atribuye a la degradación de la hemicelulosa y la celulosa (entre 200 °C y 400 °C) [23], las cuales se degradaron en el proceso de gasificación, favoreciendo la producción de CO, H₂, CO₂, H₂O y CH₄ en el gas de gasificación [101]. El contenido de lignina en los BCs concuerda con los resultados obtenidos en el análisis FTIR y los análisis próximo y último, donde se encontró que los BCs estudiados aquí, son materiales constituidos principalmente por lignina. Por lo tanto, al utilizar los BCs como biocombustibles en el proceso de gasificación, la lignina promueve la formación de especies gaseosas combustibles (H₂ y CO) que le otorgan un mayor poder calorífico al gas de gasificación [102].

3.3.3. Propiedades físicas

3.3.3.1. Densidad aparente y esfericidad

La densidad aparente y la esfericidad de las partículas son propiedades relevantes de los combustibles sólidos para ser aprovechados en procesos termoquímicos. Estas propiedades afectan la velocidad de quemado de la biomasa y, por lo tanto, la tasa de consumo de combustible [59]. La pérdida de masa de la materia prima (WP y WCH) durante las etapas de secado, pirocombustión y gasificación

producen una densidad aparente menor para los biocarbones con relación a las biomásas crudas [103]. La disminución en la densidad aparente de los BCs con respecto a las biomásas crudas fue del ~58% y ~40%, para el WP-BC y el WCH-BC, respectivamente. La esfericidad presenta una tendencia similar, la cual disminuyó ~7% para WP-BC y ~13% para WCH-BC con respecto a las biomásas crudas. Como las temperaturas alcanzadas en el proceso de gasificación favorecieron la degradación de la hemicelulosa y la celulosa, la densidad de los BCs disminuyó por el menor contenido de VM y la generación de poros en los BCs (incremento del área superficial). Por otro lado, la menor esfericidad causada por las variaciones en el tamaño y geometría de la partícula después de la gasificación [104] producen un menor empaquetamiento (mayor fracción libre) de los BCs en el lecho del reactor. Así, si los BCs se usan como combustible en procesos termoquímicos con tecnologías de lecho fijo; de igual modo, su menor esfericidad podría favorecer la transferencia de calor por radiación en la fase sólida hacia las etapas de secado y devolatilización, generando un posible aumento en la velocidad de quemado de los BCs [70].

3.3.3.2. Área superficial BET

El área superficial (BET) para las biomásas y los biocarbones caracterizados en este trabajo se presentan en la Tabla 3.3. La diferencia en el área superficial entre los BCs y las biomásas crudas fue de ~97%. La morfología y los cambios estructurales en la superficie de los BCs están afectadas en gran medida por las elevadas temperaturas del proceso de gasificación (700 – 800 °C) [105], las cuales promueven la liberación del VM contenido en las biomásas, produciendo una estructura porosa y con menor densidad aparente [88]. Adicionalmente, durante el proceso de gasificación se presentan dos fenómenos en los BCs: i) la apertura de los poros cerrados, y ii) el ensanchamiento de los poros abiertos, en consecuencia, el área superficial aumenta debido al incremento tanto del número de poros como de su radio promedio [27]. La mayor área superficial BET se encontró para el WP-BC con 367.33 m²/g, valor que representa un área superficial ~57% mayor con respecto a la del WCH-BC (233.56 m²/g). La diferencia entre las áreas superficiales BET de los BCs se atribuyó a la temperatura de reacción, la cual aumentó cuando se gasificaron WP (391.07 °C) en lugar de WCH (229.7 °C). Como se analizó en la sección 3.3.1, a medida que la temperatura de reacción aumenta en el proceso de gasificación, la degradación térmica de los constituyentes de la biomasa (hemicelulosa y la celulosa) se ve favorecida. Esto se atribuye a la ruptura de grupos alifáticos de alquilo y éster, y a la exposición del núcleo de lignina aromático a las altas temperaturas [106]. Cabe destacar que la estructura de los poros y el área superficial son útiles para inferir la posibilidad de acceso de los gases reactivos al área de la superficie interna de los BCs, y a los sitios activos en los procesos de conversión

termoquímica [28]. Por lo tanto, los BCs pueden tener mayor reactividad de gasificación con respecto a otros biocombustibles con estructuras menos porosas [91]; no obstante, en cuanto a la reactividad, el contenido de VM también es fundamental (ver sección 3.3.4).

3.3.3.3. *Características estructurales mediante imágenes SEM*

La morfología de superficie para las biomásas crudas y sus BCs se presenta en las imágenes SEM de la Figura 3.3. En la Figura 3.3a se observa una estructura superficial compacta para los WP, la cual se debe a su tratamiento mecánico de densificación [93]. Por su parte, las WCH (Figura 3.3b) tienen una estructura fibrosa fuertemente unida, propia de las biomásas leñosas [107]. En las Figura 3.3c y 3d correspondientes al WP-BC y al WCH-BC, respectivamente, se muestra la estructura carbonosa producto de la degradación de la hemicelulosa y celulosa durante el proceso de gasificación, dejando como resultado un material rico en lignina. Se observa una estructura porosa amorfa para el WP-BC (Figura 3.3c), debido a su proceso productivo (densificación de aserrín) y a las mayores temperaturas de reacción durante la gasificación de los WP. Para el WCH-BC (Figura 3.3d), la estructura continúa siendo fibrosa y se observa la apertura de poros a lo largo de la fibra. Los resultados obtenidos de mayor área superficial BET y mayor diámetro de poro para el WP-BC (Tabla 3.3), concuerdan con la morfología de superficie observada mediante las imágenes SEM y con los resultados reportados por González y Pérez [88]. Por su parte, el volumen de poro del WP-BC es 54% mayor con respecto al del WCH-BC; resultado consistente con la mayor temperatura (~70% mayor) alcanzada durante la gasificación de los WP. Se espera que el cambio en la microestructura para los BCs promueva un adecuado comportamiento térmico, debido a que la mayor porosidad en los biocombustibles sólidos conduce a mayores áreas de transferencia de calor y masa en los procesos de gasificación y combustión [19].

3.3.4. **Propiedades energéticas**

3.3.4.1. *Poder calorífico*

En la Tabla 3.3 se reportan los resultados correspondientes al poder calorífico superior (HHV) e inferior (LHV) para los materiales estudiados. El LHV de los WP es ~13% mayor en comparación con el de las WCH. Ambas materias primas corresponden a madera de pino patula; sin embargo, durante el proceso de densificación de los WP se ven involucradas variables como la temperatura y la presión de densificación, las cuales afectan las propiedades de la biomasa densificada [93]. Se observa que los WP presentan menor contenido de humedad e hidrógeno, además de un mayor contenido de lignina; propiedades que favorecen un aumento en el LHV. En promedio, el LHV de

los BCs es ~58% mayor con respecto al de las biomásas crudas. Este resultado se debe al mayor contenido de lignina de los BCs, ya que ésta posee ~30% más contenido energético que la hemicelulosa y la celulosa [108]. Adicionalmente, el bajo contenido de cenizas en las biomásas favoreció la obtención de un mayor LHV en los BCs. La diferencia de 3% entre el LHV de los BCs, se atribuye a los mayores contenidos de FC, C y lignina en el WP-BC, los cuales favorecieron su LHV. El HHV del WP-BC y del WCH-BC alcanzó valores de 29.25 MJ/kg y 28.36 MJ/kg, respectivamente; ambos son comparables con los carbones minerales, cuyos valores se encuentran entre 25 - 30 MJ/kg [109] y con el poder calorífico del biocarbón de pino (27.46 MJ/kg) obtenido por Díez y Pérez [35]. Por lo tanto, se destaca la aplicabilidad de ambos BCs como biocombustibles para procesos termoquímicos, donde se infieren mejoras en la eficiencia global de dichos procesos al utilizar materias primas (BCs) con alto contenido energético [104].

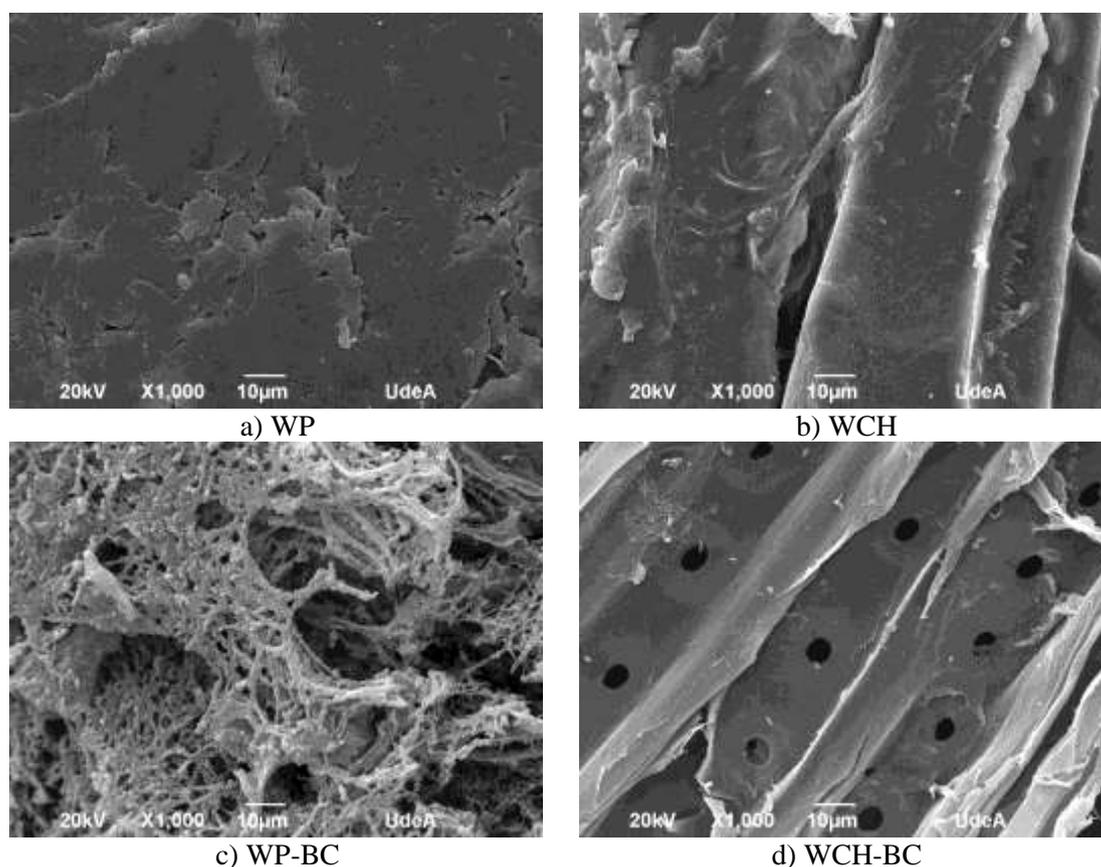


Figura 3.3. Imágenes SEM a 1000 aumentos para a) WP, b) WCH, c) WP-BC y d) WCH-BC.

3.3.4.2. Índice de calidad del combustible

El mayor FVI (Ec. (3.9)) encontrado en este trabajo fue para los WP, 10.61 MJ/cm^3 (Tabla 3.3), el cual representa una mayor densidad energética (~49%) con respecto a las WCH (7.12 MJ/cm^3). Este resultado se debe principalmente al mayor poder calorífico y mayor densidad aparente de los WP. Sin

embargo, la reducción en la densidad aparente después del proceso de gasificación (sección 3.3.3) deriva en una disminución del FVI de los BCs, cuya reducción promedio es de ~78%. Con respecto a la biomasa WCH, el FVI del WCH-BC disminuyó en ~89%, lo cual es atribuido a que el aumento en el LHV (66%) del BC no compensa la disminución en la densidad aparente (~40%), ni el incremento en el contenido de humedad (~5%) y en el contenido de cenizas (8.6 veces más contenido de cenizas para WCH-BC). A pesar de que los BCs presentan menores valores en el FVI con respecto a las biomásas crudas, estos materiales pueden ser considerados como biocombustibles sólidos para procesos termoquímicos, debido al poder calorífico considerablemente alto y al bajo contenido de cenizas presentes [110].

3.3.4.3. Diagrama de Van Krevelen

El diagrama de Van Krevelen permite comparar biocombustibles sólidos como la biomasa y los biocarbones con combustibles sólidos fósiles en función de su contenido de C, H y O (Figura 3.4). Las relaciones atómicas H/C y O/C se presentan en la Tabla 3.3. Los WP y las WCH tienen valores acordes a los resultados reportados para materiales lignocelulósicos, con una relación H/C típica de ~1.5 [111]. La ubicación de las biomásas en el diagrama de Van Krevelen corresponde al menor contenido de C, y a la mayor concentración de H y O (análisis último, Tabla 3.3), por lo que el poder calorífico disminuye, tal como lo evidenció Nanda *et al.* [107]. Por su parte, las relaciones H/C y O/C de los BCs exhibieron una reducción promedio de ~92% y ~99%, respectivamente, frente a las biomásas crudas. Este comportamiento se debe a la pérdida de los grupos alifáticos CH₂ y CH₃, y a la disminución en los grupos oxigenados durante el proceso de gasificación (sección 3.3.2), lo que conlleva a la formación de un material carbonoso constituido principalmente por lignina [86]. Por tanto, el poder calorífico del WP-BC y del WCH-BC aumenta [18], ubicándolos en la región correspondiente al carbón mineral (antracita), cuyo poder calorífico se encuentra entre 26.0 y 35 MJ/kg [112]. De la Tabla 3.3 se observa que los BCs obtenidos en este trabajo tienen propiedades químicas y energéticas similares a la antracita [113]; sin embargo, el carbón mineral antracita es poco reactivo, por lo que requiere una mayor demanda de energía para iniciar las reacciones en procesos termoquímicos, mientras que los BCs tiene una mayor reactividad debido al contenido de hemicelulosa y celulosa, sumado a su área superficial. Estas características resaltan las propiedades del WP-BC y del WCH-BC para ser utilizados como biocombustibles sólidos en procesos termoquímicos.

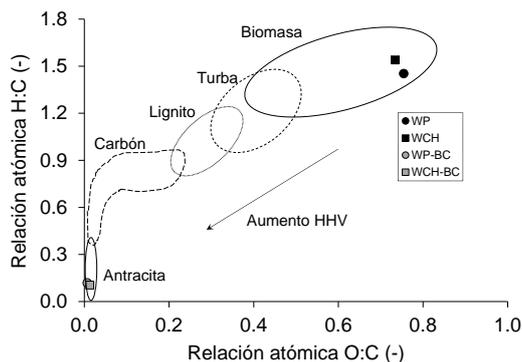


Figura 3.4. Diagrama de Van Krevelen para WP, WCH, WP-BC y WCH-BC.

3.3.4.4. *Tendencia a la deposición y ensuciamiento por cenizas*

La fusión de ceniza (escoria) y el ensuciamiento son dos fenómenos relacionados con la deposición y la corrosión de los equipos comúnmente observados en sistemas de combustión de biomasa. La deposición ocurre en zonas de alta temperatura, generalmente en las parrillas y en las paredes de los reactores. Por su parte, el ensuciamiento se presenta en las zonas de baja temperatura como superficies cercanas a intercambiadores de calor. La ocurrencia de estos fenómenos depende de la composición química del combustible, la tecnología de transformación termoquímica y de las condiciones de proceso. Es más factible la ocurrencia de deposición cuando existen altas concentraciones de elementos con bajo punto de fusión, tales como alcalinos, sulfuros, y cloruros (Na, K, S y Cl), mientras que la presencia de silicatos de calcio o magnesio (Ca y Mg), reducen la probabilidad de fusión de las cenizas [114]. En esta sección se realiza la comparación de los resultados obtenidos para los óxidos en las cenizas de WP, WCH, WP-BC y WCH-BC, con un charcoal (CC) obtenido a partir de la pirólisis de madera y comúnmente utilizado como combustible en España [114].

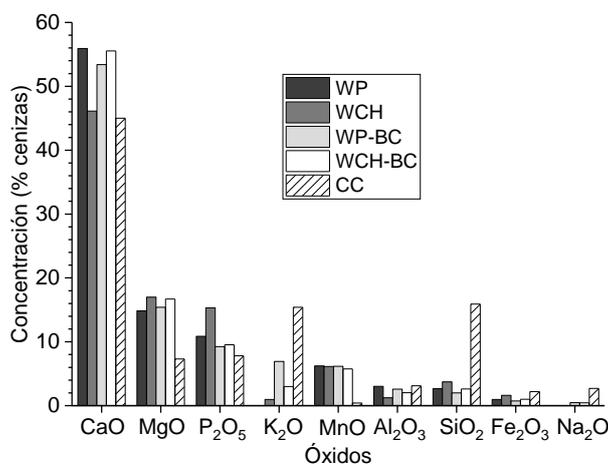


Figura 3.5. Contenido mineral de las cenizas de WP, WCH, WP-BC y WCH-BC.

La Figura 3.5 presenta la composición química de las cenizas, determinada mediante análisis XRF para las biomásas crudas, los BCs y CC, en base absoluta y sin considerar pérdidas por ignición. Los compuestos identificados en las cenizas se encuentran entre los reportados en la literatura, en donde se indica que las biomásas lignocelulósicas tienen mayores contenidos de Ca, Si, P y K, mientras que los niveles de Al, Fe y Ti, generalmente son más bajos [115]. Las biomásas leñosas destacan por el elevado contenido de Ca [116], tal como se identificó en los cuatro materiales analizados en este trabajo y en CC, mientras que el Na es el de menor concentración. El contenido de óxido de calcio (CaO) para WP, WCH, WP-BC, WCH-BC y CC, varía entre 45.00% - 55.91%. Este resultado se debe a la vaporización de compuestos inorgánicos (a excepción del Ca), debido a las altas temperaturas ocurridas durante el proceso de gasificación (700 - 800 °C) [117]. Cabe destacar que el Ca favorece la aplicabilidad de los cuatro materiales aquí estudiados, como biocombustibles sólidos, puesto que este elemento químico reduce la tendencia a la deposición, evitando la aglomeración y la adhesión de las cenizas a las paredes del reactor y de los intercambiadores de calor [118].

La diferencia entre la composición de las cenizas de las biomásas crudas y los BCs no es significativa. Lo cual indica que las condiciones de gasificación analizadas en este trabajo no tienen un efecto sobre el contenido mineral de las cenizas procedentes de pino patula. Se detectó el aumento en el contenido de K para el WP-BC y el WCH-BC, siendo mayor el incremento para el WP-BC, debido a que los WP tienen un mayor tiempo de residencia en el reactor, como consecuencia de una menor velocidad de quemado. El K asociado al Si pueden favorecer la formación de silicatos de potasio, los cuales presentan bajas temperaturas de fusión; sin embargo, los porcentajes encontrados en este trabajo aún se encuentran por debajo de los umbrales problemáticos, y los efectos son inhibidos por el alto contenido de Ca [115]. En comparación con CC, los biocarbones aquí estudiados presentan un contenido de K ~5.7 veces menor y de Si ~5.8 veces menor, hecho que resalta sus propiedades para ser utilizados como combustibles sólidos.

