



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Evaluación del Potencial Energético y Bioactivo de los Residuos Generados por la Producción y Transformación de la Uva

Angela Viviana Ruales Salcedo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia
2015

Evaluación del Potencial Energético y Bioactivo de los Residuos Generados por la Producción y Transformación de la Uva

Angela Viviana Ruales Salcedo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Química

Director:

Ing. Químico, M.Sc., Ph.D. Andrés Felipe Rojas González

Codirector:

Ing. Químico, M.Sc., Ph.D. Carlos Ariel Cardona Alzate

Línea de Investigación en Aprovechamiento de Residuos
Grupo de Investigación en Aprovechamiento de Residuos, GIAR

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química
Manizales, Colombia
2015

A Mario y Carmen, los mejores padres del mundo

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi tutor Andrés por el apoyo, dedicación, exigencia y confianza durante todo este tiempo. Gracias a mi cotutor Carlos Ariel por el apoyo y su capacidad de brindar soluciones ante las dificultades que se presentan.

Gracias a mi familia: Mario, Carmen, Toto, Guillo, Beatriz, Neo, Mauricio y Lina, por creer en mí, por brindarme apoyo tranquilidad y risas, en los momentos difíciles.

Gracias a mi amiga Cata por todo lo que me ha enseñado, gracias por brindarme una familia, gracias por llevarme a los mejores conciertos y gracias por mostrarme lo mejor de Manizales.

Gracias a Oscar por llenar mis días de risas y discusiones profundas sobre la vida y la ingeniería.

Y por último, pero no por esto menos importante, gracias a María por ser amiga y madre. Gracias por estar siempre a mi lado y ser el pilar invisible que me sostiene en todo momento.

Resumen

En los últimos años se ha manifestado un interés creciente en el aprovechamiento de la biomasa generada como residuo de los procesos industriales, por su fácil accesibilidad y características fisicoquímicas. Este aprovechamiento, además de contribuir con el medioambiente, está enfocado a dar o mejorar el valor económico de los residuos. En la producción y transformación de la uva son generados residuos que poseen características de interés para el uso agronómico, farmacéutico/cosmético y energético. Sin embargo, en Colombia se encuentra poca información referente a este tema y en la práctica, el potencial que tienen estos residuos no es explotado. Por lo anterior, el presente documento tiene como objetivo evaluar el potencial energético y bioactivo de los residuos generados en el cultivo de la vid (sarmientos) y en la producción de pulpa de uva (hollejos, escobajos y semillas) con la finalidad de proponer procesos que aumenten el valor económico de los residuos. La metodología que se desarrolla, está direccionada en cuatro puntos: Caracterización de la materia prima, determinación del potencial energético de productos obtenidos a partir de los residuos, evaluación del potencial bioactivo y análisis económico-ambiental de procesos donde los residuos son empleados para la generación de energía y obtención de compuestos fenólicos.

La caracterización y la determinación de propiedades químicas de la materia prima se llevan a cabo estableciendo los principales componentes de la materia prima (celulosa, hemicelulosa, lignina, extractivos totales y cenizas), análisis próximo, último, poder calorífico y análisis termogravimétrico. En la determinación del potencial energético, se evalúa los cambios químicos que se generan en la biomasa al ser sometida a procesos de compresión para producir briquetas, y a proceso de desvolatilización, con la finalidad de producir carbonizados. Además, se determinan los parámetros cinéticos de combustión de las briquetas con la finalidad de entender los mecanismos de reacción del proceso. En el potencial bioactivo se estudia la concentración de compuestos fenólicos totales y la capacidad antioxidante de los residuos, empleando métodos espectrofotométricos. Finalmente, teniendo en cuenta los resultados de los capítulos anteriores, se simulan los procesos termoquímicos: Combustión, pirólisis y gasificación, y un proceso de extracción de compuestos fenólicos. Estos procesos se evalúan ambientalmente empleando el programa WAR GUI. Como resultado de este análisis se selecciona la gasificación y la extracción de compuestos fenólicos como los procesos con menor potencial de impacto ambiental, y se analizan económicamente usando el programa Aspen Icarus Process Evaluator®.

Los principales resultados indican que las semillas y hollejos obtenidos en la producción de pulpa de uva, tienen las mejores características físicoquímicas para ser empleados para la producción de energía (combustión, pirolisis y gasificación) y la extracción de compuestos fenólicos, respectivamente. Los escobajos y semillas presentan la mayor concentración de compuestos fenólicos totales y capacidad antioxidante. Sin embargo, es necesario realizar estudios que permitan determinar la naturaleza de estos compuestos fenólicos para conocer su actividad individual. Respecto al análisis económico y ambiental, la extracción de compuestos fenólicos es el proceso con mayor viabilidad económica y la gasificación muestra menor potencial de impacto ambiental. Por tanto, se recomienda explorar diferentes tecnologías de extracción de compuestos fenólicos, con la finalidad de encontrar un balance entre el potencial económico y el impacto ambiental.