El índice alcalino (IA) y la relación base/ácido ($R_{b/a}$) se presentan en la Tabla 3.4. Los valores para el IA son inferiores al límite 0.17 kg alcalino/GJ, para WP, WCH, WP-BC y WCH-BC; en consecuencia, tanto las biomásas crudas como los BCs no presentan riesgo de corrosión al ser utilizados como combustibles sólidos, a diferencia de CC que tiene un IA de 0.36 (alta probabilidad de ensuciamiento), debido a los mayores contenido de K y Na. Por otro lado, los valores para $R_{b/a}$ fueron > 1.0 , indicando probabilidad de deposición para los cinco materiales. No obstante, Teixeira *et al.* [115] reportaron que las temperaturas a las que se inicia la fusión de ceniza, denominada temperatura de deformación inicial, en el caso de los pellets de madera y carbón es ~1230 °C y 1200

°C, respectivamente. Lo que indica que durante el proceso de gasificación de WP y WCH llevado a cabo en este trabajo no se alcanzaron dichas temperaturas, tal como se evidenció con las imágenes SEM (sección 3.3.3), en las cuales no se observó fusión de cenizas.

Tabla 3.4. Índices de deposición y ensuciamiento para WP, WCH, WP-BC, WCH-BC y CC.

Método	WP	WCH	WP-BC	WCH-BC	CC
IA [kg alcalino/GJ]	0.00	0.00	0.05	0.03	0.36
R _{b/a}	14.50	16.26	18.87	18.33	3.80

3.3.5. Análisis de reactividad de devolatilización

3.3.5.1. Análisis TG y DTG

Otro parámetro que contribuye a evaluar el potencial energético de los biocombustibles sólidos es la cinética de devolatilización, debido a que la degradación térmica de estos materiales involucra reacciones químicas complejas [119]. Como se muestra en la Figura 3.6a, las biomásas crudas (WP y WCH) tienen un perfil de pérdida de masa similar, debido a que ambas muestras corresponden a biomasa de pino patula y son similares en cuanto al análisis próximo (Tabla 3.3). Los WP y las WCH presentan varias etapas en la curva TG; la primera etapa corresponde a las temperaturas entre 100 °C y 200 °C, en donde no hay cambio significativo en el porcentaje de masa. Según Bonilla *et al.* [78], este comportamiento se debe a la formación de cadenas con moléculas de celulosa sobre la mayoría de las moléculas de lignina y hemicelulosa, que no permiten la devolatilización a estas temperaturas. Una segunda etapa tiene lugar en el rango comprendido entre 250 °C y 400 °C, donde se da la mayor pérdida de masa, debido a la devolatilización de la hemicelulosa (250 °C – 330 °C) y la celulosa (330 °C y 400 °C) [120]. La tercera etapa corresponde a una pérdida de masa lenta por encima de 400 °C, por la degradación de la lignina y otros compuestos con enlaces químicos más fuertes [121].

Los BCs, por su parte, presentaron menores pérdidas de masa en las curvas TG (Figura 3.6a), debido a que durante el proceso de gasificación las temperaturas cercanas a la pared del reactor estuvieron entre 200 °C y 480 °C, lo que indica que se alcanzaron temperaturas de proceso mayores a estos valores al interior del reactor, las cuales favorecieron la degradación térmica de los constituyentes de los WP y las WCH, tal como se evidenció en la sección 3.3.2. En la Tabla 3.3 se observa que el contenido de hemicelulosa y celulosa para los BCs es < 1.70 %wt, mientras que el contenido de lignina promedio es de ~82 %wt. Por lo tanto, la menor pérdida de masa para los BCs se debe a la lenta degradación de la lignina en el rango de temperaturas entre 160 °C y 900 °C, tal como lo

evidenciaron Arteaga-Pérez *et al.* [122]. Se observa una mayor pérdida de masa para el WCH-BC, debido a la presencia de ~18% más contenido de VM y ~6% menos contenido de FC, en comparación con el WP-BC. La estabilidad térmica de los biocarbones los hace menos reactivos que las biomásas crudas. Por lo tanto, se infiere un menor consumo de combustible (biocarbón) en procesos termoquímicos de generación de energía debido a las bajas velocidades de reacción [47].

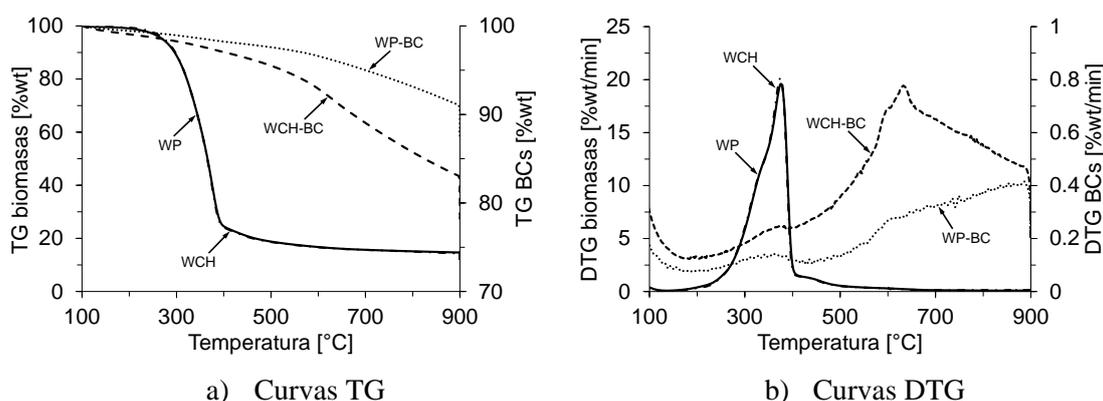


Figura 3.6. Análisis termogravimétrico para WP, WCH, WP-BC y WCH-BC.

Las curvas DTG mostradas en la Figura 3.6b corroboran que las estructuras de hemicelulosa, celulosa y lignina son diferentes para las biomásas crudas frente a los biocarbones. Este comportamiento fue comprobado mediante el análisis de fibras (sección 3.3.2). En los WP y las WCH se observa un hombro a una temperatura aproximada de 330 °C, correspondiente a la descomposición de la hemicelulosa; adicionalmente, se tiene un pico principal a 370 °C, atribuido a la degradación de la celulosa [123]. Según los resultados reportados en la Tabla 3.5, las biomásas de WP y WCH tienen mayor reactividad en comparación con sus BCs. Se encontró que la temperatura base para estas biomásas ocurrió en ~241 °C, mientras que los BCs no presentan T_{base} , debido a que los picos máximos para estos biocombustibles son < 1% peso/min, tal como se observa en la Figura 3.6b. Una temperatura base más baja está asociada con una menor estabilidad térmica o una mayor reactividad [19]. Este comportamiento está directamente relacionado con el contenido de VM. Las biomásas crudas tienen un contenido similar de VM (Tabla 3.3), por lo que la variación entre ambas T_{base} es leve (3 °C). No obstante, después de la gasificación, el contenido promedio de VM disminuyó ~73%, lo que generó la menor reactividad de estos materiales carbonosos, por lo que el límite definido en la sección 3.2.3.4 para determinar la T_{base} no es alcanzado.

Otro indicador de la reactividad bajo regímenes de devolatilización es el pico máximo en la curva DTG. Se observa que las biomásas crudas presentaron un pico máximo a 370 °C (Figura 3.6.b), mientras que el WCH-BC y el WP-BC muestran valores máximos a 630 °C y 900 °C, respectivamente. Los picos máximos que ocurren a temperaturas más bajas, presentan una mayor

facilidad de los biocombustibles para liberar VM de sus estructuras, indicando una mayor reactividad [76]. Por otro lado, los valores calculados de R_a son ~97 % menores para los BCs; es decir, el WP-BC y el WCH-BC son biocombustibles con baja reactividad, atribuida al elevado contenido de FC y lignina que es térmicamente más estable que la celulosa [91]. En este sentido, la reactividad de los BCs es más lenta y requieren mayor energía de activación para la liberación de VM, aunque su área superficial BET sea mayor (Tabla 3.3).

Tabla 3.5. Temperatura base y reactividad para WP, WCH, WP-BC y WCH-BC.

Parámetro	WP	WCH	WP-BC	WCH-BC
T_{base} [°C]	239	242	n.d.*	n.d.*
R_a [min ⁻¹]	0.196	0.202	0.004	0.008

* n.d.: no detectado

3.3.5.2. Cinética de pirólisis para las biomásas crudas

En esta sección se caracteriza la cinética de pirólisis de las biomásas crudas (WP y WCH). El objetivo es evaluar y comparar la reactividad de las maderas crudas para producir BC bajo procesos termoquímicos mediante la estimación de las constantes de cinética. La cinética de gasificación para los BCs se estudiará en un trabajo futuro. Los resultados encontrados mediante el análisis Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Friedman para la E_a , presentan entre ellos variaciones inferiores al 8%. La cercanía entre los resultados indica uniformidad, confiabilidad y aplicabilidad de los tres métodos para la estimación de los parámetros cinéticos [78]. Los valores promedio de E_a obtenidos para los WP a partir de los modelos FWO, KAS y Friedman fueron 125.38 kJ/mol, 125.42 kJ/mol y 122.35 kJ/mol, respectivamente; mientras que para las WCH fueron menores, alcanzando valores de 84.81 kJ/mol, 78.30 kJ/mol y 79.41 kJ/mol, respectivamente. En cada modelo el R^2 fue superior a 0.98, indicando un buen ajuste de los datos experimentales [124].

En la Tabla 3.6 se muestra que la energía de activación (E_a) no presenta cambios significativos con respecto a α , tal como lo evidencia la variación inferior a 5.5 kJ/mol; en consecuencia, se tiene una alta probabilidad de que la reacción de pirólisis sea de un solo paso [124]. Los resultados encontrados para la E_a de los WP y las WCH coinciden con la literatura, tales como 168.58 - 179.29 kJ/mol para residuos de pino [125], y 75 - 130 kJ/mol para residuos agrícolas [126][127]. Aquí, la energía de activación de los WP fue ~54% mayor con respecto a las WCH, con valores promedio de 124.38 kJ/mol y 80.84 kJ/mol, respectivamente. Esta variación se atribuye al mayor contenido de lignina y menor área superficial para los WP, lo cual le proporciona mayor estabilidad térmica [91]. Sin embargo, la diferencia radica en la naturaleza física de cada una de las muestras. Como se indicó

anteriormente, los WP corresponden a madera de pino patula densificada, por lo tanto, durante el proceso de densificación se presentaron cambios estructurales (sección 3.3.3), los cuales proporcionaron un biocombustible con mayor densidad. En consecuencia, tal como se evidenció en el proceso de gasificación, los WP tienen menor velocidad de quemado de la biomasa (V_b) con respecto a las WCH (sección 3.3.1). Este comportamiento en los parámetros de gasificación está relacionado con la E_a . A mayor E_a , menor velocidad de ruptura entre enlaces químicos, es decir, menor reactividad y menor velocidad de reacción [128].

Por otro lado, el factor pre-exponencial para los WP varió entre $1.30 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ y $2.13 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, mientras que el rango para las WCH estuvo entre $2.27 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ y $8.64 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. La variación en el factor pre-exponencial sigue la misma tendencia mostrada por la E_a , debido a la correlación de las variables (Ec. (3.21)). Los valores del factor pre-exponencial encontrados en este trabajo concuerdan con los resultados reportados en la literatura. Słopiecka *et al.* [83] evidenciaron un factor pre-exponencial para la madera de álamo de $3.80 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ y $3.93 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ con un valor de E_a de 121.97 y 124.40 kJ/mol, respectivamente. Para cáscara de avellana, Ceylan y Topçu [90] encontraron un factor pre-exponencial entre $2.52 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ y $1.42 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (método FWO), para una E_a de 102.51 kJ/mol y 136.77 kJ/mol, respectivamente; mientras que por el método KAS, el factor pre-exponencial fue de $7.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ para una E_a de 95.01 kJ/mol, y de $6.6 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ para un valor de E_a de 132.55 kJ/mol.

En definitiva, la E_a es menor para las WCH con respecto a los WP; por lo tanto, las WCH son más reactivas, generando una mayor tasa de producción de BCs bajo procesos termoquímicos, tal como lo evidenció el mayor R_a encontrado para WCH (Tabla 3.5). Si bien el rendimiento de biocarbón (Y_{biochar} , Tabla 3.1) para los WP es ~12% mayor que el de las WCH, la velocidad de quemado de las WCH en la gasificación es 4.3 veces más rápida en comparación con los WP. La mayor velocidad de quemado de las WCH conlleva a que la tasa de producción de WCH-BC aumente. No obstante, la E_a para ambas materias primas es relativamente baja; es decir, requieren bajo aporte de energía para el inicio de la reacción de pirólisis (producción de BC). Los datos de cinética de devolatilización obtenidos en este trabajo también aportan al diseño y desarrollo de nuevos reactores de gasificación y de pirólisis que utilicen como materia prima pellets o astillas de pino patula, a la vez que proporcionan datos para la optimización de procesos termoquímicos donde el BC sea uno de los productos obtenidos [91,125].

Tabla 3.6. Resultados de E_a , A y R^2 de las regresiones lineales de la Figura 3.A2, para WP y WCH calculados por los métodos FWO, KAS y Friedman.

Biomasa	WP									WCH								
	FWO			KAS			Friedman			FWO			KAS			Friedman		
α	E_a [kJ/mol]	A [s ⁻¹]	R^2															
0.20	118.79	5.05x10 ⁷	0.977	119.40	5.68x10 ⁷	0.974	116.74	3.40x10 ⁷	0.989	72.20	5.03x10 ³	0.919	66.64	1.67x10 ³	0.906	70.26	3.43x10 ³	0.977
0.25	121.57	8.68x10 ⁷	0.991	122.11	9.63x10 ⁷	0.991	119.18	5.47x10 ⁷	0.996	77.43	1.41x10 ⁴	0.953	71.64	4.50x10 ³	0.945	75.12	8.96x10 ³	0.984
0.30	122.32	1.01x10 ⁸	0.997	122.72	1.09x10 ⁸	0.996	117.54	3.99x10 ⁷	0.998	80.29	2.49x10 ⁴	0.965	74.31	7.64x10 ³	0.960	77.52	1.44x10 ⁴	0.970
0.35	122.69	1.08x10 ⁸	0.998	122.94	1.14x10 ⁸	0.998	120.73	7.42x10 ⁷	0.999	83.01	4.24x10 ⁴	0.972	76.86	1.26x10 ⁴	0.967	77.90	1.55x10 ⁴	0.975
0.40	124.73	1.61x10 ⁸	0.999	124.94	1.68x10 ⁸	0.998	121.98	9.47x10 ⁷	0.998	84.24	5.40x10 ⁴	0.974	77.94	1.57x10 ⁴	0.970	78.45	1.73x10 ⁴	0.977
0.45	125.21	1.77x10 ⁸	0.999	125.31	1.81x10 ⁸	0.999	122.60	1.07x10 ⁸	0.997	85.95	7.57x10 ⁴	0.978	79.50	2.13x10 ⁴	0.974	79.28	2.04x10 ⁴	0.977
0.50	127.25	2.63x10 ⁸	0.999	127.33	2.67x10 ⁸	0.999	125.74	1.96x10 ⁸	0.999	86.43	8.32x10 ⁴	0.980	79.84	2.28x10 ⁴	0.976	82.03	3.51x10 ⁴	0.978
0.55	127.51	2.77x10 ⁸	0.999	127.47	2.75x10 ⁸	0.999	125.50	1.88x10 ⁸	0.997	87.19	9.68x10 ⁴	0.980	80.48	2.60x10 ⁴	0.976	81.42	3.12x10 ⁴	0.984
0.60	127.42	2.73x10 ⁸	0.999	127.27	2.65x10 ⁸	0.999	126.28	2.19x10 ⁸	0.998	88.11	1.16x10 ⁵	0.983	81.28	3.04x10 ⁴	0.980	79.88	2.31x10 ⁴	0.986
0.65	127.17	2.61x10 ⁸	0.999	126.90	2.48x10 ⁸	0.999	126.91	2.48x10 ⁸	0.999	88.06	1.15x10 ⁵	0.983	81.13	2.96x10 ⁴	0.980	80.28	2.50x10 ⁴	0.988
0.70	129.00	3.72x10 ⁸	0.999	128.73	3.53x10 ⁸	0.999	127.03	2.54x10 ⁸	0.996	89.13	1.42x10 ⁵	0.983	82.10	3.58x10 ⁴	0.980	80.84	2.80x10 ⁴	0.979
0.75	128.67	3.50x10 ⁸	0.999	128.29	3.25x10 ⁸	0.998	124.17	1.46x10 ⁸	0.986	89.81	1.62x10 ⁵	0.984	82.69	4.02x10 ⁴	0.981	82.91	4.20x10 ⁴	0.980
0.80	127.61	2.86x10 ⁸	0.992	127.07	2.57x10 ⁸	0.992	116.13	3.09x10 ⁸	0.984	90.65	1.91x10 ⁵	0.983	83.42	4.65x10 ⁴	0.980	86.49	8.49x10 ⁴	0.968
Promedio	125.38	2.13x10⁸		125.42	2.09x10⁸		122.35	1.30x10⁸		84.81	8.64x10⁴		78.30	2.27x10⁴		79.41	2.69x10⁴	
DE*	3.15	1.05x10 ⁸		2.83	9.41x10 ⁷		3.97	8.31x10 ⁷		5.37	5.80x10 ⁴		4.86	1.39x10 ⁴		3.93	2.04x10 ⁴	

*Desviación estándar

3.4. CONCLUSIONES

Con base en el trabajo experimental realizado para investigar el efecto de la densidad de los WP y las WCH, así como sus condiciones de gasificación en las propiedades del BC, se destacan las siguientes conclusiones:

- Comparando el rendimiento de gasificación de los WP con respecto a las WCH bajo el mismo flujo de aire de gasificación para ambas biomásas, se encontró que la T_{max} al interior del reactor fue mayor para los WP, con un valor de 391.07 °C frente a 229.70 °C para las WCH. Este comportamiento favoreció las reacciones de gasificación y produjo un aumento en la concentración de especies gaseosas para los WP, alcanzando 11.66 %vol de CO, 2.71 %vol de CH₄ y 4.78 %vol de H₂, frente a 10.02 %vol de CO, 2.3 %vol de CH₄ y 1.87 %vol de H₂, para las WCH. Además, la mayor T_{max} para WP derivó en un incremento en el LHV_{pg} (3047.90 kJ/Nm³ para los WP frente a 2384.58 kJ/Nm³ para las WCH). Se observó una reducción de hasta 4.3 veces en la V_b debido a la mayor densidad aparente de los WP. De este modo se presentaron disminuciones en el \dot{m}_{bms} de 145.39 kg/h/m² a 125.33 kg/h/m², y en la F_r de 1.85 a 1.52, al pasar de WCH a WP, respectivamente. La biomasa densificada WP alcanzó un mayor \dot{V}_{pg} , el cual aumentó en un 6%, así como el $Y_{biochar}$ que registró un incremento del 12%. El mayor \dot{V}_{pg} y el bajo \dot{m}_{bms} alcanzado para los WP condujo a un aumento tanto en la CGE (51.29% para los WP y 36.67% para las WCH), como en el Y_{pg} que pasó de 2.60 Nm³_{pg}/kg_{bms} para las WCH a 3.21 Nm³_{pg}/kg_{bms} para los WP.
- En cuanto a las propiedades de los BCs, la mayor temperatura de gasificación alcanzada para los WP produjo un BC con un área superficial BET mayor que el de las WCH (367.33 m²/g y 233.56 m²/g, respectivamente), debido a que se favoreció la apertura de poros cerrados y el ensanchamiento de los poros abiertos. Además, el HHV del WP-BC fue de 29.25 MJ/kg, mientras que el de WCH-BC alcanzó 28.36 MJ/kg. Esta diferencia entre ambos BCs se debe al mayor contenido de FC, C y lignina en el WP-BC. Adicionalmente, debido a la devolatilización de la hemicelulosa y la celulosa durante el proceso de gasificación, los BCs resultantes tienen una estructura aromática, cuyo índice de aromaticidad es de 0.79 y 0.75 para WP-BC y WCH-BC, respectivamente, frente a 0.14 para WP y 0.16 para WCH. Además, se destaca el bajo contenido de cenizas (< 3.0 %wt) de cada BC, el cual se atribuyó al bajo contenido de cenizas de ambas biomásas crudas (< 1.3 %wt). Por otro lado, el índice alcalino (0.05 kg alcalino/GJ para WP-BC y 0.03 kg alcalino/GJ para WCH-BC) indicó una baja probabilidad de corrosión, mientras que la relación base/ácido alertó una posible fusión de

cenizas en el reactor al utilizar como materia prima los biocombustibles analizados en este trabajo.

- Con respecto a la reactividad de los materiales bajo condiciones de devolatilización, se destaca que los BCs son menos reactivos que las biomásas crudas, con valores de R_a de 0.004 min^{-1} y 0.008 min^{-1} para WP-BC y WCH-BC, respectivamente, frente a 0.196 min^{-1} para los WP y 0.202 min^{-1} para las WCH; en consecuencia, los BCs cuentan con mayor estabilidad térmica y con la posibilidad de tener un menor consumo de combustible en procesos termoquímicos de generación de energía. En función de la cinética de devolatilización de las biomásas crudas, se estableció que las WCH son más reactivas puesto que tienen un valor de E_a de 80.84 kJ/mol (con coeficientes pre-exponencial entre $2.27 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ y $8.64 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$) frente a 124.38 kJ/mol (con coeficientes pre-exponencial entre $1.30 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ y $2.13 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) para los WP. Este comportamiento es atribuido a la menor densidad aparente para las WCH, la cual favorece la transferencia de calor y masa en esta biomasa bajo regímenes de pirólisis.
- Los resultados encontrados en este trabajo indicaron que los WP presentan mejores propiedades frente a las WCH para ser utilizados como materia prima en la coproducción de gas de gasificación y BC, debido al mejorado rendimiento de gasificación, al mayor rendimiento de BC y a sus adecuadas propiedades como combustible. Sin embargo, al usar ambas materias primas, sus BCs pueden usarse como biocombustibles sólidos debido a los adecuados poderes caloríficos y áreas superficiales, y bajo contenido de cenizas.

3.5. ANEXO 3.A. FIGURAS COMPLEMENTARIAS PARA EL MODELO DE CÁLCULO DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DE DEVOLATILIZACIÓN

En la Figura 3.A1 se presenta la variación de la conversión (α) para las biomásas crudas (WCH y WP) en función de la temperatura y las velocidades de calentamiento (10, 20, 30, y 40 °C/min). El cálculo de α se realizó mediante la Ec. (3.13). En este trabajo, los cálculos de la energía de activación y el coeficiente pre-exponencial se determinan considerando el intervalo $0.2 \leq \alpha_i \leq 0.8$, el cual corresponde al rango en el que ocurre la mayor devolatilización de las biomásas.

La Figura 3.A2 muestra las líneas isoconversivas o líneas de regresión en el intervalo α_i , necesarias para el cálculo de la energía de activación (E_α , kJ/mol) por los métodos Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Friedman, Ec. (3.17), (3.18) y (3.19), respectivamente.

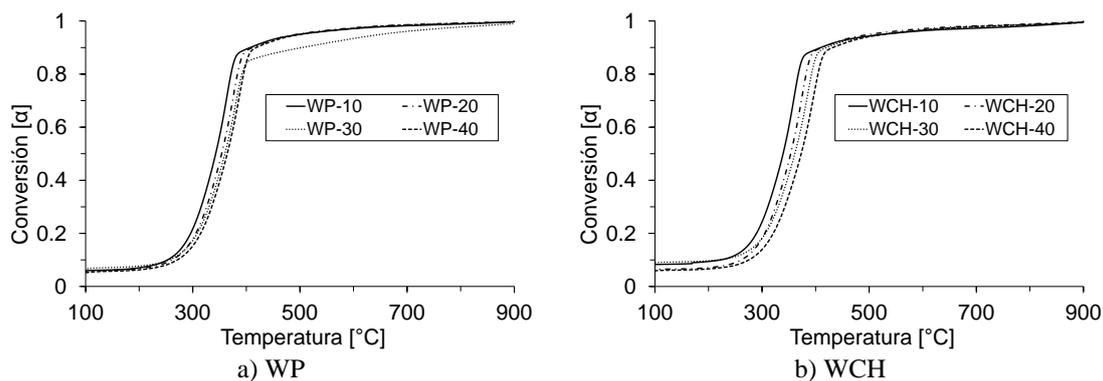


Figura 3.A1. Grado de conversión (α) utilizado para el proceso de devolatilización a las diferentes velocidades de calentamiento.

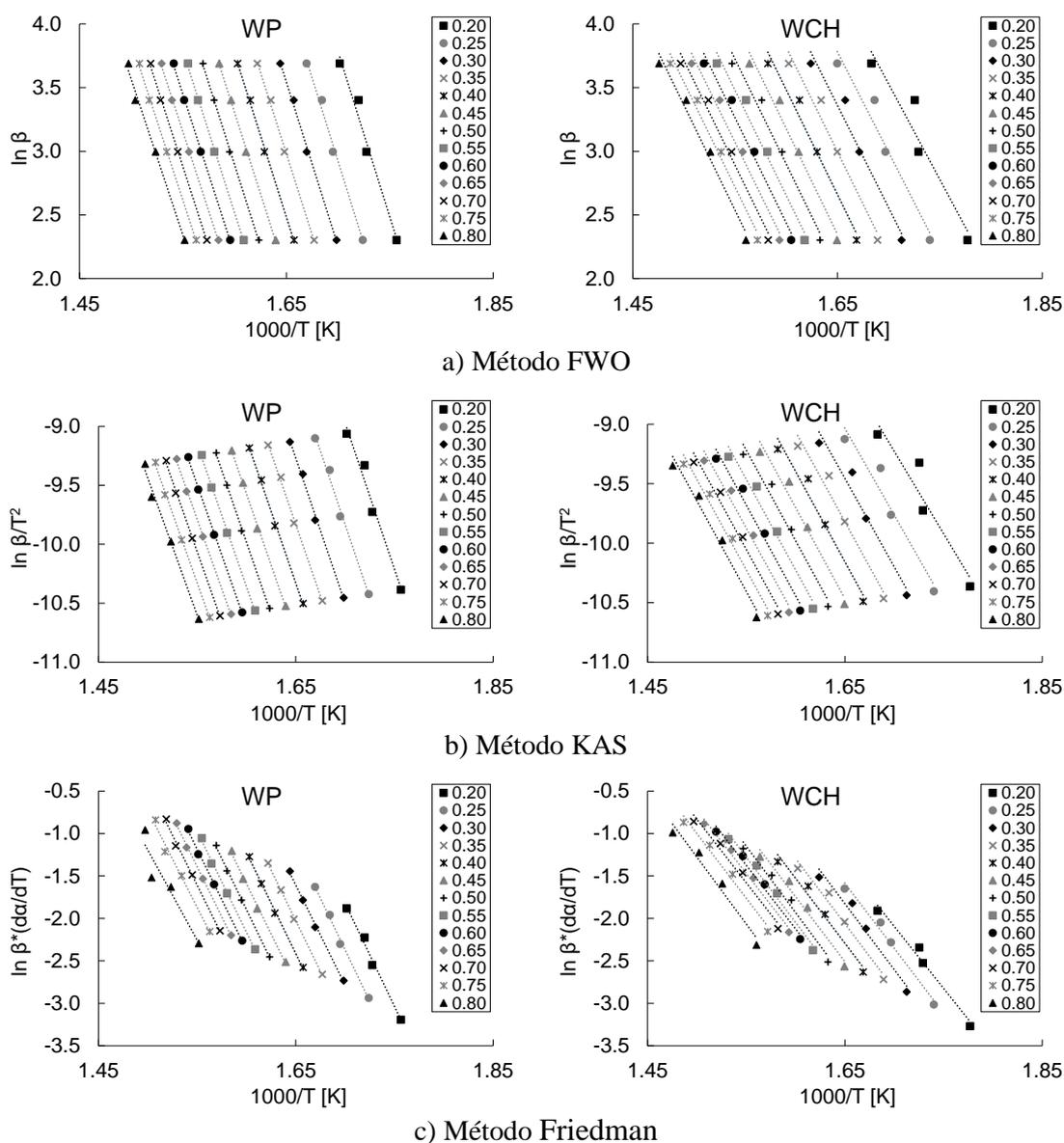


Figura 3.A2. Líneas de regresión a diferentes valores de α utilizadas para el cálculo de la E_α .

El cálculo del coeficiente pre-exponencial (A_α , 1/s) se realiza mediante la Ec. (3.20), en la cual se requiere determinar T_m (K), identificada como la temperatura del punto máximo de la curva $d\alpha/dT$ vs T , como se muestra en la Figura 3.A3.

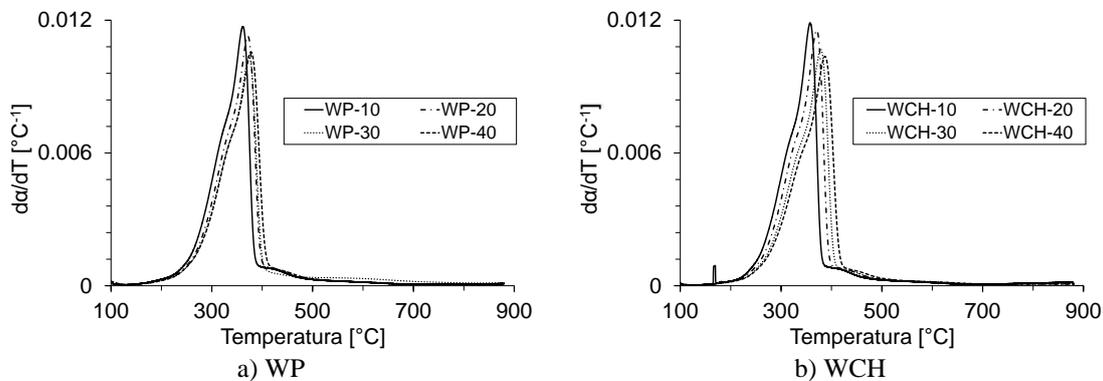


Figura 3.A3. Curvas $d\alpha/dT$ a las diferentes velocidades de calentamiento utilizadas para el cálculo de A_α .

3.6. REFERENCIAS

- [1] International Energy Agency, Global CO₂ emissions in 2019, (2020). <https://www.iea.org/articles/global-co2-emissions-in-2019> (accessed April 5, 2020).
- [2] Publicación de las Naciones Unidas, Agenda 2030 y los Objetivos de Desarrollo Sostenible Una oportunidad para América Latina y el Caribe, 2018. https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/40155/24/S1801141_es.pdf.
- [3] WMO, WMO Greenhouse Gas Bulletin, 13 (2018). <https://public.wmo.int/en/resources/library/wmo-greenhouse-gas-bulletin>.
- [4] M. Jeguirim, J. Bikai, Y. Elmay, L. Limousy, E. Njeugna, Thermal characterization and pyrolysis kinetics of tropical biomass feedstocks for energy recovery, *Energy Sustain. Dev.* 23 (2014) 188–193. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2014.09.009>.
- [5] A. Abraham, A.K. Mathew, R. Sindhu, A. Pandey, P. Binod, Potential of rice straw for bio-refining: An overview, *Bioresour. Technol.* 215 (2016) 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.011>.
- [6] A. AlNouss, G. McKay, T. Al-Ansari, Production of syngas via gasification using optimum blends of biomass, *J. Clean. Prod.* 242 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118499>.
- [7] O. Edenhofer, R.P. Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schlömer, C. von Stechow, Renewable energy sources and climate change mitigation: Special report of the intergovernmental panel on climate change, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, New York, 2012. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139151153>.
- [8] J.L. Gaunt, J. Lehmann, Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4152–4158. <https://doi.org/10.1021/es071361i>.
- [9] V. Daioglou, A.P.C. Faaij, D. Saygin, M.K. Patel, B. Wicke, D.P. Van Vuuren, Energy demand and emissions of the non-energy sector, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 482–498. <https://doi.org/10.1039/c3ee42667j>.
- [10] UPME. Proyección de la demanda de energía eléctrica y potencia máxima en Colombia, (2016). http://www.siel.gov.co/siel/documentos/documentacion/Demanda/UPME_Proyeccion_Demanda_Energia_Electrica_Junio_2016.pdf (accessed June 7, 2019).
- [11] Plan de acción indicativo de eficiencia energética 2017-2022, (2016). http://www1.upme.gov.co/DemandaEnergetica/MarcoNormatividad/PAI_PROURE_2017-2022.pdf (accessed June 7, 2019).
- [12] UNFCCC, Report of the Conference of the Parties on its twenty-first session, held in Paris from 30 November to 13 December 2015, Addendum-Part Two Action Tak. by Conf. Parties. 01194 (2015) 1–36. <http://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/10a01.pdf>.
- [13] Congreso de Colombia, Ley 1931 de 2018. Por la cual se establecen directrices para la gestión del cambio climático, (2018) 1–19. http://es.presidencia.gov.co/normativa/normativa/LEY_1931_DEL_27_DE_JULIO_DE_2018.pdf.
- [14] Congreso de Colombia, Ley 1715 de 2014. Por medio de la cual se regula la integración de las

- energías renovables no convencionales al Sistema Energético Nacional, (2014) 1–25. <http://www.fedebiocombustibles.com/files/1715.pdf>.
- [15] FAO, FAOSTAT - Forestry Production and Trade, (2019). <http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO/visualize> (accessed April 14, 2020).
- [16] Minagricultura, Colombia tiene un potencial forestal de 24 millones de hectáreas para explotación comercial, (2015). <https://www.minagricultura.gov.co/noticias/Paginas/Colombia-tiene-un-potencial-forestal.aspx> (accessed April 14, 2020).
- [17] J.F. Pérez, G.L. Ramírez, Aplicaciones agroenergéticas con maderas cultivadas y oportunidades preliminares de mercado, 1st ed., Editorial Universidad de Antioquia, Medellín (Colombia), 2019.
- [18] J.F. Pérez, M.R. Pelaez-Samaniego, M. Garcia-Perez, Torrefaction of Fast-Growing Colombian Wood Species, Waste and Biomass Valorization. 10 (2019) 1655–1667. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0164-y>.
- [19] S. Ramos-Carmona, J.D. Martínez, J.F. Pérez, Torrefaction of patula pine under air conditions: A chemical and structural characterization, Ind. Crops Prod. 118 (2018) 302–310. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.062>.
- [20] M. Saghir, M. Rehan, A.-S. Nizami, Recent Trends in Gasification Based Waste-to-Energy, Gasif. Low-Grade Feed. (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.74487>.
- [21] N.D. Montiel-Bohórquez, J.F. Pérez, Generación de Energía a partir de Residuos Sólidos Urbanos. Estrategias Termodinámicas para Optimizar el Desempeño de Centrales Térmicas, Inf. Tecnológica. 30 (2019) 273–284. <https://doi.org/10.4067/s0718-07642019000100273>.
- [22] U. Arena, Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review, Waste Manag. 32 (2012) 625–639. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.025>.
- [23] V.S. Sikarwar, M. Zhao, P. Clough, J. Yao, X. Zhong, M.Z. Memon, N. Shah, E.J. Anthony, P.S. Fennell, An overview of advances in biomass gasification, Energy Environ. Sci. 9 (2016) 2939–2977. <https://doi.org/10.1039/c6ee00935b>.
- [24] J. Ren, Y.L. Liu, X.Y. Zhao, J.P. Cao, Biomass thermochemical conversion: A review on tar elimination from biomass catalytic gasification, J. Energy Inst. 93 (2019) 1083–1098. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.10.003>.
- [25] M. Castaldi, J. van Deventer, J.M. Lavoie, J. Legrand, A. Nzihou, Y. Pontikes, X. Py, C. Vandecasteele, P.T. Vasudevan, W. Verstraete, Progress and Prospects in the Field of Biomass and Waste to Energy and Added-Value Materials, Waste and Biomass Valorization. 8 (2017) 1875–1884. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0049-0>.
- [26] J.F. Perez, P.N. Benjumea, A. Melgar, Sensitivity analysis of a biomass gasification model in fixed bed downdraft reactors: Effect of model and process parameters on reaction front, Biomass and Bioenergy. 83 (2015) 403–421. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.10.014>.
- [27] J.J. Hernández, M. Lapuerta, E. Monedero, Characterisation of residual char from biomass gasification: effect of the gasifier operating conditions, J. Clean. Prod. 138 (2016) 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.120>.
- [28] L. Qian, Y. Zhao, S. Sun, H. Che, H. Chen, D. Wang, Chemical/physical properties of char