Palabras clave: Residuos, TG-DTG, biomasa, uva, simulación de procesos.

Abstract

Evaluation of Energetic and Bioactive Potential of Waste from Grape Crops and Grape Industry

Recently, there has been a growing interest to exploit waste biomass from industrial processes due to its easy accessibility and physicochemical characteristics. In this way, the process profit can benefit from waste while reducing the process environmental impact. Previous research has indicated that waste from grape production and processing has interesting characteristics from agronomic, pharmaceutical, cosmetic and energetic perspectives. However, this field has barely been investigated in Colombia and then residues' potential is not currently exploited. Therefore, this research aims to evaluate the energy and bioactive potential of waste generated in the cultivation of vine shoots and production of grape juice (skins, stalks and seeds), in order to propose process alternatives to exploit the waste economic value. For the investigation a sequential methodology is employed: 1. Characterization of raw materials, 2. Energetic indexes evaluation of products made from waste, 3. Determination of bioactive potential of the waste and 4. Economic and environmental evaluation of proposed processes to exploit waste potential.

Characterization of the raw material is performed by quantifying the major components (i.e. cellulose, hemicellulose, lignin, extractives and total ash), proximal analysis, ultimate analysis, high heat value and thermogravimetric analysis. Secondly, energetic indexes are determined when the biomass is subject to compression to produce briquettes and devolatilization process for char production. Additionally, a kinetic study of the combustion process is performed in order to reveal the reaction mechanisms. In the third stage, the bioactive potential of the residues is assessed through the total phenolic components concentration and antioxidant activity. Those are determined using spectrophotometric techniques. Using the results from the previous stages, gasification and phenolic extraction were identified as promising processes to exploit the waste potential. Aspen Plus® is used to simulate those processes performance from mass and energy points of view. The processes economic potential and environmental impact are assessed employing WAR GUI® and Aspen Icarus Process Evaluator®, respectively.

The laboratory results shown that seeds and skins from grape juice production have the best physicochemical properties to be used for energy production (i.e. combustion, pyrolysis and gasification) and phenolic components extraction (i.e. high value phenolic components). Seeds and stalks presents the highest total phenolic components concentration and antioxidant activity, respectively. However, further research is required to determine the nature of the phenolic substances and their individual bioactive activity. From the simulation results, phenolic component extraction from seeds and skins shown the best economic potential and gasification of the waste mixtures present the lower environmental impact. Therefore, it is

recommended to explore alternative novel technologies for phenolic components extraction in order to find a trade-off between economic potential and environmental impact.

Keywords: Waste, TG-DTG, biomass, grape, process simulation.

Contenido

Agradecimientos	VII
Resumen	IX
Abstract	XI
Lista de figuras	XVII
Lista de tablas	XXI
Lista de símbolos y abreviaturas	XXIII
Introducción	1
Planteamiento del problema	3
1 Composición estructural y propiedades de los residuos	5
1.1 Resumen	5
1.2 Revisión del tema	6
1.2.1 Composición estructural.....	6
1.2.2 Propiedades de la biomasa	11
1.3 Experimentos de la caracterización de los residuos	19
1.3.1 Obtención de los residuos	19
1.3.2 Preparación de los residuos	20
1.3.3 Composición química de los residuos	20
1.3.4 Experimentos de las propiedades de los residuos	24
1.4 Resultados y discusiones	27
1.4.1 Obtención y preparación de los residuos	28
1.4.2 Composición química de los residuos	30
1.4.3 Propiedades de los residuos.....	32
1.4.4 Análisis Termogravimétrico.....	33
1.5 Conclusiones	37
1.6 Referencias	37
2 Potencial energético de los residuos	43
2.1 Resumen	43
2.2 Revisión del tema	43

2.2.1	Combustibles densificados.....	44
2.2.2	Reacciones cinéticas de análisis térmicos	45
2.3	Experimentos del potencial energético de los residuos.....	46
2.3.1	Producción de combustibles densificados.....	47
2.3.2	Determinación de la resistencia a la compresibilidad.....	49
2.3.3	Obtención de carbonizados.....	50
2.3.4	Caracterización química de las briquetas y los carbonizados.....	50
2.3.5	Parámetros cinéticos de combustión.....	51
2.4	Resultados y discusión	52
2.4.1	Combustibles densificados.....	52
2.4.2	Características químicas de las briquetas y carbonizados.....	55
2.4.3	Parámetros cinéticos	64
2.6	Conclusiones	70
2.7	Referencias	70
3	Potencial bioactivo de los residuos	73
3.1	Resumen	73
3.2	Revisión del tema	73
3.2.1	Compuestos fenólicos.....	74
3.2.2	Extracción de compuestos fenólicos.....	76
3.3	Experimentos del potencial bioactivo	79
3.3.1	Extracción de compuestos fenólicos.....	79
3.3.2	Determinación de compuestos fenólicos totales	79
3.3.3	Determinación de la capacidad antioxidante	80
3.4	Resultados y discusión	80
3.4.1	Compuestos fenólicos totales de los residuos.....	81
3.4.2	Actividad antioxidante de los residuos.....	83
3.5	Conclusiones	84
3.6	Referencias	84
4	Análisis económico-ambiental	87
4.1	Resumen	87
4.2	Revisión del tema	87