- during devolatilization in inert and reducing conditions, *Fuel Process. Technol.* 118 (2014) 327–334. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.09.012>.
- [29] P. Chen, Q. Xie, M. Addy, W. Zhou, Y. Liu, Y. Wang, Y. Cheng, K. Li, R. Ruan, Utilization of municipal solid and liquid wastes for bioenergy and bioproducts production, *Bioresour. Technol.* 215 (2016) 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.02.094>.
- [30] E. van Steen, M. Claeys, Fischer-Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid process, *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 655–666. <https://doi.org/10.1002/ceat.200800067>.
- [31] G. Guan, M. Kaewpanha, X. Hao, A. Abudula, Catalytic steam reforming of biomass tar: Prospects and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 58 (2016) 450–461. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.316>.
- [32] M.U. Monir, F. Khatun, A. Abd Aziz, D.V.N. Vo, Thermal treatment of tar generated during co-gasification of coconut shell and charcoal, *J. Clean. Prod.* 256 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120305>.
- [33] International Biochar Initiative, What Is Biochar? (2019). <https://biochar-international.org/biochar-in-developing-countries/> (accessed June 3, 2019).
- [34] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review, *Sustain. Mater. Technol.* 9 (2016) 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>.
- [35] H.E. Díez, J.F. Pérez, Effects of wood biomass type and airflow rate on fuel and soil amendment properties of biochar produced in a top-lit updraft gasifier, *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 38 (2019) 1–14. <https://doi.org/10.1002/ep.13105>.
- [36] X.W. Lin, Z.B. Xie, J.Y. Zheng, Q. Liu, Q.C. Bei, J.G. Zhu, Effects of biochar application on greenhouse gas emissions, carbon sequestration and crop growth in coastal saline soil, *Eur. J. Soil Sci.* 66 (2015) 329–338. <https://doi.org/10.1111/ejss.12225>.
- [37] R.K. Gupta, M. Dubey, P. Kharel, Z. Gu, Q.H. Fan, Biochar activated by oxygen plasma for supercapacitors, *J. Power Sources.* 274 (2015) 1300–1305. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.169>.
- [38] A. Gómez-Barea, P. Ollero, B. Leckner, Optimization of char and tar conversion in fluidized bed biomass gasifiers, *Fuel.* 103 (2013) 42–52. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.04.042>.
- [39] A. Bazargan, M.D. Kostić, O.S. Stamenković, V.B. Veljković, G. McKay, A calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell gasification residues for biodiesel production, *Fuel.* 150 (2015) 519–525. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.046>.
- [40] M. Lee, Y.L. Lin, P. Te Chiueh, W. Den, Environmental and energy assessment of biomass residues to biochar as fuel: A brief review with recommendations for future bioenergy systems, *J. Clean. Prod.* 251 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119714>.
- [41] M. Iiyama, K.R. de Nowina, R. Mendum, R. Jamnadass, M. Njenga, Y. Mahmoud, C. Sundberg, Quality of charcoal produced using micro gasification and how the new cook stove works in rural Kenya, *Environ. Res. Lett.* 12 (2017) 095001. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/aa7499>.
- [42] K. Qian, A. Kumar, K. Patil, D. Bellmer, D. Wang, W. Yuan, R.L. Huhnke, Effects of biomass feedstocks and gasification conditions on the physiochemical properties of char, *Energies.* 6

- (2013) 3972–3986. <https://doi.org/10.3390/en6083972>.
- [43] T. Brudey, L. Largette, C. Jean-Marius, T. Tant, P.C. Dumesnil, P. Lodewyckx, Adsorption of lead by chemically activated carbons from three lignocellulosic precursors, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 120 (2016) 450–463. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.018>.
- [44] V. Hansen, D. Müller-Stöver, J. Ahrenfeldt, J.K. Holm, U.B. Henriksen, H. Hauggaard-Nielsen, Gasification biochar as a valuable by-product for carbon sequestration and soil amendment, *Biomass and Bioenergy*. 72 (2015) 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.10.013>.
- [45] K. Qian, A. Kumar, H. Zhang, D. Bellmer, R. Huhnke, Recent advances in utilization of biochar, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 42 (2015) 1055–1064. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.074>.
- [46] L.D.D. Harvey, *Carbon-Free Energy Supply*, Earthscan. (2010).
- [47] M.T. Misginna, H.M. Rajabu, The Potential of Charcoal Making Stove to Enhance Energy Efficiency, *Int. J. Innov. Appl. Stud.* 5 (2014) 206–214.
- [48] M.J. Antal, M. Grønli, The art, science, and technology of charcoal production, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 1619–1640. <https://doi.org/10.1021/ie0207919>.
- [49] G. Duman, M.A. Uddin, J. Yanik, The effect of char properties on gasification reactivity, *Fuel Process. Technol.* 118 (2014) 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.08.006>.
- [50] J.D. Martínez, R. Murillo, T. García, I. Arauzo, Thermodynamic analysis for syngas production from volatiles released in waste tire pyrolysis, *Energy Convers. Manag.* 81 (2014) 338–353. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.02.031>.
- [51] D.A. Laird, R.C. Brown, J.E. Amonette, J. Lehmann, Review of the pyrolysis platform for co producing bio-oil and biochar, *Biofuels, Bioprod. Biorefining.* 3 (2009) 547–562. <https://doi.org/10.1002/bbb>.
- [52] X. Gao, H. Wu, Biochar as a Fuel : 4 . Emission Behavior and Characteristics of PM 1 and PM 10 from the Combustion of Pulverized Biochar in a Drop-Tube Furnace, (2011) 2702–2710.
- [53] A. Clare, S. Shackley, S. Joseph, J. Hammond, G. Pan, A. Bloom, Competing uses for China’s straw: The economic and carbon abatement potential of biochar, *GCB Bioenergy.* 7 (2015) 1272–1282. <https://doi.org/10.1111/gcbb.12220>.
- [54] M. Balat, Influence of coal as an energy source on environmental pollution, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 29 (2007) 581–589. <https://doi.org/10.1080/15567030701225260>.
- [55] M. Lee, W. Den, Life cycle value analysis for sustainability evaluation of bioenergy products, *J. Clean. Prod.* 113 (2016) 541–547. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.11.073>.
- [56] W.G. Hubbard, Wood Bioenergy, *Bioenergy.* (2015) 55–71. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-407909-0.00004-3>.
- [57] C. Whittaker, I. Shield, Short rotation woody energy crop supply chains, *Biomass Supply Chain. Bioenergy Biorefining.* (2016) 217–248.
- [58] J.F. Pérez, A. Melgar, P.N. Benjumea, Effect of operating and design parameters on the gasification/combustion process of waste biomass in fixed bed downdraft reactors: An

- experimental study, *Fuel*. 96 (2012) 487–496. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.064>.
- [59] Y.A. Lenis, J.F. Pérez, Gasification of sawdust and wood chips in a fixed bed under autothermal and stable conditions, *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* 36 (2014) 2555–2565. <https://doi.org/10.1080/15567036.2013.875081>.
- [60] H.E. Díez, I.N. Gómez, J.F. Pérez, Mass, energy, and exergy analysis of the microgasification process in a top-lit updraft reactor: Effects of firewood type and forced primary airflow, *Sustain. Energy Technol. Assessments*. 29 (2018) 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2018.07.003>.
- [61] F. Guo, Y. Dong, L. Dong, C. Guo, Effect of design and operating parameters on the gasification process of biomass in a downdraft fixed bed: An experimental study, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 5625–5633. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.01.130>.
- [62] Y.A. Lenis, J.F. Pérez, A. Melgar, Fixed bed gasification of Jacaranda Copaia wood: Effect of packing factor and oxygen enriched air, *Ind. Crops Prod.* 84 (2016) 166–175. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.053>.
- [63] D. Medic, M. Darr, A. Shah, B. Potter, J. Zimmerman, Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading, *Fuel*. 91 (2012) 147–154.
- [64] ASTM, D5373-08 Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal, ASTM International, West Conshohocken, PA, (2008).
- [65] T. de P. Protásio, Brazilian Lignocellulosic Wastes for Bioenergy Production: Characterization and Comparison with Fossil Fuels, 8 (2013) 1166–1185.
- [66] Q. Fang, B. Chen, Y. Lin, Y. Guan, Aromatic and hydrophobic surfaces of wood-derived biochar enhance perchlorate adsorption via hydrogen bonding to oxygen-containing organic groups, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 279–288. <https://doi.org/10.1021/es403711y>.
- [67] C.E. Brewer, R. Unger, K. Schmidt-Rohr, R.C. Brown, Criteria to Select Biochars for Field Studies based on Biochar Chemical Properties, *Bioenergy Res.* 4 (2011) 312–323. <https://doi.org/10.1007/s12155-011-9133-7>.
- [68] P.J. van Soest, J.B. Robertson, B. a. Lewis, Methods for Dietary Fiber, Neutral Detergent Fiber, and Nonstarch Polysaccharides in Relation to Animal Nutrition, *J. Dairy Sci.* 74 (1991) 3583–3597. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(91\)78551-2](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(91)78551-2).
- [69] Y. A. Lenis and J. F. Perez, Estudio del Proceso de Gasificación de Biomasa en Lecho Fijo Equicorriente, Universidad de Antioquia, 2013.
- [70] J. Porteiro, D. Patiño, J. Collazo, E. Granada, J. Moran, J.L. Miguez, Experimental analysis of the ignition front propagation of several biomass fuels in a fixed-bed combustor, *Fuel*. 89 (2010) 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.024>.
- [71] ASTM, Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter, ASTM International, West Conshohocken, PA, (1996).
- [72] D. Vamvuka, M. Pitharoulis, G. Alevizos, E. Repouskou, D. Pentari, Ash effects during combustion of lignite/biomass blends in fluidized bed, *Renew. Energy*. 34 (2009) 2662–2671. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.05.005>.
- [73] R. García, C. Pizarro, A. Álvarez, A.G. Lavín, J.L. Bueno, Study of biomass combustion

- wastes, *Fuel*. 148 (2015) 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.079>.
- [74] T.G. Bridgeman, L.I. Darvell, J.M. Jones, P.T. Williams, R. Fahmi, A. V. Bridgwater, T. Barraclough, I. Shield, N. Yates, S.C. Thain, I.S. Donnison, Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops, *Fuel*. 86 (2007) 60–72. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.06.022>.
- [75] B.M. Jenkins, L.L. Baxter, T.R. Miles, T.R. Miles, Combustion properties of biomass, *Fuel Process. Technol.* 54 (1998) 17–46. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3).
- [76] R.B. Zapata, J.F.P. Bayer, C.S. Jiménez, Colombian coals : classification and thermochemical characterization for energy applications, *Rev. Ion.* 27 (2014) 43–54. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=342033068005>.
- [77] A.M. Nzioka, M.G. Kim, H.U. Hwang, Y.J. Kim, Kinetic Study of the Thermal Decomposition Process of Municipal Solid Waste Using TGA, *Waste and Biomass Valorization*. 10 (2019) 1679–1691. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0183-8>.
- [78] J. Bonilla, R.P. Salazar, M. Mayorga, Kinetic triplet of Colombian sawmill wastes using thermogravimetric analysis, *Heliyon*. 5 (2019) e02723. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02723>.
- [79] N.A.V. Santos, Z.M. Magriotis, A.A. Saczk, G.T.A. Fássio, S.S. Vieira, Kinetic study of pyrolysis of castor beans (*Ricinus communis* L.) presscake: An alternative use for solid waste arising from the biodiesel production, *Energy and Fuels*. 29 (2015) 2351–2357. <https://doi.org/10.1021/ef401933c>.
- [80] M. Kple, P. Girods, M. Anjorin, B. Fagla, Y. Rogaume, Thermal Degradation of Household Solid Waste in the Town of Abomey-Calavi in Benin: Kinetic Study, *Waste and Biomass Valorization*. 7 (2016) 59–70. <https://doi.org/10.1007/s12649-015-9441-9>.
- [81] M. Heydari, M. Rahman, R. Gupta, Kinetic study and thermal decomposition behavior of lignite coal, *Int. J. Chem. Eng.* 2015 (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/481739>.
- [82] X. Liu, Y. Zhang, Z. Li, R. Feng, Y. Zhang, Characterization of corncob-derived biochar and pyrolysis kinetics in comparison with corn stalk and sawdust, *Bioresour. Technol.* 170 (2014) 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.077>.
- [83] K. Slopiecka, P. Bartocci, F. Fantozzi, Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis, *Appl. Energy*. 97 (2012) 491–497. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.12.056>.
- [84] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta*. 520 (2011) 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>.
- [85] D. Shin, S. Choi, The combustion of simulated waste particles in a fixed bed, *Combust. Flame*. 121 (2000) 167–180. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(99\)00124-8](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00124-8).
- [86] W.A. González, J.F. Pérez, S. Chapela, J. Porteiro, Numerical analysis of wood biomass packing factor in a fixed-bed gasification process, *Renew. Energy*. 121 (2018) 579–589. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.057>.
- [87] C. Erlich, T.H. Fransson, Downdraft gasification of pellets made of wood, palm-oil residues respective bagasse: Experimental study, *Appl. Energy*. 88 (2011) 899–908.

- <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.08.028>.
- [88] W.A. González, J.F. Pérez, CFD analysis and characterization of biochar produced via fixed-bed gasification of fallen leaf pellets, *Energy*. 186 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.115904>.
- [89] S.P. Sohi, E. Krull, E. Lopez-Capel, R. Bol, A review of biochar and its use and function in soil, *Adv. Agron.* 105 (2010) 47–82. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)05002-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)05002-9).
- [90] S. Ceylan, Y. Topçu, Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.* 156 (2014) 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.040>.
- [91] D. Lv, M. Xu, X. Liu, Z. Zhan, Z. Li, H. Yao, Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification, *Fuel Process. Technol.* 91 (2010) 903–909. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.014>.
- [92] H.E. Díez, J.F. Pérez, Physicochemical Characterization of Representative Firewood Species Used for Cooking in Some Colombian Regions, *Int. J. Chem. Eng.* 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/4531686>.
- [93] W.A. González, D. López, J.F. Pérez, Biofuel quality analysis of fallen leaf pellets: Effect of moisture and glycerol contents as binders, *Renew. Energy*. 147 (2020) 1139–1150. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.094>.
- [94] Y. Wang, R. Yin, R. Liu, Characterization of biochar from fast pyrolysis and its effect on chemical properties of the tea garden soil, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 110 (2014) 375–381. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.10.006>.
- [95] M. Lapuerta, J.J. Hernández, A. Pazo, J. López, Gasification and co-gasification of biomass wastes: Effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 828–837. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.02.001>.
- [96] F. V. Tinaut, A. Melgar, J.F. Pérez, A. Horrillo, Effect of biomass particle size and air superficial velocity on the gasification process in a downdraft fixed bed gasifier. An experimental and modelling study, *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 1076–1089. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.04.010>.
- [97] K. Jindo, H. Mizumoto, Y. Sawada, M.A. Sanchez-Monedero, T. Sonoki, Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues, *Biogeosciences*. 11 (2014) 6613–6621. <https://doi.org/10.5194/bg-11-6613-2014>.
- [98] R.A.M. James, W. Yuan, M.D. Boyette, The effect of biomass physical properties on top-lit updraft gasification of woodchips, *Energies*. 9 (2016). <https://doi.org/10.3390/en9040283>.
- [99] Q. Liu, Z. Zhong, S. Wang, Z. Luo, Interactions of biomass components during pyrolysis: A TG-FTIR study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 90 (2011) 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.12.009>.
- [100] J. Lee, Y. Kim, S. Lee, H. Lee, Optimizing the torrefaction of mixed softwood by response surface methodology for biomass upgrading to high energy density, *Bioresour. Technol.* 116 (2012) 471–476.
- [101] J. Montoya, B. Pecha, D. Roman, F.C. Janna, M. Garcia-Perez, Effect of temperature and heating rate on product distribution from the pyrolysis of sugarcane bagasse in a hot plate reactor, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.008>.

- [102] L. Dunnigan, B.J. Morton, P.J. Ashman, X. Zhang, C.W. Kwong, Emission characteristics of a pyrolysis-combustion system for the co-production of biochar and bioenergy from agricultural wastes, *Waste Manag.* 77 (2018) 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.05.004>.
- [103] J. Daniel, R. Murillo, T. García, I. Arauzo, Thermodynamic analysis for syngas production from volatiles released in waste tire pyrolysis, 81 (2014) 338–353. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.02.031>.
- [104] S. Ramos-Carmona, S. Delgado-Balcázar, J.F. Pérez, Physicochemical characterization of torrefied wood biomass under air as oxidizing atmosphere, *BioResources.* 12 (2017) 5428–5448. <https://doi.org/10.15376/biores.12.3.5428-5448>.
- [105] M. Guerrero, M.P. Ruiz, M.U. Alzueta, R. Bilbao, A. Millera, Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: Studies of char characterization and oxidative reactivity, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 74 (2005) 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.12.008>.
- [106] B. Chen, Z. Chen, Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures, *Chemosphere.* 76 (2009) 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.02.004>.
- [107] S. Nanda, P. Mohanty, K.K. Pant, S. Naik, J.A. Kozinski, A.K. Dalai, Characterization of North American Lignocellulosic Biomass and Biochars in Terms of their Candidacy for Alternate Renewable Fuels, *Bioenergy Res.* 6 (2013) 663–677. <https://doi.org/10.1007/s12155-012-9281-4>.
- [108] E. Novaes, M. Kirst, V. Chiang, H. Winter-sederoff, R. Sederoff, Lignin and Biomass : A Negative Correlation for Wood Formation and Lignin Future Perspectives in Plant Biology Lignin and Biomass : A Negative Correlation for Wood Formation and Lignin Content in Trees 1, (2010). <https://doi.org/10.1104/pp.110.161281>.
- [109] A.Y. Ilyushechkin, D.G. Roberts, D.J. Harris, Characteristics of solid by-products from entrained flow gasification of Australian coals, *Fuel Process. Technol.* 118 (2014) 98–109. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.08.017>.
- [110] Y. Ok, S. Uchimiya, S. Chang, N. Bolan, *Biochar: production, characterization, and applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 2016.
- [111] J. Lehmann, S. Joseph, *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*, Earthscan, London, UK, 2009.
- [112] J. Lv, X. Ao, Q. Li, Y. Cao, Q. Chen, Y. Xie, Steam co-gasification of different ratios of spirit-based distillers' grains and anthracite coal to produce hydrogen-rich gas, *Bioresour. Technol.* 283 (2019) 59–66. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.047>.
- [113] Q. Zha, Y. Bu, C. Wang, D. Che, Evaluation of anthracite combustion and NO_x emissions under oxygen-staging , high-temperature conditions, *Appl. Therm. Eng.* 109 (2016) 751–760.
- [114] R. García, C. Pizarro, A. Álvarez, A.G. Lavín, J.L. Bueno, Study of biomass combustion wastes, 148 (2015) 152–159. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.079>.
- [115] P. Teixeira, H. Lopes, I. Gulyurtlu, N. Lapa, P. Abelha, Evaluation of slagging and fouling tendency during biomass co-firing with coal in a fluidized bed, *Biomass and Bioenergy.* 39 (2012) 192–203. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.010>.

- [116] Y. Zhang, M. Ashizawa, S. Kajitani, K. Miura, Proposal of a semi-empirical kinetic model to reconcile with gasification reactivity profiles of biomass chars, *Fuel*. 87 (2008) 475–481. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.04.026>.
- [117] S. Maiti, S. Dey, S. Purakayastha, B. Ghosh, Physical and thermochemical characterization of rice husk char as a potential biomass energy source, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 2065–2070. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.10.005>.
- [118] J.D. Martínez-Ángel, R.A. Villamizar-Gallardo, O.O. Ortiz-Rodríguez, Characterization and evaluation of cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk as a renewable energy source, *Agrociencia*. 49 (2015) 329–345.
- [119] X.J. Lee, L.Y. Lee, S. Gan, S. Thangalazhy-Gopakumar, H.K. Ng, Biochar potential evaluation of palm oil wastes through slow pyrolysis: Thermochemical characterization and pyrolytic kinetic studies, *Bioresour. Technol.* 236 (2017) 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.105>.
- [120] H. Xie, Q. Yu, Q. Qin, H. Zhang, P. Li, Study on pyrolysis characteristics and kinetics of biomass and its components, *J. Renew. Sustain. Energy*. 5 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4792845>.
- [121] B.B. Nyakuma, A. Ahmad, A. Johari, T.A.T. Abdullah, O. Oladokun, D.Y. Aminu, Non-isothermal kinetic analysis of oil palm empty fruit bunch pellets by thermogravimetric analysis, *Chem. Eng. Trans.* 45 (2015) 1327–1332. <https://doi.org/10.3303/CET1545222>.
- [122] L.E. Arteaga-Pérez, C. Segura, V. Bustamante-García, O.G. Cápiro, R. Jiménez, Torrefaction of wood and bark from *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens*: Focus on volatile evolution vs feasible temperatures, *Energy*. 93 (2015) 1731–1741. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.10.007>.
- [123] W.H. Chen, P.C. Kuo, A study on torrefaction of various biomass materials and its impact on lignocellulosic structure simulated by a thermogravimetry, *Energy*. 35 (2010) 2580–2586. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.054>.
- [124] S. Sobek, S. Werle, Kinetic modelling of waste wood devolatilization during pyrolysis based on thermogravimetric data and solar pyrolysis reactor performance, *Fuel*. 261 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116459>.
- [125] R.K. Mishra, K. Mohanty, Pyrolysis kinetics and thermal behavior of waste sawdust biomass using thermogravimetric analysis, *Bioresour. Technol.* 251 (2018) 63–74. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.12.029>.
- [126] E. Biagini, A. Fantei, L. Tognotti, Effect of the heating rate on the devolatilization of biomass residues, *Thermochim. Acta*. 472 (2008) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2008.03.015>.
- [127] A.O. Aboyade, T.J. Hugo, M. Carrier, E.L. Meyer, R. Stahl, J.H. Knoetze, J.F. Görgens, Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corn cobs and sugar cane bagasse in an inert atmosphere, *Thermochim. Acta*. 517 (2011) 81–89. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.035>.
- [128] C. Gai, Y. Dong, T. Zhang, The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions, *Bioresour. Technol.* 127 (2013) 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.089>.

CAPÍTULO 4

CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DEL BIOCARBÓN OBTENIDO DE LA GASIFICACIÓN DE MADERA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON VERDE DE MALAQUITA

Resumen

En este capítulo se estudió la capacidad de adsorción del biocarbón (BC) obtenido a partir de la gasificación de biomasa de pellets (WP) y astillas (WCH) de *Pinus patula*, evaluados mediante la remoción del colorante verde malaquita (MG) de un medio acuoso. Se determinaron los efectos de la concentración de adsorbente (6, 9 y 12 g/L), el pH de la solución (4, 7 y 10) y el tamaño de partícula del BC (150-300, 300-450 y 450-600 μm). Posteriormente, se obtuvieron los valores óptimos de estos factores mediante un diseño central compuesto centrado en las caras, utilizando la metodología de superficie de respuesta, con el fin de maximizar la adsorción de MG. Los resultados indicaron que el BC derivado de astillas (WCH-BC) alcanzó una mayor adsorción del colorante MG en comparación con la adsorción observada para el BC derivado de pellets (WP-BC), bajo las mismas condiciones de operación. Se construyó un modelo de regresión de segundo orden para describir el comportamiento de la adsorción del MG mediante el WCH-BC bajo el dominio experimental considerado. El modelo, debidamente validado, fue estadísticamente significativo y adecuado para representar la adsorción del colorante MG mediante el WCH-BC, con un valor-P de 0.0000 y un coeficiente de correlación (R^2) de 95.59%. Además, se utilizó un gráfico de superficie tridimensional y un gráfico de contorno para analizar el efecto de la interacción entre los factores que influyen en el sistema de adsorción con WCH-BC. Se encontró que la máxima retención del colorante MG (99.7%) se produjo con una concentración de adsorbente, un pH de la solución y un tamaño de la partícula de 9.8 g/L, 10 y 150-300 μm , respectivamente. Por lo tanto, se evidencia que el WCH-BC puede ser utilizado para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes como el MG, contribuyendo en este sentido a los principios en los que se centra la economía circular.

4.1. INTRODUCCIÓN

La biomasa puede convertirse mediante combustión directa, gasificación y pirólisis, entre otros sistemas de conversión, en varios tipos de energía, la cual es utilizada para generar electricidad, calor, cocinar y en obtención de combustibles para automoción [1], [2]. Durante el proceso de conversión de la biomasa se generan algunos subproductos, entre ellos, un material sólido rico en carbono, también conocido como biocarbón (BC) [3]. Este material puede ser utilizado en aplicaciones, tales como: i) la mejora del suelo mediante el aumento de la fertilidad [4]; ii) la remediación del suelo mediante la inmovilización de varios contaminantes; y iii) el secuestro de carbono [5]. El campo de aplicación de los BCs depende de las propiedades fisicoquímicas, las cuales están relacionadas con el tipo de biomasa y el proceso utilizado para su obtención [6].

Además de las aplicaciones mencionadas anteriormente, el BC también puede utilizarse para el tratamiento del agua mediante la adsorción de contaminantes [6]. Como es sabido, el agua es un recurso natural esencial para la vida. Cada día, las industrias, las actividades agrícolas y la población en general que utilizan el agua crecen de forma exponencial, lo que provoca la contaminación de este precioso recurso. El agua se emplea en cada actividad que el ser humano realiza, devolviéndola al medio ambiente cargada de contaminantes y organismos patógenos. Posteriormente, el entorno natural se ve dañado debido a la creciente presencia de carga microbiana y compuestos tóxicos, que pueden bioacumularse en el cuerpo humano y producir diversas enfermedades e incluso cáncer [7].

En las últimas décadas, la mayoría de las investigaciones se han centrado en el estudio de los llamados contaminantes emergentes, metales pesados, herbicidas, pesticidas, colorantes y otros productos químicos peligrosos. La presencia de estos contaminantes, en particular de los colorantes, en los ecosistemas acuáticos causa un daño considerable al medio ambiente. De hecho, los colorantes son sustancias tóxicas, provocan un alto consumo de oxígeno disuelto en el agua, mal olor y limitan la actividad de los organismos fotosintéticos [8].

Por otra parte, los colorantes son sustancias resistentes a la degradación y pueden salir de las instalaciones de tratamiento de aguas que operan con sistemas tradicionales (por ejemplo, coagulación-floculación, oxidación química, sedimentación, filtración y desinfección) sin sufrir alteraciones significativas. En este sentido, se requiere la implementación de sistemas de tratamiento alternativos [9], [10] entre los que se encuentra el uso del BC [11]. La implementación del BC para el tratamiento de aguas es una tecnología simple, sostenible, eficiente y de bajo costo, en comparación con otros materiales y procesos no convencionales [12], incluyendo el carbón activado. Además, el

uso del BC para la remoción de contaminantes en el agua puede ser fácilmente implementado en comunidades rurales de países en vías de desarrollo [13].

Los colorantes, entre los que destaca el verde de malaquita (MG), son importantes contaminantes del medio acuoso, los cuales son vertidos principalmente a partir de actividades antropogénicas como las industrias textiles, cosmética, de impresión, alimentaria, del cuero, farmacéutica y del plástico [14], [15]. El MG (colorante catiónico de trifenilmetano) fue seleccionado como el contaminante objetivo en el presente estudio, puesto que se utiliza ampliamente en la industria textil y en la piscicultura debido a su disponibilidad y bajo costo. Adicionalmente, el MG y el verde de leucomalaquita, un metabolito del MG, son compuestos refractarios y pueden causar graves problemas a las células humanas, especialmente a los sistemas inmunológico y reproductivo, al ser altamente genotóxicos y cancerígenos [15]–[17].

Aunque el uso de MG ha sido prohibido o no autorizado en la Unión Europea, los Estados Unidos de América y otros países, debido a los efectos perjudiciales asociados, este colorante tóxico sigue siendo comercializado en países de todo el mundo, en particular en los países en vía de desarrollo, debido a sus múltiples aplicaciones, disponibilidad y bajo costo [13]. Por lo tanto, el desarrollo e implementación de técnicas eficientes es obligatoria para evitar la presencia del MG en el medio acuático y, posteriormente, para proteger los seres vivos y la salud humana. Se han aplicado diferentes métodos de remediación como procesos biológicos y electroquímicos para eliminar el MG del agua. Sin embargo, la mayoría de estas tecnologías suelen ser caras, ineficaces y requieren mucho tiempo.

La adsorción es una de las técnicas más apropiadas para eliminar contaminantes del agua [18]; particularmente cuando se utiliza BC como material adsorbente, por la facilidad, efectividad y bajo costo del proceso [19]. Además de las características intrínsecas del agente adsorbente, la eficiencia del proceso de adsorción depende de la correcta elección de los factores de operación, entre los que se incluye la concentración y el tamaño de partícula del BC, y el pH de la solución. Por lo tanto, se deben utilizar técnicas de optimización, siendo la metodología conocida como un-factor-a-la-vez (OFAT) una de las técnicas tradicionales de optimización más utilizadas. Sin embargo, debido a que la técnica OFAT no permite evaluar simultáneamente el efecto de todo el conjunto de parámetros considerados sobre la(s) variable(s) de respuesta, es decir, sobre la remoción del contaminante de interés, la metodología de superficie de respuesta (RSM) se ha posicionado recientemente como una técnica de optimización alternativa capaz de superar las limitaciones atribuidas a la técnica OFAT [20], [21]. Además, la RSM requiere un bajo número de pruebas experimentales para evaluar las

interacciones de múltiples parámetros, lo que reduce el tiempo y los costos asociados a la experimentación [15], [22].

El proceso de adsorción mediante el uso de BCs ha sido utilizado para el tratamiento de efluentes industriales del sector textil que contienen colorantes, como el MG [8], [15], [23], [24]. Los estudios referidos reportan que la utilización de biomasa de diversos orígenes y los BCs derivados, como agentes adsorbentes, tienen ventajas en el tratamiento y manejo de residuos sólidos. Sin embargo, la información sobre el comportamiento de adsorción de colorantes mediante el uso de BCs generados por el proceso de gasificación de biomasa es limitada en la literatura. De hecho, según la literatura consultada, hasta la fecha no se han reportado estudios que investiguen el uso de los BCs generados a partir de pellets y astillas de madera procedente de *Pinus patula* para la remoción de MG del agua, utilizando RSM.

Bajo este escenario, la presente investigación se centra en el estudio de la adsorción del colorante MG del agua, mediante el uso de dos BCs producidos durante la gasificación de pellets y astillas de madera de *Pinus patula* (WP-BC y WCH-BC, respectivamente). Se analiza el efecto de las condiciones de operación, incluyendo la concentración de adsorbente (BC-C= 6, 9 y 12 g/L), el pH de la solución (pH= 4, 7 y 10) y la distribución del tamaño de partícula del BC (PSD= 150-300, 300-450 y 450-600 μm), sobre la capacidad de adsorción del BC. Se utiliza el RSM mediante un diseño de experimentos central compuesto (CCD) centrado en las caras para optimizar el sistema de tratamiento, con el objetivo de maximizar la remoción del colorante MG del agua.

4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

4.2.1. Producción, caracterización y tratamiento de los BCs

Los BCs utilizados en este trabajo fueron producidos a partir de la gasificación de madera de pino patula (*Pinus patula*) en forma de pellets (WP) y astillas (WCH), ver capítulo 2. Se seleccionó esta especie forestal dadas sus características como el área plantada en Colombia, el rendimiento anual y el tiempo de cosecha de ~ 38500 ha, ~ 20 m³/ha-año y ~ 13 años, respectivamente, junto con su potencial dendroenergético en el país [25]. Se utilizaron WP y WCH debido a que son consideradas las presentaciones más comunes a nivel mundial para la producción de energía con madera como materia prima [26] (capítulo 3). Los WP fueron obtenidos en un aserradero ubicado en la ciudad de Medellín (Colombia), los cuales tenían un diámetro de 8 mm y una longitud de 10 a 15 mm. Por su parte, las astillas con un tamaño de partícula que oscilaba entre 4 y 20 mm fueron producidas en un equipo *Bandit 95XP*. Cabe destacar que estos tamaños de partícula favorecen la estabilidad de la

oxidación durante el proceso de gasificación [27]. En la Figura 4.1a y 4.1b se presentan las biomazas crudas en forma de WP y WCH, respectivamente. En la Figura 4.1c se muestra el WP-BC y en la Figura 4.1d se observa el WCH-BC.



Figura 4.1. Biomasa cruda y biocarbones producidos. a) WP, b) WCH, c) WP-BC y d) WCH-BC. El proceso de gasificación se realizó en un reactor de lecho fijo equicorriente (*reverse downdraft*, o *top-lit updraft - TLUD*) a presión atmosférica, obteniendo como productos gas combustible y BC. El reactor TLUD, cuya geometría era cilíndrica de altura 0.28 m y 0.16 m de diámetro interior, contaba con una línea de suministro de aire (agente gasificante) compuesta por un compresor recíprocante (2.6 kW, 3000 rpm, hasta 254 L/min), un rotámetro y un manómetro para controlar el flujo y la presión de aire, respectivamente. Se utilizó un flujo de aire fijo de 146 ± 4.35 L/min para la gasificación de los WP y las WCH. La temperatura del proceso se monitoreó mediante 5 termopares tipo K (± 1 °C) separados 0.04 m cada uno de ellos a lo largo del reactor. La instalación experimental

dispuso de un sistema de control y adquisición de datos conformado por una tarjeta de adquisición de datos *National Instruments USB-6001* y un programa desarrollado en el software *LabView®*. La biomasa fresca se encendía por la parte superior del reactor, por lo tanto, el frente de reacción a una temperatura de aproximadamente 700 °C descendía hasta la rejilla del reactor. La instalación experimental del proceso de gasificación se presenta en detalle en el capítulo 0.

Teniendo en cuenta que los BCs obtenidos mediante gasificación de WP y WCH disponen de buenas propiedades fisicoquímicas, las cuales les confieren una alta capacidad de adsorción, fueron utilizados como bioadsorbentes para el tratamiento de aguas con presencia de MG [19]. Estos BCs fueron caracterizados mediante análisis próximo para determinar los contenidos de material volátil, carbono fijo y ceniza (VM, FC y AC, respectivamente). Para ello, se utilizó un equipo *TGA Q50 (TA Instruments, USA)*, siguiendo el método ASTM-D 5142-04 modificado propuesto por *Medic et al.* [28].

Tabla 4.1. Características fisicoquímicas del WP-BC y del WCH-BC.

Propiedad	Biocarbones	
	WCH-BC	WP-BC
VM (% wt)	24.36	20.59
FC (% wt)	72.90	77.49
AC (% wt)	2.74	1.92
C (% wt)	97.06	97.94
H (% wt)	0.85	0.97
O (% wt)	1.66	0.9
N (% wt)	0.43	0.19
O/C	0.01	0.01
H/C	0.11	0.12
HHV (MJ/kg)	28.36	29.25
Lignina (% wt)	77.00	86.00
Celulosa (% wt)	1.10	1.69
Hemicelulosa (% wt)	1.51	1.04
pH	9.1	8.8
BET (m ² /g)	233.56	367.33
CIC (meq/100 g)	22.6	21.7
Densidad aparente (kg/m ³)	91.05	236.28

El contenido de hidrógeno (H), carbono (C), oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S) presentes en los BCs, se obtuvo mediante análisis último, siguiendo la norma ASTM D5373-08 [29] y utilizando un equipo *Leco Truspec micro (Leco®)*, USA). Por otro lado, el área superficial se cuantificó por adsorción/desorción de N₂ con la técnica de sorción de nitrógeno Brunauer-Emmett-Teller (BET) y

un equipo *ASAP 2020* (*Micromeritics Instrument Corp., USA*). El volumen de poros se determinó con el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH). Los grupos funcionales contenidos en el WP-BC y el WCH-BC se identificaron mediante análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) [30], con un equipo *IRAffinity-1* (*Shimadzu, Japón*) y un detector operado en el rango de números de onda de 4000-400 cm^{-1} . También se midió la densidad aparente de los BCs (ρ , kg/m^3), la cual corresponde a la relación entre la masa y el volumen ocupado por las partículas de los materiales. En cuanto a la determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y el pH, se utilizó la norma técnica colombiana NTC 5167 [31]. Adicionalmente, se analizó el contenido de fibras (% wt) en términos de lignina, celulosa y hemicelulosa, así como el poder calorífico superior (HHV) [32]. Las propiedades fisicoquímicas de los BCs evaluados se presentan en la Tabla 4.1.

Posterior a la producción y enfriamiento, ambos tipos de BCs se trituraron finamente y se tamizaron para obtener tres fracciones de tamaño de partícula diferentes (150-300 μm [fina], 300-450 μm [media] y 450-600 μm [gruesa]). A continuación, los BCs se almacenaron a temperatura ambiente en bolsas de plástico con cierre tipo cremallera hasta su análisis y experimentación correspondiente.