4.2.1	Procesos termoquímicos	88
4.2.2	Análisis ambiental	91
4.3	Metodología del análisis económico-ambiental.....	92
4.3.1	Simulación de procesos termoquímicos.....	92
4.3.2	Simulación del proceso de extracción de compuestos fenólicos	95
4.3.3	Análisis ambiental	97
4.3.4	Análisis económico.....	98
4.4	Resultados y discusión	98
4.4.1	Combustión	99
4.4.2	Pirólisis	100
4.4.3	Gasificación.....	101
4.4.4	Proceso de extracción de compuestos fenólicos.....	102
4.4.5	Análisis ambiental	105
4.4.6	Evaluación económica	107
4.5	Conclusiones.....	108
4.6	Referencias	109
4.A	Anexo: Análisis de sensibilidad de los procesos termoquímicos.....	112
5	Conclusiones y perspectivas.....	115
5.1	Conclusiones.....	115
5.2	Perspectivas	116
6	Contribuciones	117
6.1	Documentos revisados en conferencias.....	117
6.2	Presentaciones en conferencias y congresos	117
6.3	Documentos en evaluación	117
6.4	Documentos en etapa de redacción	117

Lista de figuras

Figura 1.1	Componentes de la biomasa botánica	7
Figura 1.2	Estructura de la celulosa utilizando como unidad de repetición la celobiosa	7
Figura 1.3	Hemicelulosa conformada por Xilosa – $\beta(1-4)$, Manosa – $\beta(1-4)$, Glucosa – $\alpha(1-3)$, Galactosa	8
Figura 1.4	Modelo estructural de la lignina de madera.....	9
Figura 1.5	Clasificación de combustibles sólidos por sus relaciones atómicas hidrógeno/carbono y oxígeno/carbono (Basu, 2010).....	12
Figura 1.6	Bases para expresar los análisis de la biomasa.	13
Figura 1.7	Esquema de curvas TG y DTG.....	17
Figura 1.8	Principales comportamientos de las curvas TG.....	18
Figura 1.9	Curvas TG y DTG de diferentes partes de los residuos de uva, velocidad de calentamiento: 5°C/min bajo aire.	19
Figura 1.10	Etapas básicas de producción de pulpa de uva.....	20
Figura 1.11	Determinación de compuestos extractivos.	21
Figura 1.12	Lignina obtenida después del proceso térmico	22
Figura 1.13	Holocelulosa obtenida después de la filtración al vacío.....	23
Figura 1.14	Analizador termogravimétrico.	25
Figura 1.15	Bomba calorimétrica.....	25
Figura 1.16	Equipos empleados en la determinación del análisis último.....	27
Figura 1.17	Analizador termogravimétrico.	27
Figura 1.18	Composición del residuo producido en la producción de pulpa de uva y cuantificación de los sarmientos obtenidos en la poda del cultivo de vid.....	29
Figura 1.19	Índice de reactividad de los residuos de uva.	34
Figura 1.20	Diagrama tipo Van Krevelen.....	34

Figura 1.21	Curvas TG y DTG de los residuos de uva, realizadas a velocidad de calentamiento de 10, 20 y 40 °C/min.....	35
Figura 2.1	Prensa hidráulica empleada en la producción de las briquetas.....	48
Figura 2.2	Prueba de compresión diametral.....	49
Figura 2.3	Esquema del equipo de pirólisis.....	50
Figura 2.4	Evaluación del tiempo de prensado de las briquetas de sarmientos en la resistencia a la tracción diametral.	53
Figura 2.5	Briquetas producidas con residuos de uva.....	54
Figura 2.6	Carbonizados obtenidos por pirólisis a 800 °C.....	55
Figura 2.7	Índice de reactividad de los residuos, briquetas y carbonizados de diferentes partes de la uva.....	58
Figura 2.8	Poder calorífico superior de los residuos briquetas y carbonizados de diferentes partes de la uva.....	58
Figura 2.9	Curvas TG y DTG de las briquetas, realizadas a velocidades de calentamiento de 10, 20 y 40 °C/min.	59
Figura 2.10	Curvas TG y DTG de los carbonizados, realizadas a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.....	62
Figura 2.11	Regresión lineal de la energía de activación propuesta por el método Starink.	65
Figura 2.12	Regresión lineal de la energía de activación propuesta por el método Friedman.....	66
Figura 2.13	Regresión lineal del orden de reacción propuesto por el método de Avrami.	68
Figura 2.14	Comportamiento del orden de reacción respecto a la temperatura.	69
Figura 3.1	Grupo fenoles y algunos derivados (Unad, 2014).....	75
Figura 3.2	Diferentes pasos en el proceso de extracción de polifenoles.....	77
Figura 3.3	Extractos de los residuos de uva.....	81
Figura 3.4	Curva de calibración para la determinación de los compuestos fenólicos totales de los residuos.....	81
Figura 4.1	Proceso típico de gasificación	90
Figura 4.2	Diagrama de flujo del proceso de combustión.	93