4.2.2. Productos químicos y reactivos

Para la caracterización fisicoquímica de los BC se utilizó bromuro de potasio (KBr, > 99%) en la prueba FTIR. El contenido de lignina en detergente ácido se determinó utilizando 15 mL de una solución de ácido sulfúrico al 72% (H_2SO_4 , 96%). Para conocer la CIC de los BCs se utilizó acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$, > 97%), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 95%), cloruro de sodio (NaCl, > 99%), formaldehído (CH_2O , 37%), 1,10-fenoltaleína ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, 99%) e hidróxido de sodio (NaOH, 99%). En cuanto a los análisis último y área superficial BET, se utilizó He (99.99%) y N_2 (99.99%) a un flujo de 40 psi (ambos gases grado 5.0). También se utilizó N_2 a un caudal de 100 mL/min para determinar el contenido de VM, N, C, O, H y S de los BC. El AC se determinó utilizando aire atmosférico a un caudal de 100 mL/min. El proveedor de estos reactivos fue Messer (Colombia).

El compuesto utilizado para estudiar la capacidad de adsorción de los BCs fue el colorante verde de malaquita (99%, MG), adquirido en *Carlo Erba (Italia)*. Además, el NaOH ($\geq 98\%$) y el ácido nítrico (65%, HNO_3) utilizados para ajustar el pH de la solución, fueron adquiridos en *Macron Fine Chemicals (México)* y *Merck (Alemania)*, respectivamente. Estos productos químicos eran de grado reactivo y se usaron sin purificación adicional.

4.2.3. Experimentos de adsorción del colorante MG

Los BCs producidos en la gasificación de WP y WCH fueron evaluados por separado como agentes adsorbentes de MG contenido en agua. Se realizaron experimentos por lotes sumergiendo una cantidad conocida de los BCs en un tanque de vidrio de 0.6 L de capacidad, el cual contenía 300 mL de agua. A este volumen de agua se le añadió una alícuota de una solución madre de 1000 mg/L de MG hasta obtener una concentración de 50 mg/L de MG. Las dosis de BC utilizadas fueron de 1.8, 2.7 y 3.6 g (equivalentes a una BC-C de 6, 9 y 12 g/L, respectivamente). A continuación, se añadieron unas gotas de NaOH 1 N o HNO₃ 1 N con el fin de alcanzar el pH deseado. La solución acuosa se mezcló con una plancha de agitación y una barra de agitación magnética. Los experimentos se realizaron por triplicado. Se registró el promedio y la desviación estándar, con excepción de los experimentos de optimización, en los que solo se presentaron los resultados medios de cada tratamiento por razones de cálculo. Adicionalmente, se realizó una fase de experimentación preliminar en la que se tomó una muestra de volumen conocido de la solución con colorante y BC a los 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 30 y 60 min de tratamiento. En el procedimiento de optimización, se extrajeron alícuotas a los 5 min de tratamiento. Para separar el BC de la solución en el conjunto de alícuotas, se utilizó un filtro de jeringa de nailon de 0.45 µm.

4.2.4. Método analítico

La adsorción de MG por parte de los BCs se analizó determinando la cantidad de MG en la solución acuosa mediante espectrofotometría visible. Para ello, se registró la absorbancia máxima del MG mediante el barrido del espectro visible del colorante, utilizando un espectrofotómetro visible *Spectronic 200 (Thermo Scientific, EE.UU)*, de modo que la longitud de onda se fijó en 622 nm. Posteriormente, se construyó una curva de calibración con un coeficiente de correlación de 0.9995 para determinar la concentración del analito en el agua. Por último, se calculó la capacidad de remoción de MG (CR_{MG}) por parte de los BCs a lo largo del tiempo de tratamiento, como se describe en la Ec. (4.1), donde C_0 y C_t se refieren a la concentración inicial y final de MG (mg/L), respectivamente.

$$CR_{MG} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

4.2.5. Diseño de experimentos

El efecto de las condiciones de operación o factores experimentales, entre las que se incluyen: la concentración de adsorbente (BC-C: 6, 9 y 12 g/L), el pH de la solución (pH: 4, 7 y 10) y la

distribución del tamaño de partículas del BC (PSD: 150-300, 300-450 y 450-600 μm) sobre la capacidad de adsorción de cada BC, se investigó mediante una RSM, en particular, un CCD centrado en las caras.

Tabla 4.2. Factores y niveles utilizados en el CCD centrado en las caras.

Factores experimentales	Niveles			Símbolo
	-1	0	+1	
BC-C (g/L)	6	9	12	x_1
pH	4	7	10	x_2
PSD (μm)	150-300	300-450	450-600	x_3

-1, 0 y +1: Factor en un nivel bajo, medio y alto, respectivamente.

Los factores, con sus símbolos (x_1 , x_2 , x_3) y niveles se presentan en la **Tabla 4.2**. Cada factor experimental se estudió a 3 niveles: nivel alto, medio y bajo, representado como (+1), (0) y (-1), respectivamente. La variable respuesta (y) corresponde al porcentaje de MG removido del agua mediante adsorción por parte del BC, la cual se busca maximizar.

Para ajustar los resultados experimentales obtenidos, se eligió una ecuación polinómica de segundo orden, representada por la Ec. (4.2). Este modelo describe los efectos principales y las interacciones de los factores seleccionados (x_1 , x_2 , x_3) que influyen en el sistema de adsorción sobre la variable respuesta (porcentaje de MG removido). Cabe señalar que la interacción se produce cuando el efecto de un factor independiente sobre la variable respuesta depende del nivel de otro factor independiente [21].

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 \quad (4.2)$$

donde, “ y ” es la respuesta predicha relativa a la cantidad de MG adsorbida por el BC, β_0 es un valor constante del modelo de regresión; β_1 , β_2 y β_3 son los coeficientes lineales correspondientes a los efectos principales de los factores considerados; β_{12} , β_{13} y β_{23} son los coeficientes cruzados que representan los efectos de interacción. Por último, β_{11} , β_{22} y β_{33} son los coeficientes cuadráticos de los parámetros considerados que afectan al sistema de adsorción. Cabe destacar que un factor con un pequeño efecto individual o principal puede contribuir en gran medida a la respuesta al interactuar con otro factor [21].

De acuerdo con la matriz experimental del CCD, se generó un conjunto de 17 tratamientos, los cuales se ejecutaron de manera aleatoria para evitar sesgos y dependencia de las observaciones.

4.2.6. Tratamiento de los datos

Para el análisis experimental se utilizó el software estadístico *Statgraphics Centurion XVII*[®] (*StatPoint Technologies, USA*). La evaluación de la significancia y el modelo de regresión de segundo orden se realizó mediante ANOVA (análisis de varianza) considerando un valor-P inferior a 0.05 (nivel de confianza del 95%). La adecuación del modelo de regresión cuadrático se evaluó mediante el coeficiente de correlación (R^2) y del coeficiente de correlación ajustado por los grados de libertad (R^2_{adj}). Además, se realizó la validación de los supuestos de normalidad, homocedasticidad e independencia. Finalmente, se estimaron los valores óptimos de los factores que influyen en la capacidad de adsorción de los BCs sobre la retención de MG utilizando un análisis de superficie de respuesta, buscando maximizar la remoción de MG (%) por medio de los BCs, siguiendo lo expresado en la Ec. (4.1).

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. Selección del tipo de BC y del tiempo de residencia

En la Figura 4.2 se muestra la adsorción de MG (50 mg/L) mediante WP-BC y WCH-BC durante un tiempo de tratamiento de 60 min y bajo las condiciones PSD = 150-300 μm y BC-C = 6 g/L. Para el dominio experimental establecido, el WCH-BC es más efectivo en la adsorción de MG en comparación con el WP-BC. De hecho, después de 5 min de tiempo de residencia, para un pH de la solución de 4 y una temperatura de 24 °C, la remoción de MG del agua mediante la adsorción con WP-BC (Figura 4.2a) y WCH-BC (Figura 4.2b) fue del 39.3% y 60.1%, respectivamente. Este resultado indica las notorias diferencias sobre la remoción de contaminantes en el tratamiento de aguas, dependiendo del tipo de biomasa utilizada para la obtención de BCs mediante gasificación.

En la Tabla 4.1 se observa que los BCs mostraron diferencias en las características fisicoquímicas analizadas. De hecho, en lo que respecta al área superficial, el WCH-BC exhibió un valor menor en comparación con el área superficial obtenida para el WP-BC. Como es ampliamente conocido, el área superficial es una propiedad importante en la capacidad de adsorción de un material [8]; sin embargo, en el caso actual, aunque la concentración era fija para ambos tipos de BCs, debido a que el WCH-BC tiene asociada una densidad aparente 2.6 veces menor en comparación con la densidad aparente del WP-BC, el número de partículas disponibles para reaccionar con el MG era mayor para el WCH-BC y, en consecuencia, la cantidad de sitios activos disponibles para la adsorción de moléculas de MG era mayor. Por esta razón la cantidad de colorante adsorbido fue mayor para el WCH-BC, al dejar fijas las demás variables, en comparación con el WP-BC.

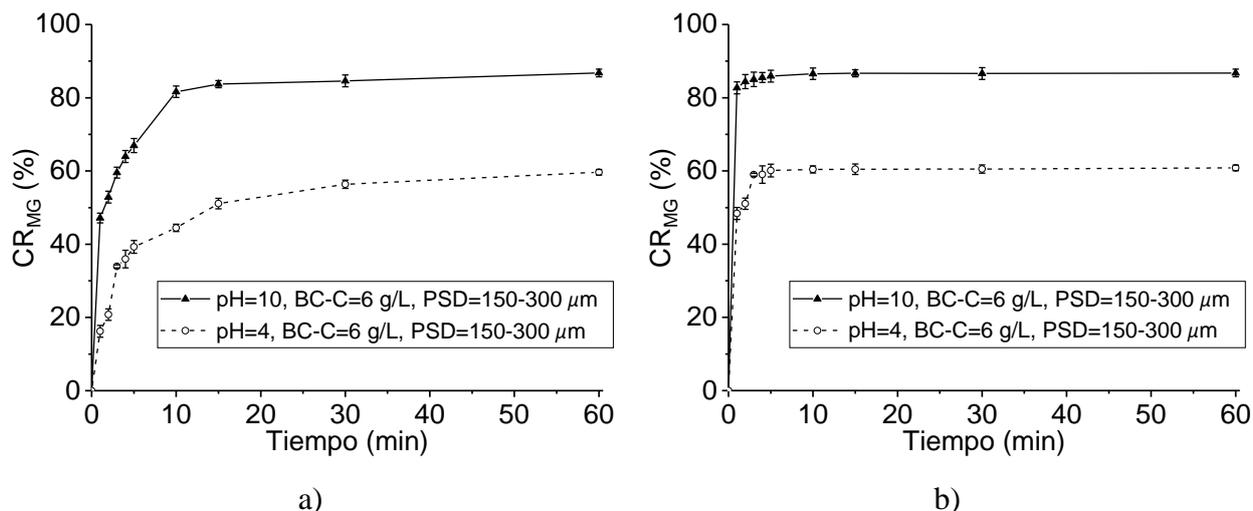


Figura 4.2. Adsorción de MG en función del tiempo, para: a) WP-BC y b) WCH-BC. Condiciones de operación: $[MG]_0 = 50$ mg/L; pH= 4 y 10; BC-C= 6 g/L; PSD= 150-300 μ m; tiempo= 60 min.

En la Figura 4.2 también se muestra la dependencia temporal de la capacidad de adsorción de los BCs utilizados, obteniéndose el punto de equilibrio de adsorción alrededor de 5 y 30 min para el WCH-BC y el WP-BC, respectivamente. En la prueba experimental en la que se utilizó WP-BC, pH de 10, BC-C de 6 g/L y PSD de 150-300 μ m, el porcentaje de remoción de MG pasó del 66.9% a los 5 min de residencia al 81.6% tras 10 min de tratamiento. Se observó una capacidad de remoción del 84.6% en el punto de equilibrio (30 min). Por otro lado, bajo las condiciones de operación referidas, la remoción máxima del colorante MG con WCH-BC fue del 85.9% tras 5 min de tiempo de residencia. Esto indica que al utilizar el WCH-BC la capacidad de adsorción del colorante se incrementa, por lo que se requieren menores tiempos de tratamiento y se alcanza una mayor eficiencia de remoción para WCH-BC en comparación con la obtenida para el WP-BC.

En lo que respecta a las capacidades de adsorción de MG para ambos BCs, se pueden observar dos etapas diferentes. En la primera etapa, a medida que se incrementa el tiempo de residencia se produce una adsorción brusca de MG; mientras que en la segunda etapa la adsorción se ralentiza, representando la saturación o el momento en que se alcanza el equilibrio para la saturación completa de los BCs, puesto que la cantidad de MG retenida no cambia significativamente. Se encontró un equilibrio a los 5 min y 30 min para el WCH-BC y el WP-BC, respectivamente. En la literatura, varios autores han observado estas dos etapas [33], [34]. La mayor tasa de remoción en la etapa inicial puede explicarse a partir del elevado número de sitios activos libres disponibles. Posteriormente, a medida que las moléculas de MG son retenidas por el BC, el número de sitios activos libres disminuye hasta alcanzar el equilibrio. Finalmente, se llega a la saturación del material adsorbente. Por lo tanto, debido a la mayor capacidad de adsorción del WCH-BC en las condiciones experimentales mencionadas

anteriormente, este BC se caracterizó en detalle para su posterior uso en las subsiguientes fases experimentales. Todo ello con el objetivo de conocer los efectos de los factores y sus respectivos niveles considerados en la Tabla 4.2 (pH, BC-C y PSD), sobre la capacidad de adsorción de MG. Con los resultados obtenidos se optimizaron las condiciones de funcionamiento en aras de maximizar la remoción del MG contenido en el agua.

4.3.2. Caracterización de los BCs

La morfología de las WCH y el WCH-BC se analizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Como se observa en la Figura 4.3a, las WCH de pino patula tenían una estructura sólida, fibrosa y con ausencia de poros. El BC por su parte, presenta varios tamaños de poros formados a partir del proceso de gasificación de la biomasa (Figura 4.3b). La presencia de poros en el BC se relaciona con el proceso de pirocombustión debido a la degradación de la celulosa y la hemicelulosa. Sin embargo, cuando se produce una destrucción más completa de la estructura inicial bajo una estructura de oxígeno limitada, se forma un mayor número de poros [32]; lo que está relacionado con los altos valores de temperatura de gasificación [35].

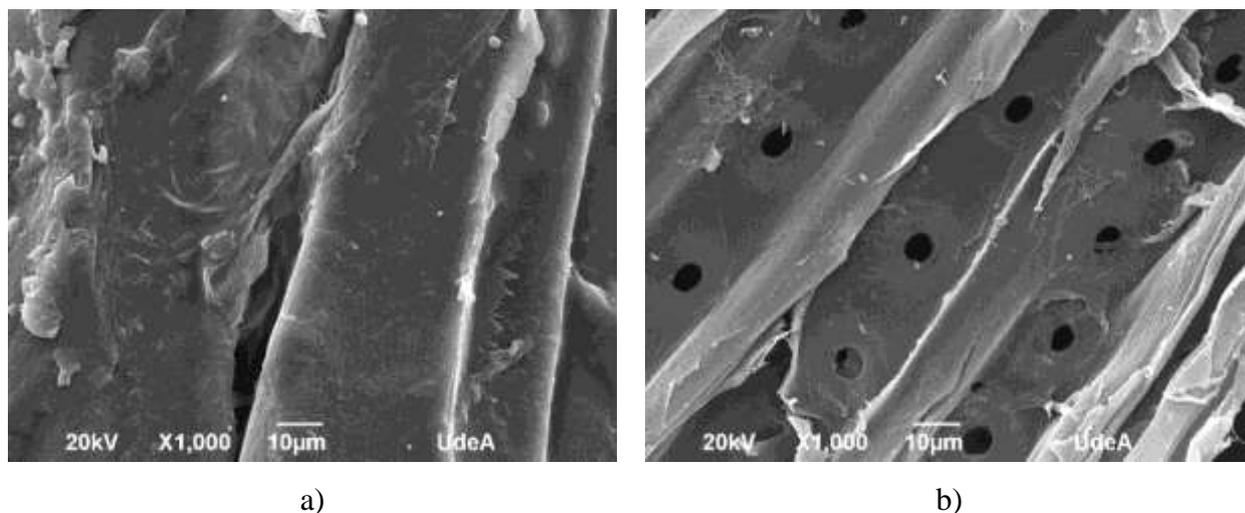


Figura 4.3. Imágenes SEM x1000 para a) WCH y b) WCH-BC.

Cuando la biomasa es gasificada, los poros se abren y su diámetro interno se ensancha; como consecuencia, el área superficial (BET) se incrementa en el BC en comparación con la biomasa cruda, debido a la liberación de MV [36]. Esta es la razón por la que los valores de área superficial BET del WCH-BC fueron significativamente mayores en comparación con los valores de área superficial BET de las WCH [32].

Se realizó un análisis FTIR para las WCH y el WCH-BC, tal y como se ilustra en la Figura 4.4. Este análisis permitió identificar los grupos funcionales antes y después del proceso de gasificación de la

biomasa. En contraste con el espectro FTIR de la biomasa cruda, en los BCs desaparecieron varios grupos funcionales, principalmente los relacionados con las bandas OH y CH, lo que puede ser apoyado por el índice de aromaticidad de los BCs (0.75) comparado con el índice de aromaticidad de la biomasa cruda (0.16). Después de la gasificación de la biomasa, se libera parte del contenido de agua y material volátil, lo que conduce a la disminución de los picos en el rango $3700-3000\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a los grupos hidroxilo y fenólico (-OH), moléculas de agua y estiramiento del grupo -OH [30].

Además, durante el proceso de gasificación, el contenido de hemicelulosa y celulosa se descompone térmicamente; por lo tanto, los picos en el rango $2980-2800\text{ cm}^{-1}$, que están relacionados con el estiramiento de los grupos alifáticos CH_2 y CH_3 , no se observaron en el WCH-BC. En este mismo sentido, los picos en el rango $1800-1600\text{ cm}^{-1}$, que pueden atribuirse al contenido de lignina y hemicelulosa, y a la existencia de agua, grupos funcionales alquilo e hidrocarburos oxigenados, lo que da lugar al estiramiento del anillo $\text{C}=\text{O}$, a las vibraciones del anillo aromático $\text{C}=\text{C}$ y a los modos de flexión en el plano -OH, no se observan en el WCH-BC [37], [38]. Adicionalmente, en la biomasa cruda, los enlaces C-O-C se estiraban debido al contenido de hemicelulosa y celulosa, dando lugar a la aparición de picos en el rango $1200-1000\text{ cm}^{-1}$ [30]. Sin embargo, después de la gasificación, se encontró una estructura aromática en el BC, debido al estiramiento del anillo $\text{C}=\text{C}$ y a la deformación aromática C-C [38]; lo que llevó a la pérdida del pico ubicado en 1520 cm^{-1} y a los picos localizados entre 850 cm^{-1} y 650 cm^{-1} , respectivamente.

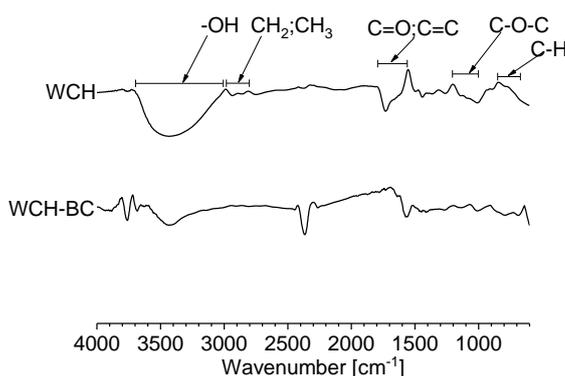


Figura 4.4. Espectros FTIR para WCH y WCH-BC.

La desaparición de varios grupos funcionales tras la descomposición termoquímica de la biomasa también fue reportada por Wu *et al.* [35]. A su vez, Lou *et al* [39] informaron que un aumento en la porosidad del biocarbón tras la transformación termoquímica de la biomasa conducía a una mayor área superficial y, posteriormente, a una mejor adsorción de contaminantes. Esto podría deberse

probablemente al efecto de llenado de los poros con las moléculas del contaminante objeto de estudio [39].

4.3.3. Influencia de las condiciones de operación en la adsorción de MG con WCH-BC

Para determinar el efecto de las condiciones de operación consideradas en el presente estudio (pH, BC-C y PSD), sobre la capacidad de adsorción del WCH-BC, se utilizó un RSM basado en un CCD. En la Tabla 4.3 se presenta la matriz de experimentos con cada uno de los tratamientos, los cuales fueron ejecutados de forma aleatoria.

Después de llevar a cabo los experimentos listados en la Tabla 4.3, se realizó un ANOVA con el fin de construir un modelo de regresión de segundo orden que represente la capacidad de adsorción del colorante MG por parte del WCH-BC. En el modelo se incluyeron los efectos principales de los parámetros estudiados, así como la interacción y los efectos cuadráticos. En la Tabla 4.3 se presentan los valores del CR_{MG} (%) predichos por el modelo de regresión de segundo orden. Es importante señalar que el ANOVA es una herramienta poderosa que informa sobre la significancia de los términos que influyen en el sistema que se desea optimizar [21]; en el caso actual, la remoción de MG bajo el dominio experimental estudiado.

Tabla 4.3. Matriz de diseño y porcentaje de remoción del colorante MG (CR_{MG}) mediante el uso del WCH-BC.

Ejecución	Factor			CR_{MG} (%)	
	BC-C (g/L)	pH	PSD (μ m)	Observado experimentalmente	Predicho por el modelo
1	6	4	225	60.10	57.14
2	12	4	225	61.50	62.08
3	6	10	225	85.90	88.16
4	12	10	225	91.30	93.10
5	6	4	525	40.60	39.86
6	12	4	525	49.80	44.80
7	6	10	525	81.10	81.08
8	12	10	525	85.30	86.02
9	6	7	375	65.10	66.56
10	12	7	375	69.60	71.50
11	9	4	375	49.00	55.68
12	9	10	375	98.00	91.80
13	9	7	225	79.00	79.83
14	9	7	525	60.10	67.65
15	9	7	375	75.20	73.74
16	9	7	375	78.40	73.74
17	9	7	375	76.50	73.74

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados del ANOVA. Con base a los valores-p asociados, los 3 factores evaluados fueron estadísticamente significativos en cuanto a la remoción de MG por medio de WCH-BC, así como el efecto de la interacción entre el pH del agua a tratar y la PSD, ya que tienen valores-p asociados inferiores a 0.05. El factor relativo al pH de la solución tuvo el mayor efecto significativo sobre la remoción de MG. Además, se observó que el efecto cuadrático de la BC-C también presentó un efecto estadísticamente significativo (valor-P= 0.0272).

En el diagrama de Pareto (Figura 4.5) se ilustran la magnitud y la influencia positiva o negativa de los efectos mencionados. En el gráfico, cada efecto que supera la línea horizontal puede considerarse significativo desde el punto de vista estadístico. El pH de la solución fue el principal parámetro que afectó positivamente la capacidad de adsorción del WCH-BC, seguido de la PSD, que en este caso tuvo un efecto negativo. Además, la BC-C influyó de forma positiva en la retención del MG por parte del BC, pero en menor medida en comparación con el efecto asociado al pH del agua tratada. El efecto cuadrático relativo a la BC-C (AA) presentó un efecto significativo negativo. Por último, la interacción pH-PSD (BC) afectó positivamente al sistema de adsorción estudiado.

Tabla 4.4. ANOVA del modelo de regresión de segundo orden que representa la remoción de MG (%) mediante el uso de WCH-BC.

Fuente	DF	SS	MS	Relación-F	Valor-P
A:BC-C, x_1	1	61.009	61.009	23.56	0.0399
B:pH, x_2	1	3261.64	3261.64	1259.32	0.0008
C:PSD, x_3	1	370.881	370.881	143.20	0.0069
AA	1	91.4572	91.4572	35.31	0.0272
BC	1	52.02	52.02	20.08	0.0464
Falta de ajuste	9	216.292	24.0325	9.28	0.1010
Error	2	5.18	2.59		
Total (corr.)	16	4058.48			

Df: Grados de libertad; SS: suma de cuadrados; MS: cuadrado medio

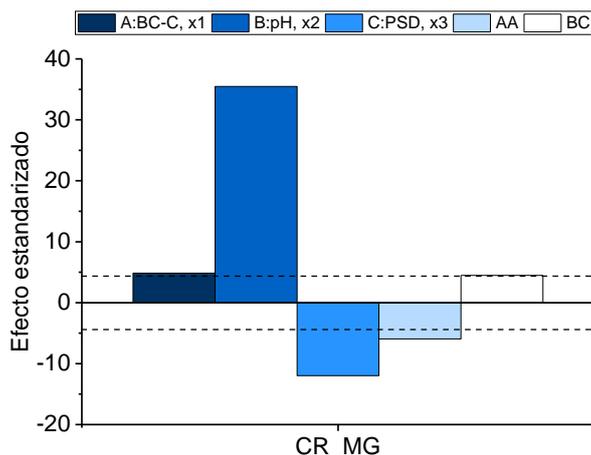


Figura 4.5. Diagrama de Pareto: significancia estadística de los factores estudiados sobre la capacidad de adsorción del colorante MG por parte del WCH-BC. Condiciones de operación: $[MG]_0 = 50$ mg/L; BC-C= 6-12 g/L; pH de la solución= 4-10; PSD= 225-525 μm ; tiempo= 5 min.

En la Figura 4.6 se presenta el diagrama de efectos principales de los factores considerados. Se observa el efecto positivo desarrollado en el sistema de adsorción por el pH de la solución, así como el efecto principal positivo relativo a la BC-C. Sin embargo, más allá del punto central relativo a la concentración del material adsorbente, se representa una curvatura incipiente, indicando que el efecto cuadrático atribuido a la BC-C debe ser considerado en la construcción del modelo de regresión. Además, se observa el efecto negativo ejercido por la PSD, puesto que la remoción de MG mediante WCH-BC disminuye con el aumento de la PSD.

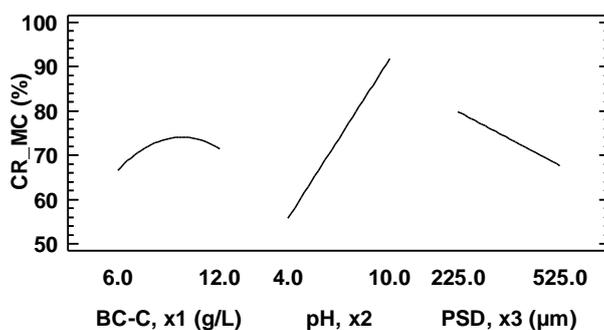


Figura 4.6. Efectos principales relativos a la capacidad de adsorción del colorante MG por parte del WCH-BC. Condiciones de operación: $[MG]_0 = 50$ mg/L; BC-C= 6-12 g/L; pH de la solución= 4-10; PSD= 225-525 μm ; tiempo= 5 min.

4.3.3.1. Efecto del pH de la solución

El pH es un factor de gran relevancia al momento de evaluar la capacidad de adsorción de un material en una solución. En este caso, el pH de la solución resultó ser el factor más significativo (valor-P = 0.0008, Tabla 4.4) entre los otros parámetros considerados sobre la capacidad de adsorción del WCH-BC. El pH del agua es un factor relevante que debe ser considerado durante la optimización del

sistema, ya que tiene un impacto significativo en la ionización y especiación del contaminante o mezcla de contaminantes en el agua, y en la capacidad de adsorción del BC utilizado para tratar la contaminación del agua. Por otro lado, el pH del material adsorbente utilizado está implicado en las características de la superficie del BC y, en consecuencia, en su eficiencia de adsorción del colorante. En el caso de interés, el pH del WCH-BC fue de 9.10. Por otro lado, el pK_{a1} y el pK_{a2} del MG fueron de 6.90 y 10.30, respectivamente. Cabe destacar que el pK_a representa la forma química del colorante en el agua con respecto al pH de la solución; es decir, a un $pH_{solución} < pK_{a2}$, el MG se encuentra principalmente en la forma ionizada (los cationes del MG son abundantes en la solución); mientras que a un $pH_{solución} > pK_{a2}$, el MG está cargada neutralmente.

Es este estudio se observó un incremento en la capacidad de adsorción del MG por parte del WCH-BC a medida que el pH de la solución aumentaba de 4 a 10, obteniéndose la máxima retención del colorante a un pH de 10 después de transcurridos 5 min de tiempo de retención. Por lo tanto, se concluyó que la remoción del MG se vio favorecida en una solución acuosa con un pH básico. Esto puede explicarse a partir del pH de la solución y el pK_a del colorante. La atracción entre el BC cargado electronegativamente y el MG cargado positivamente, se promueve a un valor de pH de 10 debido a que el BC está cargado con iones hidróxidos (OH^-). Teniendo en cuenta la estructura del MG, a una solución con $pH < pK_{a2}$ éste se convierte en un colorante catiónico, el cual puede ser adsorbido por la superficie del BC, cuyos grupos funcionales están cargados negativamente, como se ha mencionado. Sin embargo, a una solución con $pH < pK_{a1}$, aunque la mayor cantidad de moléculas del MG estén cargadas positivamente en la solución acuosa, las cargas negativas de la superficie del BC comienzan a reducirse y existe una mayor concentración de iones de hidrógeno (H^+) con respecto al pH de 10. Así, los H^+ y las moléculas catiónicas del MG compiten por los sitios activos del adsorbente a medida que disminuye el pH de la solución, especialmente por debajo del pK_{a1} . Las condiciones de pH básico en el agua a tratar también fueron alcanzadas como las condiciones óptimas por Abukhadra *et al.* [33] y Liu *et al.* [34]. Por su parte, Sewu *et al.* [40] evaluaron la remoción de otros colorantes catiónicos del agua y encontraron que los valores altos de pH eran beneficiosos para este fin; mientras que las condiciones ácidas promovían la adsorción de colorantes aniónicos [35].

Para verificar que la remoción de MG se debía a su retención en la superficie del BC en lugar de producirse un cambio estructural que implicara la variación de color del contaminante de interés, se realizó un experimento de control. Es importante señalar que la intensidad del color del colorante MG depende del pH de la solución, ya que las propiedades estructurales varían con el pH. Por lo tanto, se evaluó la variación de color mediante la medición de la absorbancia de una solución de MG de 50

mg/L sin añadir BC en un rango de pH de 4 a 10. Después de 5 min de tiempo de permanencia, se encontró que el color verde azulado característico y la absorbancia se mantuvieron en todo el rango de pH evaluado. Por lo tanto, el color del colorante objeto de estudio no cambió a lo largo de los valores de pH evaluados.

4.3.3.2. Efecto de la concentración de BC

Como se observa en la Figura 4.6, a medida que se incrementa la BC-C de 6 a 9 g/L, también se incrementa el porcentaje de remoción de MG. Esto puede atribuirse a una mayor cantidad de sitios disponibles para la captura de las moléculas del colorante, debido a una mayor disponibilidad de área superficial y a un aumento en el número de poros. Este efecto ha sido reportado en la literatura para varios contaminantes en agua y diferentes materiales adsorbentes [33], [34]. Sin embargo, un incremento adicional en la BC-C a partir del punto central del rango reveló una constante remoción del colorante para pasar, posteriormente, a una reducción en la remoción del mismo (Figura 4.6). Esto se puede evidenciar en la curvatura incipiente existente cuando se utiliza una BC-C cercana a 12 g/L. Este fenómeno también ha sido reportado por Gokulan *et al.* [41] y puede ser atribuido al exceso de BC, lo que genera la aglomeración de las partículas de BC dentro de la solución, cubriendo los sitios activos del BC y limitando la adsorción del colorante. En este caso, la difusión también puede aumentar, lo que resulta en la desorción de moléculas unidas previamente [42]. Este efecto fue observado por Moosavi *et al.* [43] utilizando un nanomaterial adsorbente derivado de la cáscara de huevo en el rango de 0.001 a 0.2 g para la remoción de fucsina ácida (100 mg/L) y MG (100 mg/L) en agua a una temperatura de 26.85 °C.

Este resultado hace necesario que la concentración de BC utilizada sea un parámetro a analizar y optimizar al momento de evaluar la eficiencia de cualquier material adsorbente utilizado en el tratamiento de aguas contaminadas.

4.3.3.3. Efecto de la distribución del tamaño de partícula

La PSD presentó un efecto estadísticamente significativo sobre la remoción de MG (valor-P= 0.0069, Tabla 4.4), por lo tanto, el tamaño de partícula es un factor a considerar al momento de optimizar un sistema adsorbente. En la Figura 4.6, para una PSD en el rango comprendido entre 150 y 600 μm , con valores medios en 225, 375 y 525 μm , se observa una mayor capacidad de adsorción para tamaños de partícula más pequeños.

Es importante destacar que el aumento del área superficial del BC está relacionado con la distribución de los poros, de modo que una mayor área superficial resulta en una mayor adsorción del

contaminante de interés [44]. Procesos como la adsorción química que se produce debido a la adsorción del contaminante sobre los grupos funcionales presentes en la superficie del BC, y la atracción electrostática entre los iones contaminantes contenidos en el agua y la superficie del BC [44], se ven favorecidos por la disminución del tamaño de las partículas del material adsorbente utilizado, ya que se incrementa el número de poros y, por tanto, el área superficial atribuida a los mismos. En el estudio de adsorción basado en un BC derivado de la cáscara de cacahuete para la remoción de cromo hexavalente (Cr(VI)) en una solución acuosa, Han *et al.* [45] observaron un aumento significativo en la capacidad de adsorción por parte de los BCs, como consecuencia del aumento del área superficial debido a una reducción en la PSD.

Por otro lado, el efecto de la interacción entre el pH de la solución y el PSD presentó un efecto estadístico significativo con una influencia positiva en el sistema de adsorción. Se encontró un mayor porcentaje de remoción del colorante MG a un valor de pH de la solución de 10, en comparación con la remoción obtenida a un valor de pH de 4, obteniendo un sistema de adsorción más eficiente cuando se utilizó un PSD más pequeño (Figura 4.7). El efecto del tamaño de partícula es más evidente cuando el agua a tratar tiene un pH de 4. Este comportamiento es el resultado de las fuerzas de repulsión electrostática generadas entre el colorante y la superficie del BC a un pH ácido, las cuales retienen un menor número de moléculas de MG cuando se disminuye el área superficial con el aumento del PSD.

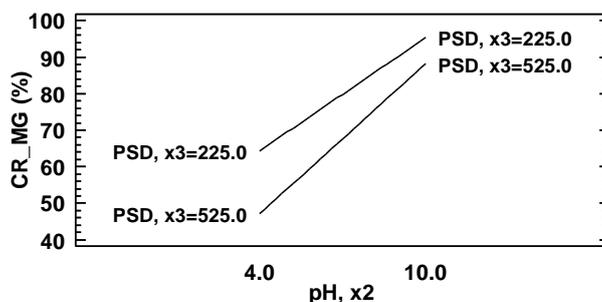


Figura 4.7. Efecto de la interacción entre el pH de la solución y el PSD. Condiciones de operación: $[MG]_0 = 50$ mg/L; BC-C= 6-12 g/L; pH de la solución= 4-10; PSD= 225-525 μ m; tiempo= 5 min.

4.3.4. Validación del modelo de regresión y optimización del sistema de adsorción

En la Ec. (4.3) se presenta un modelo de regresión cuadrático construido a partir del ANOVA para estimar la capacidad de remoción del colorante MG (CR_{MG_modelo}) mediante el uso de WCH-BC.

$$CR_{MG_modelo} (\%) = 11.8771 + 10.249x_1 + 3.895x_2 - 0.0802667x_3 + 0.00566667x_2x_3 - 0.523651x_1^2 \quad (4.3)$$

Se evaluó la adecuación e idoneidad del modelo, obteniendo que el modelo construido era significativo (valor-P = 0.0000). Además, el porcentaje de la variabilidad de los datos explicados por el modelo se evaluó mediante el R^2 y el coeficiente de correlación ajustado por los grados de libertad (R^2_{adj}). Se obtuvo que el 94.54% y el 92.06%, respectivamente, de la variabilidad de los datos es explicada por el modelo de regresión de segundo orden construido. Además, se realizó la prueba de falta de ajuste con el fin de determinar si el modelo de regresión describe adecuadamente la relación entre los factores experimentales y la variable respuesta [21]. Como el valor-P asociado fue superior a 0.05 (0.1010), se puede asegurar que el modelo construido se ajusta adecuadamente a los datos observados, considerando el dominio experimental objeto de estudio.

Además, se validó el modelo de regresión de segundo orden para los supuestos de normalidad, homocedasticidad e independencia. Para ello, se debe considerar la variación no explicada por el modelo de regresión, es decir, los residuales [21]. En la Figura 4.8 se ilustra el gráfico de probabilidad normal de los residuales. Se puede observar que los residuales se distribuyen a lo largo de la línea recta, con la excepción de un punto situado en la esquina superior derecha, el cual parece estar alejado de dicha línea recta. Por lo tanto, se realizó la prueba de Shapiro-Wilk y el valor-P asociado (0.873088) confirmó que el modelo sigue una distribución normal; es decir, los datos se distribuyen normalmente. Por otra parte, se comprobó la homocedasticidad. Como se representa en la Figura 4.9, los residuales no siguen ningún patrón de distribución. A su vez, la prueba de Durbin-Watson informó de la independencia de los datos, ya que el valor-P obtenido fue superior a 0.05 (valor-P= 0.3482). Así, el modelo de regresión puede ser utilizado para representar el sistema de adsorción conformado por el WCH-BC para la remoción del colorante MG presente en el agua.