Figura 4.3	Diagrama de flujo del proceso de pirólisis.....	94
Figura 4.4	Diagrama de flujo del proceso de gasificación.	95
Figura 4.5	Proceso de extracción de compuestos fenólicos con solventes, sin recuperación del solvente (Caso 1).	96
Figura 4.6	Proceso de extracción de compuestos fenólicos con solventes, con recuperación del solvente (Caso 2).	96
Figura 4.7	Comparación de la energía requerida y la energía de los gases producidos en el proceso de pirólisis y gasificación.....	102
Figura 4.8	PEI por unidad de tiempo.	106
Figura 4.9	PEI por masa de producto.	106
Figura 4.10	Potencial de impacto de salida por categoría.	107
Figura 4.11	Potencial de impacto generado por categoría.....	107
Figura 4.12	Análisis de sensibilidad de los flujos de los gases que se obtienen en el proceso de combustión a diferentes flujos de oxígeno.....	112
Figura 4.13	Análisis de sensibilidad de los flujos de los gases que se obtienen en el proceso de pirólisis a diferentes flujos de nitrógeno.....	112
Figura 4.14	Análisis de sensibilidad de los flujos de los gases que se obtienen en el proceso de gasificación a diferentes flujos de vapor de agua.	113

Lista de tablas

Tabla 1.1	Composición estructural de diferentes partes de la uva.....	10
Tabla 1.2	Análisis último y próximo de los residuos de uva	12
Tabla 1.3	Modelos matemáticos para la estimación de HHV y LHV	16
Tabla 1.4	Ecuaciones empleadas en la determinación de la composición química de los residuos.	24
Tabla 1.5	Composición del residuo generado en la producción de pulpa de uva.....	28
Tabla 1.6	Cuantificación de los sarmientos generados en la poda del cultivo de vid.	29
Tabla 1.7	Composición química de los residuos de uva.	31
Tabla 1.8	Análisis próximo, último y poder calorífico de los residuos de uva.....	33
Tabla 1.9	Parámetros principales de degradación térmica de los residuos.	36
Tabla 2.1	Expresiones de los mecanismos de reacción más comunes en reacciones de estado sólido	47
Tabla 2.2	Composición de las briquetas.	48
Tabla 2.3	Prueba mecánica de resistencia a la tracción diametral.....	55
Tabla 2.4	Análisis próximo, último y poder calorífico de las briquetas.....	56
Tabla 2.5	Análisis próximo, último y poder calorífico de los carbonizados.....	56
Tabla 2.6	Parámetros principales de degradación térmica de las briquetas.....	61
Tabla 2.7	Principales parámetros de la degradación térmica de los carbonizados.....	63
Tabla 2.8	Energía de activación de las briquetas, obtenida por el método de Starink y el método de Friedman.....	67
Tabla 2.9	Orden de reacción de las briquetas, obtenido con el método de Avrami.....	69
Tabla 3.1	Clasificación de los compuestos fenólicos (Harborne y Simmonds, 1964).....	75
Tabla 3.2	Solventes usados en la extracción de compuestos fenólico.....	77
Tabla 3.3	Compuestos fenólicos totales de los residuos de uva.	82
Tabla 3.4	Compuestos fenólicos totales de diferentes partes de frutas.	82

Tabla 3.5	Concentración necesaria de muestra para inhibir el 50 % de DPPH (IC50) de diferentes residuos de uva.....	83
Tabla 4.1	Poder calorífico de los gases de la gasificación, basado en el agente gasificante.....	89
Tabla 4.2	Reacciones típicas de gasificación a 25 °C.....	90
Tabla 4.3	Parámetros evaluados en el algoritmo WAR	92
Tabla 4.4	Composición de la materia prima del proceso de extracción de compuestos fenólicos.	97
Tabla 4.5	Información económica utilizada para el análisis de factibilidad.	98
Tabla 4.6	Principales corrientes del proceso de la simulación de combustión.	99
Tabla 4.7	Requerimientos energéticos de la simulación del proceso de combustión.	99
Tabla 4.8	Balance de materia del proceso de pirólisis.....	100
Tabla 4.9	Requerimientos energéticos de la simulación del proceso de pirólisis.....	100
Tabla 4.10	Balance de materia del proceso de gasificación	101
Tabla 4.11	Requerimientos energéticos de la simulación del proceso de gasificación.	102
Tabla 4.12	LHV de los gases generados en la pirólisis y gasificación.....	102
Tabla 4.13	Balance de materia del proceso de extracción de compuestos fenólico.....	104
Tabla 4.14	Requerimientos energéticos del proceso de extracción de compuestos fenólicos con solventes.	103
Tabla 4.15	Costos de producción por kg de producto.	108