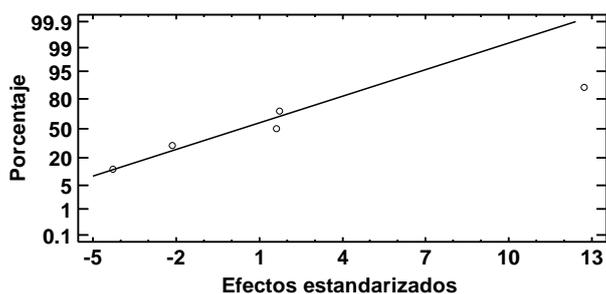


Figura 4.8. Gráfico de probabilidad normal de los residuales que representan la capacidad de adsorción del colorante MG por parte del WCH-BC. Condiciones de operación: $[MG]_0 = 50$ mg/L; BC-C= 6-12 g/L; pH de la solución= 4-10; PSD= 225-525 μ m; tiempo= 5 min.

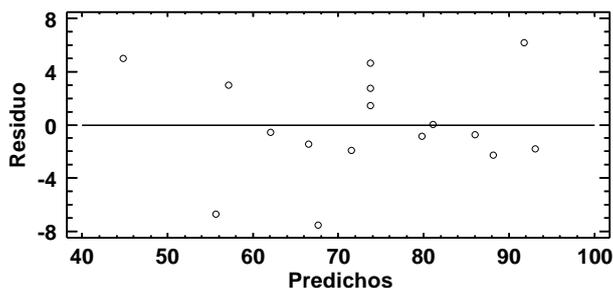


Figura 4.9. Valores residuales frente a los valores predichos que representan la capacidad de adsorción del colorante MG por parte del WCH-BC. Condiciones de operación: $[MG]_0 = 50$ mg/L; BC-C= 6-12 g/L; pH de la solución= 4-10; PSD= 225-525 μm ; tiempo= 5 min.

A continuación, se utilizó la superficie de respuesta asociada al modelo de regresión construido para localizar desde un punto de vista gráfico las condiciones óptimas de operación del sistema de adsorción analizado. En la Figura 4.10 se ilustra la superficie de respuesta. Se puede inferir que el mayor porcentaje de remoción del MG considerando el dominio experimental objeto de estudio se obtuvo para el valor máximo del pH de la solución ensayado, el valor mínimo de la PSD y alrededor del punto central del rango ensayado en cuanto a la BC-C.

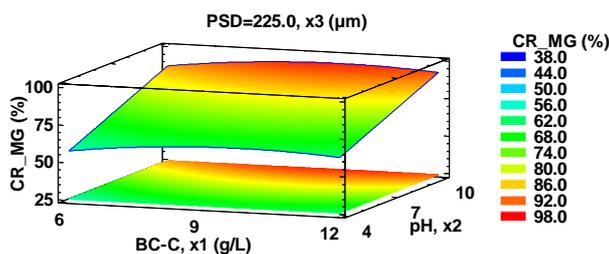


Figura 4.10. Superficie de respuesta representativa de la capacidad de adsorción del colorante MG por parte del WCH-BC. Condiciones de operación: $[MG]_0 = 50$ mg/L; BC-C= 6-12 g/L; pH de la solución= 4-10; PSD= 150-300 μm ; tiempo= 5 min.

Se encontró que la mayor remoción de colorante MG por parte del WCH-BC (95.66%, con una deseabilidad de 95.98%) se obtuvo para un pH de la solución de 10, un PSD del BC en el rango de 150 a 300 μm , con un punto central en 225 μm , y una BC-C de 9.8 g/L. Para evaluar desde un punto de vista experimental estos resultados bajo condiciones óptimas de operación, se ejecutaron corridas adicionales y se registró la remoción del MG (%). Como se observa en la Figura 4.11, se encontró que la remoción del MG fue del 99.1% al cabo de 5 min de tratamiento. Una vez alcanzado el equilibrio de adsorción, se logró una remoción del MG superior al 99.7% a los 60 min. El grado de remoción de MG estuvo en el mismo orden de magnitud que el reportado en la literatura, incluso utilizando un BC modificado [46], [47]. En este sentido, se demostró que el uso de un subproducto sólido obtenido de la gasificación de WCH procedente de *Pinus patula* es eficiente para la remoción de contaminantes persistentes en el agua, como son los colorantes.

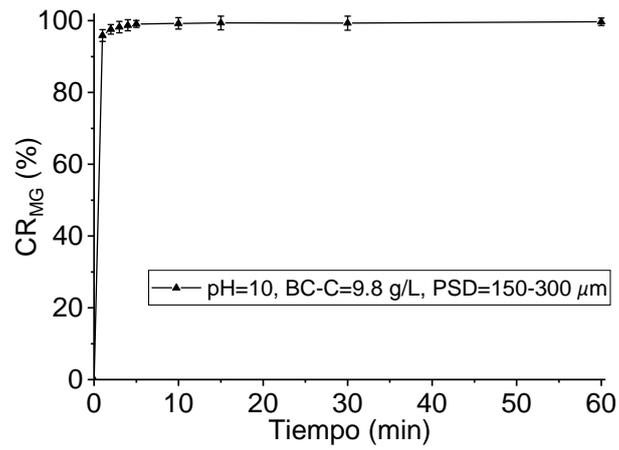


Figura 4.11. Adsorción de MG por parte del WCH-BC en función del tiempo. Condiciones de operación: $[MG]_0=50$ mg/L; $pH=10$; $BC-C=9.8$ g/L; $PSD=150-300$ μm ; tiempo= 60 min.

4.4. CONCLUSIONES

Se prepararon dos BCs mediante la gasificación de biomasa de pino patula en forma de pellets (WP) y en forma de astillas (WCH), utilizando un gasificador TLUD. La capacidad de adsorción de ambos BCs fue evaluada utilizando una solución acuosa con MG, como agente contaminante, y considerando el pH de la solución, la concentración y el tamaño de partícula del BC. Se observó que el WCH-BC presentó condiciones más favorables para la adsorción de MG frente al WP-BC. El tiempo que tomó alcanzar el equilibrio de adsorción fue de 5 min para el WCH-BC y de 30 min para el WP-BC, debido a una mayor cantidad de sitios activos disponibilidad para la adsorción de colorante por parte del WCH-BC, a causa de una menor densidad aparente de este material. Los tres factores experimentales estudiados presentaron un efecto estadísticamente significativo en el sistema de adsorción analizado, así como el efecto cuadrático de la BC-C y el efecto de la interacción entre el pH de la solución y el PSD del material adsorbente. Las condiciones óptimas de operación para la adsorción del MG por parte del WCH-BC fueron a un pH de la solución de 10, una distribución de tamaño de partícula de BC entre 150-300 μm y una concentración de BC de 9.8 g/L, las cuales permitieron alcanzar una remoción del MG superior al 99%. Por último, el modelo de regresión de segundo orden obtenido, validado bajo los supuestos de normalidad, homocedasticidad e independencia, fue significativo y se ajustó adecuadamente a los datos experimentales. El presente estudio muestra que el biocarbón obtenido a partir de la gasificación de astillas de madera de *Pinus patula*, puede ser utilizado como material alternativo para el tratamiento de colorantes tóxicos contenidos en una matriz acuosa real. En este sentido, se abren nuevos horizontes para el tratamiento de la contaminación del agua y la contribución a la denominada economía circular considerando el biocarbón derivado de procesos termoquímicos.

4.5. REFERENCIAS

- [1] P. Nimmanterdwong, B. Chalermssinsuwan, and P. Piumsomboon, “Simplified empirical model to predict biomass thermal conversion products,” *Energy Reports*, vol. 6, no. April, pp. 286–292, 2020.
- [2] M. A. Shah, M. N. S. Khan, and V. Kumar, “Biomass residue characterization for their potential application as biofuels,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 134, no. 3, pp. 2137–2145, 2018.
- [3] M. C. Ndukwu, I. T. Horsfall, E. A. Ubouh, F. N. Orji, I. E. Ekop, and N. R. Ezejiofor, “Review of solar-biomass pyrolysis systems: Focus on the configuration of thermal-solar systems and reactor orientation,” *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, no. May, 2020.
- [4] B. T. Nguyen, L. B. Le, L. P. Pham, H. T. Nguyen, T. D. Tran, and N. Van Thai, “The effects of biochar on the biomass yield of elephant grass (*Pennisetum Purpureum* Schumach) and properties of acidic soils,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 161, no. March, p. 113224, 2021.
- [5] R. I. Soria, S. A. Rolfe, M. P. Betancourth, and S. F. Thornton, “The relationship between properties of plant-based biochars and sorption of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) in soil model systems,” *Heliyon*, vol. 6, no. 11, 2020.
- [6] S. Singh *et al.*, “A sustainable paradigm of sewage sludge biochar: Valorization, opportunities, challenges and future prospects,” *J. Clean. Prod.*, vol. 269, no. August, p. 122259, 2020.
- [7] K. Kosek *et al.*, “Implementation of advanced micropollutants removal technologies in wastewater treatment plants (WWTPs) - Examples and challenges based on selected EU countries,” *Environmental Science and Policy*, vol. 112, pp. 213–226, 2020.
- [8] Y. Tong, P. J. McNamara, and B. K. Mayer, “Adsorption of organic micropollutants onto biochar: A review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium,” *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 5, no. 5, pp. 821–838, 2019.
- [9] A. Rubio-Clemente, E. Chica, and G. A. Peñuela, “Benzo[a]pyrene Emerging Micropollutant Oxidation under the Action of Fenton Reactants in Real Surface Water: Process Optimization and Application,” *Polycycl. Aromat. Compd.*, vol. 41, no. 1, pp. 95–108, 2019.
- [10] A. Rubio-Clemente, E. Chica, and G. A. Peñuela, “Photolysis of a mixture of anthracene and benzo[a]pyrene at ultra-trace levels in natural water with disinfection purposes,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 92, no. February, pp. 79–94, 2020.
- [11] A. Zhang, X. Li, J. Xing, and G. Xu, “Adsorption of potentially toxic elements in water by modified biochar: A review,” *Epilepsy Res.*, p. 104196, 2020.
- [12] D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, and U. Hübner, “Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review,” *Water Res.*, vol. 139, pp. 118–131, 2018.
- [13] W. Gwenzi, N. Chaukura, C. Noubactep, and F. N. D. Mukome, “Biochar-based water treatment systems as a potential low-cost and sustainable technology for clean water provision,” *J. Environ. Manage.*, vol. 197, no. March, pp. 732–749, 2017.
- [14] S. Z *et al.*, “Magnetic metal organic frameworks (MOFs) composite for removal of lead and malachite green in wastewater,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 539, pp. 382–390, 2017.

- [15] A. Mohamed, M. M. Ghobara, M. K. Abdelmaksoud, and G. G. Mohamed, “A novel and highly efficient photocatalytic degradation of malachite green dye via surface modified polyacrylonitrile nanofibers/biogenic silica composite nanofibers,” *Separation and Purification Technology*, vol. 210, pp. 935–942, 2019.
- [16] A. Stamatii *et al.*, “Effects of malachite green (MG) and its major metabolite, leucomalachite green (LMG), in two human cell lines,” *Toxicol. Vitro.*, vol. 19, no. 7, pp. 853–858, 2005.
- [17] G. D. Vyavahare, R. G. Gurav, P. P. Jadhav, R. R. Patil, C. B. Aware, and J. P. Jadhav, “Response surface methodology optimization for sorption of malachite green dye on sugarcane bagasse biochar and evaluating the residual dye for phyto and cytogenotoxicity,” *Chemosphere*, vol. 194, pp. 306–315, 2018.
- [18] H. T. Hamad, “Removal of phenol and inorganic metals from wastewater using activated ceramic,” *J. King Saud Univ. - Eng. Sci.*, 2020.
- [19] P. V. Nidheesh, A. Gopinath, N. Ranjith, A. Praveen Akre, V. Sreedharan, and M. Suresh Kumar, “Potential role of biochar in advanced oxidation processes: A sustainable approach,” *Chem. Eng. J.*, vol. 405, no. August 2020, 2021.
- [20] M. A. Bezerra *et al.*, “Simultaneous optimization of multiple responses and its application in Analytical Chemistry – A review,” *Talanta*, vol. 194, no. October, pp. 941–959, 2019.
- [21] D. C. Montgomery, *Introduction to statistical quality control*. USA: . John Wiley & Sons, 2019.
- [22] N. Manojkumar and C. Muthukumaran, “A comprehensive review on the application of response surface methodology for optimization of biodiesel production using different oil sources,” *King Saud Univ. Eng. Sci.*, vol. In press., 2020.
- [23] E. Kulaksiz, B. Gözmen, B. Kayan, and D. Kalderis, “Adsorption of Malachite Green on Fe-modified biochar: Influencing factors and process optimization,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 74, no. August 2018, pp. 383–394, 2017.
- [24] M. Rajabi *et al.*, “Adsorption of malachite green from aqueous solution by carboxylate group functionalized multi-walled carbon nanotubes: Determination of equilibrium and kinetics parameters,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 34, pp. 130–138, 2016.
- [25] J. F. Pérez, M. R. Pelaez-Samaniego, and M. Garcia-Perez, “Torrefaction of fast-growing Colombian wood species,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 10, no. 6, pp. 1655–1667, 2019.
- [26] W. G. Hubbard, “Wood Bioenergy,” *Bioenergy*, pp. 55–71, 2015.
- [27] Y. A. Lenis and J. F. Pérez, “Gasification of sawdust and wood chips in a fixed bed under autothermal and stable conditions,” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 36, no. 23, pp. 2555–2565, 2014.
- [28] D. Medic, M. Darr, A. Shah, B. Potter, and J. Zimmerman, “Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading,” *Fuel*, vol. 91, no. 1, pp. 147–154, 2012.
- [29] T. de P. Protásio, L. Bufalino, G. H. Denzin, M. G. Junior, P. F. Trugilho, and L. M. Mendes, “Brazilian lignocellulosic wastes for bioenergy production: Characterization and comparison with fossil fuels,” *BioResources*, vol. 8, no. 1, pp. 1166–1185, 2013.
- [30] K. Qian *et al.*, “Effects of biomass feedstocks and gasification conditions on the

- physiochemical properties of char,” *Energies*, vol. 6, no. 8, pp. 3972–3986, 2013.
- [31] ICONTEC, “Productos para la industria agrícola. Productos orgánicos usados como abonos o fertilizantes y enmiendas de suelo - NTC 5167 Standard.” pp. 1–40, 2011.
- [32] J. Gutiérrez, A. Rubio-Clemente, and J. F. Pérez, “Effect of main solid biomass commodities of patula pine on biochar properties produced under gasification conditions,” *Ind. Crops Prod.*, no. October, 2020.
- [33] M. Abukhadraa, M. A. Sayed, A. M. Rabie, and S. A. Ahmed, “Surface decoration of diatomite by Ni/NiO nanoparticles as hybrid composite of enhanced adsorption properties for malachite green dye and hexavalent chromium,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 577, pp. 583–593, 2019.
- [34] G. Liu, M. R. Abukhadra, A. M. El-Sherbeeney, A. M. Mostafa, and M. A. Elmeligy, “Insight into the photocatalytic properties of diatomite@Ni/NiO composite for effective photo-degradation of malachite green dye and photo-reduction of Cr (VI) under visible light,” *Journal of Environmental Management*, vol. 254. 2020.
- [35] J. Wu, J. Yang, P. Feng, G. Huang, C. Xu, and B. Lin, “High-efficiency removal of dyes from wastewater by fully recycling litchi peel biochar,” *Chemosphere*, vol. 246, p. 125734, 2020.
- [36] W. A. González and J. F. Pérez, “CFD analysis and characterization of biochar produced via fixed-bed gasification of fallen leaf pellets,” *Energy*, vol. 186, 2019.
- [37] K. Jindo, H. Mizumoto, Y. Sawada, M. A. Sanchez-Monedero, and T. Sonoki, “Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues,” *Biogeosciences*, vol. 11, no. 23, pp. 6613–6621, 2014.
- [38] H. E. Díez and J. F. Pérez, “Effects of wood biomass type and airflow rate on fuel and soil amendment properties of biochar produced in a top-lit updraft gasifier,” *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 38, no. 4, pp. 1–14, 2019.
- [39] K. Lou, A. U. Rajapaksha, Y. S. Ok, and S. X. Chang, “Pyrolysis temperature and steam activation effects on sorption of phosphate on pine sawdust biochars in aqueous solutions,” *Chem. Speciat. Bioavailab.*, vol. 28, no. 1–4, pp. 42–50, 2016.
- [40] D. D. Sewu, P. Boakye, H. Jung, and S. H. Woo, “Synergistic dye adsorption by biochar from co-pyrolysis of spent mushroom substrate and *Saccharina japonica*,” *Bioresour. Technol.*, vol. 244, pp. 1142–1149, 2017.
- [41] R. Gokulan, G. Ganesh Prabhu, and J. Jegan, “A novel sorbent *Ulva lactuca*-derived biochar for remediation of Remazol Brilliant Orange 3R in packed column,” *Water Environment Research*, vol. 91, no. 7. pp. 642–649, 2019.
- [42] M. H. Marzbali, A. A. Mir, M. Pazoki, R. Pourjamshidian, and M. Tabeshnia, “Removal of direct yellow 12 from aqueous solution by adsorption onto spirulina algae as a high-efficiency adsorbent,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 2, pp. 1946–1956, 2017.
- [43] S. Moosavi *et al.*, “Methylene blue dye photocatalytic degradation over synthesised Fe₃O₄/ac/tio₂ nano-catalyst: Degradation and reusability studies,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 12, pp. 1–15, 2020.
- [44] T. Sizmur, T. Fresno, G. Akgül, H. Frost, and E. Moreno-Jiménez, “Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water,” *Bioresour. Technol.*, vol. 246, pp. 34–47, 2017.

- [45] Y. Han, X. Cao, X. Ouyang, S. P. Sohi, and J. Chen, “Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr (VI) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size,” *Chemosphere*, vol. 145. pp. 336–341, 2016.
- [46] M. Choudhary, R. Kumar, and S. Neogi, “Activated biochar derived from *Opuntia ficus-indica* for the efficient adsorption of malachite green dye, Cu⁺² and Ni⁺² from water,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 392, no. March, p. 122441, 2020.
- [47] G. Sharma *et al.*, “Algal biochar reinforced trimetallic nanocomposite as adsorptional/photocatalyst for remediation of malachite green from aqueous medium,” *J. Mol. Liq.*, vol. 275, pp. 499–509, 2018.