Lista de símbolos y abreviaturas

Abreviatura o símbolo	Término
AA	Actividad antioxidante
b.h.	Base húmeda
b.s.	Base seca
BEs	Briquetas de escobajos
BHo	Briquetas de hollejos
BM1	Briquetas mezcla 1
BM2	Briquetas mezcla 2
BSm	Briquetas de semillas
BSr	Briquetas de sarmientos
CEL	Celulosa
CF	Carbono fijo
CZ	Cenizas
DTG	Termogravimetría diferencial
Es	Escobajos
EXT	Extractivos
FT	Fenoles totales
HHV	Poder calorífico superior
HLC	Holocelulosa
HMC	Hemicelulosa
Ho	Hollejos
Inh	Inhibición de la actividad antioxidante
LGN	Lignina
LP	Lípidos
MS	Materia seca
MV	Materia volátil
PRT	Proteína
R ²	Coefficiente de regresión
RC	Resistencia a la compresión
Sm	Semillas
Sr	Sarmiento
TG	Termogravimetría
w	Masa

Introducción

En los procesos de producción y transformación de la uva se generan diferentes residuos como los sarmientos, escobajos, hollejos y semillas, los cuales son de interés agronómico, farmacéutico/cosmético y energético, debido al potencial que tienen para ser utilizados como materia prima en diferentes productos (Toscano *et al.*, 2013). Los sarmientos son vástagos delgados, flexibles y nudosos, de donde brotan las hojas y los racimos de uva. La producción de sarmientos como residuo es el resultado de las podas que se realizan a las plantas después de la cosecha con la finalidad de limitar su crecimiento natural, y mejorar el rendimiento y la calidad de las uvas. El escobajo es la parte lignocelulósica del racimo donde van unidas cada una de las bayas, y los hollejos son la piel de las mismas. Los escobajos, hollejos y semillas se obtienen comúnmente en los procesos de transformación de la uva.

En la literatura se encuentran estudios donde algunos de estos residuos son utilizados para la producción de pulpa de papel (Peralbo-Molina y Luque de Castro, 2013), carbón activado (Jimenez-Cordero *et al.*, 2014), extracción de compuestos antioxidantes (Da Porto *et al.*, 2013), suplemento de bebidas (Toaldo *et al.*, 2013), entre otros. En Colombia, la producción anual de uva es de 24000 toneladas aproximadamente (Agronet, 2011), la cual es destinada a la producción de pulpas, zumos, mermeladas, bebidas alcohólicas y consumo en fresco. En la actualidad, los residuos generados en estos procesos de transformación son de poco valor económico debido a que no se realiza un aprovechamiento importante de ellos. Adicionalmente, en el país se encuentra poca información en este tema, y para seleccionar el tipo de aprovechamiento (energético, farmacéutico, alimentario o agronómico) que se puede realizar viablemente, se requiere de análisis integrales que involucren la producción, características fisicoquímicas, transporte, tecnología, costos de producción, impacto ambiental, entre otros factores propios de cada residuo y problemática social. Con la finalidad de iniciar estudios en el tema referente a los residuos de la uva, este documento tiene como objetivo evaluar el potencial energético y bioactivo de los residuos generados por la producción y transformación de la uva.

Para alcanzar el objetivo que se plantea, la tesis se enfoca en tres objetivos específicos: 1. Determinar el potencial energético de los residuos de uva, 2. Evaluar el potencial bioactivo de los residuos de uva y 3. Analizar la factibilidad económica-ambiental de un proceso energético y bioactivo a partir de residuos de uva. Estos objetivos se desarrollan a lo largo del documento en los primeros 5 capítulos. El capítulo 6 se destina para mostrar las contribuciones que hasta el momento se han realizado con esta investigación. Los cuatro primeros capítulos se escriben

de una forma integral donde cada uno de ellos consta de resumen, marco teórico, metodología, resultados y discusiones, conclusiones, referencias y, anexos.

En el primer capítulo se estudia la composición estructural y propiedades de los residuos. Aquí se muestra la composición química de los residuos en términos de celulosa, hemicelulosa, lignina, cenizas y extractivos, y se lleva a cabo la determinación del análisis próximo, último, termogravimétrico y poder calorífico de los residuos. El tema del segundo capítulo se enfoca en el potencial energético de los residuos y muestra el comportamiento del valor energético de los residuos al ser sometidos a un proceso de densificación y desvolatilización. En el tercer capítulo, se analiza el potencial bioactivo de los residuos por medio de la determinación de compuestos fenólicos y actividad antioxidante. La evaluación técnica, económica y ambiental, de un proceso de gasificación y de extracción de compuestos fenólicos, se presenta en el capítulo 4. Finalmente, el quinto capítulo presenta las conclusiones generales de la tesis que responden al objetivo general planteado y los futuros trabajos que pueden ser realizados a partir de los resultados obtenidos.

Referencias

Agronet. Producción de uva en Colombia 2011. <http://www.agronet.gov.co/www/htm3b/ReportesAjax/VerReporte.aspx> [Consulta: 30 de julio de 2013].

Da Porto C., Porretto E. y Decorti D. 2013. Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. *Ultrasonics Sonochemistry*. 20: 1076-1080.

Jimenez-Cordero D., Heras F., Alonso-Morales N., Gilarranz M. A. y Rodríguez J. J. 2014. Preparation of granular activated carbons from grape seeds by cycles of liquid phase oxidation and thermal desorption. *Fuel Processing Technology*. 118: 148-155.

Peralbo-Molina A. y Luque de Castro M. D. 2013. Potential of residues from the Mediterranean agriculture and agrifood industry. *Trends in Food Science & Technology*. 32: 16-24.

Toaldo I. M., Fogolari O., Pimentel G. C., Santos de Gois J., Borges D. L. G., Caliar V. y Bordignon-Luiz M. 2013. Effect of grape seeds on the polyphenol bioactive content and elemental composition by ICP-MS of grape juices from *Vitis labrusca* L. *LWT - Food Science and Technology*. 53: 1-8.

Toscano G., Riva G., Duca D., Pedretti E. F., Corinaldesi F., Rossini G. 2013. Analysis of the characteristics of the residues of the wine production chain finalized to their industrial and energy recovery. *Biomass and Bioenergy*. 55: 260-267.

Planteamiento del problema

La producción anual de uva en Colombia es de aproximadamente 24000 toneladas (Agronet, 2011), las cuales se utilizan para la producción de pulpas, mermeladas, bebidas alcohólicas y consumo en fresco. A partir de los procesos de transformación de la uva mencionados, se generan residuos como orujo, semillas, hollejos y raspones, mientras que de las labores de mantenimiento del cultivo son obtenidos los sarmientos. En diferentes países se han desarrollado y se siguen desarrollando diferentes procesos de aprovechamiento de estos residuos debido al potencial que tienen, para darles un uso agronómico, farmacéutico/cosmético y/o energético, debido a sus características físicoquímicas. Sin embargo, en Colombia es muy poca la información que se encuentra de este tema y en la práctica son de bajo valor económico ya que no se explota el potencial que tiene. De hecho, una pequeña parte de los residuos son destinados para la producción de compostaje, mientras que la mayoría de ellos son incinerados en el campo, generando además un impacto ambiental negativo.

El planteamiento de alternativas para incrementar el valor económico de un residuo, es consecuencia del estudio de la problemática concreta de una región. Por este motivo resulta inadecuado extrapolar totalmente investigaciones realizadas en otros contextos. Uno de los primeros pasos a seguir es conocer las características físicoquímicas del material de trabajo, las cuales dependen tanto de la materia prima como del proceso al que han sido sometidos. Se espera que teniendo conocimiento del potencial energético y bioactivo en los residuos generados por la producción y transformación de la uva en Colombia, se puedan proponer alternativas en su aprovechamiento.

Analizando el planteamiento del problema, se construye la siguiente hipótesis:

Los residuos generados en la producción y transformación de la uva pueden ser aprovechados en procesos termoquímicos y en la obtención de extractos ricos en compuestos bioactivos.

1 Composición estructural y propiedades de los residuos

1.1 Resumen

Los residuos biomásicos son materiales atractivos para ser utilizados como materia prima de nuevos procesos, debido a su fácil accesibilidad. Sin embargo, la manera tradicional en la que se está aprovechando la biomasa es insostenible y no es competitiva comercialmente. El nuevo término de biomasa moderna, busca introducir el concepto de biomasa como una fuente sostenible de suministro de tecnologías eficientes y amigables con el ambiente. En Colombia, los residuos generados en procesos de producción y transformación de la uva no están teniendo un aprovechamiento importante y la información desarrollada en el país sobre este tema es poca, lo cual limita la implementación y mejoramiento de metodologías que generen valor agregado. Por lo anterior, en el presente capítulo se ha estudiado la composición estructural y las propiedades de los residuos generados en la producción de pulpa de uva (escobajos, hollejos y semillas) y en la poda del cultivo de vid (sarmientos). La composición estructural de los residuos se determina basada en el análisis de materia seca, extractivos en agua, extractivos en etanol, celulosa, hemicelulosa, lignina y cenizas, mientras que las propiedades químicas y térmicas son cuantificadas mediante análisis próximo, último, poder calorífico y análisis termogravimétrico. En los resultados más representativos de la composición estructural de los residuos se encuentra que el mayor contenido de cenizas lo presentan los escobajos (7,12%), los hollejos tienen el porcentaje más alto de compuestos solubles en agua (55,0%) y la mayor cantidad de compuestos solubles en etanol está en las semillas (11,98%). En cuanto al contenido de lignina y holocelulosa, se observa que las semillas (47,13%) y sarmientos (54,16%) obtuvieron los porcentajes más altos de estos compuestos, respectivamente. En los resultados de las propiedades químicas de la biomasa se destaca que las semillas tienen mayor poder calorífico superior (21,53 MJ/kg), al igual que mayor concentración de C, N y S. Según los análisis termogravimétricos, los escobajos son los residuos más reactivos en el proceso de combustión y las semillas presentan la menor velocidad de pérdida de peso en este mismo proceso. Como conclusión del capítulo, se encontró que las semillas son el residuo con las mejores características para ser empleado tanto en procesos termoquímicos como de obtención de compuestos valiosos. Esto se debe a que las semillas tienen baja humedad, alto porcentaje de lignina y mayor poder calorífico superior respecto a los otros residuos, lo cual se traduce en la biomasa más atractiva energéticamente. De otro

lado, el alto contenido de compuestos solubles en etanol podría indicar una importante fuente de compuestos fenólicos totales.

1.2 Revisión del tema

Los residuos agrícolas y agroindustriales son un tipo de biomasa generada en las labores de campo de cultivos (cosecha, poda) y en procesos industriales a partir de materiales orgánicos. Generalmente, este tipo de biomasa proviene de plantas y su uso más frecuente y antiguo es la generación de energía por combustión directa. Sin embargo, el valor energético que se obtiene de este proceso no es competitivo comercialmente debido a que la biomasa presenta altos contenidos de humedad y baja densidad. En los últimos años se ha involucrado el concepto de biomasa moderna para describir la biomasa como una fuente sostenible de suministro, utilizada en tecnologías eficientes y amigables con el ambiente (Demirbas, 2010). Como consecuencia de la nueva visión del término biomasa se ha desarrollado otros procesos como la conversión bioquímica, extracción física y conversión termoquímica, que buscan incrementar el valor de la biomasa produciendo compuestos químicos, energía, biocombustibles, carbón activado, adhesivos, entre otros productos (Demirbas, 2010).

Las características y disponibilidad de la biomasa son dos condiciones importantes para iniciar la elección de un proceso que incremente el valor del material biomásico. Es por esto que el parámetro denominado ubicación geográfica es un factor influyente no sólo desde el punto de vista de disponibilidad, sino también de la composición química que desarrolla una planta al crecer en determinadas condiciones ambientales, en el caso de la biomasa botánica (Cetin *et al.*, 2011). El presente capítulo se centra en la composición estructural y propiedades de la biomasa obtenida como residuo de la poda de la vid y de la producción de pulpa de uva, con la finalidad de obtener datos que permitan analizar procesos que incrementen el valor de estos residuos. La composición estructural de la biomasa se ha determinado con base al contenido de extractivos, celulosa, hemicelulosa y lignina, mientras que sus propiedades se discuten en función del análisis último, próximo, termogravimétrico y poder calorífico. A continuación se presenta una revisión de la literatura sobre la composición estructural y las propiedades de la biomasa.

1.2.1 Composición estructural

La composición de la biomasa proveniente de las plantas es una mezcla compleja de materiales que pueden clasificarse en compuestos estructurales (celulosa, hemicelulosa y lignina) y sustancias de bajo peso molecular (materia orgánica y cenizas), como se muestra en la Figura 1.1. Por lo general, los compuestos principales de la biomasa botánica son celulosa, hemicelulosa, lignina, extractivos y cenizas, y dependiendo de la parte de la planta que se analice, estos compuestos se encuentran en mayor o menor cantidad. Por ejemplo, los tallos,

ramas y hojas, están constituidos primordialmente por material lignocelulósico (celulosa, hemicelulosa y lignina) mientras que las frutas, cereales y vegetales son una fuente de carbohidratos, almidón y azúcar (Basu, 2010). En los siguientes párrafos se describen los principales compuestos de la biomasa a excepción de la ceniza, la cual es tratada en el ítem 1.2.2.

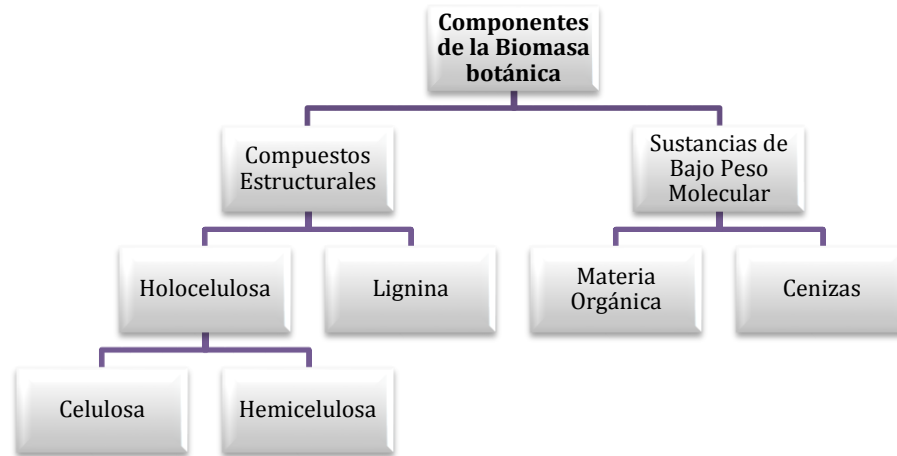


Figura 1.1 Componentes de la biomasa botánica (Adaptado de Demirbas, 2010).

▪ Celulosa

La celulosa es un polímero de cadena larga con alto grado de polimerización y elevado peso molecular, representado por la fórmula genérica $(C_6H_{10}O_5)_n$ (Demirbas, 2010). Este compuesto presenta una estructura cristalina constituida por miles de unidades de moléculas de glucosa, principalmente de d-glucosa, las cuales se encuentran unidas por enlaces glucosídicos β -(1,4) (Demirbas, 2010). Debido a este enlace, la celobiosa es considerada la unidad de repetición de la cadena de celulosa, como se muestra en la Figura 1.2.

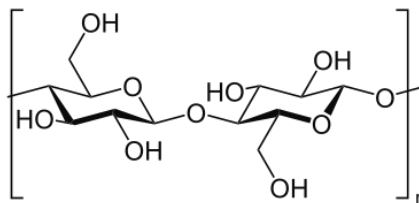


Figura 1.2 Estructura de la celulosa utilizando como unidad de repetición la celobiosa (Wikipedia, 2014a).

La celulosa se utiliza ampliamente en la industria como materia prima de diferentes procesos, el ejemplo más representativo es la producción de papel (Turley, 2008). Gracias a los tres grupos hidroxilos libres que tiene la celulosa, es posible obtener derivados con propiedades marcadamente diferentes, dependiendo del tratamiento químico que se utilice. Los derivados de la celulosa pueden clasificarse principalmente en ésteres y éteres de celulosa

(Linstromberg, 1979). Un éster de celulosa industrialmente importante es el acetato de celulosa, el cual es utilizado en una amplia gama de productos, incluyendo filtros de cigarrillos, películas, materiales de recubrimiento y membranas de micro y ultra-micro filtración. De otro lado, los éteres de celulosa son una familia amplia de derivados de la celulosa de uso común en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética, como detergentes, recubrimientos y adhesivos (Turley, 2008).

▪ Hemicelulosa

La hemicelulosa tiene una estructura de cadena ramificada, con bajo grado de polimerización y está constituida por diferente número de monosacáridos de pentosas (C_5) y hexosas (C_6). La mayoría de estos azúcares son: d-xilosa, d-glucosa, d-galactosa, l-arabinosa, d-ácido glucurónico y d-manosa (Basu, 2010; Demirbas, 2010). Aunque la estructura y composición de la hemicelulosa varía significativamente dependiendo de la biomasa, comúnmente es representada con la fórmula genérica $(C_5H_8O_4)_n$ (Basu, 2010). En la Figura 1.3 se presenta una estructura que puede tomar la hemicelulosa, constituida por xilosa, manosa, glucosa y galactosa. Debido a su estructura amorfa, este compuesto es soluble en soluciones débiles alcalinas, y parcialmente soluble en agua. Además, en comparación con la celulosa, la hemicelulosa es más corta en longitud y puede ser hidrolizada en sus constituyentes monoméricos utilizando ácidos o bases diluidas (Basu 2010; Demirbas, 2010).

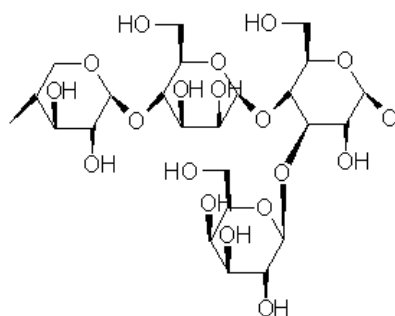


Figura 1.3 Hemicelulosa conformada por Xilosa - $\beta(1-4)$, Manosa - $\beta(1-4)$, Glucosa - $\alpha(1-3)$, Galactosa (Wikipedia, 2014b).

La hemicelulosa es utilizada como materia prima de diferentes productos. Por ejemplo, en la industria química se produce furfural por hidrólisis ácida de pentosas contenidas en la hemicelulosa de residuos agrícolas (bagazo de caña de azúcar, mazorcas de maíz y salvados de cereales) (Turley, 2008). El furfural es un producto usado para disolver resinas y ceras en la refinación petroquímica y como materia prima de una serie de sustancias aromáticas, conservantes, desinfectantes y herbicidas. Otro proceso donde se utiliza la hemicelulosa es en la fermentación de azúcares para la producir etanol y otros alcoholes (butanol, arabitol, glicol y xilitol), ácidos orgánicos (ácido acético), acetona y gases (metanol e hidrógeno) (Turley, 2008).

▪ Lignina

La lignina es uno de los compuestos orgánicos más abundantes de la tierra después de la celulosa y la quitina. La estructura y composición de este compuesto no es tan clara como la de otros polímeros naturales (celulosa y proteínas), ya que varía dependiendo de su origen y método de aislamiento o extracción (Chávez-Sifontes y Domine, 2013). En la Figura 1.4 se presenta una de las estructuras químicas propuesta para la lignina, donde se puede observar su complejidad. La lignina es un copolímero altamente ramificado que consiste en una red tridimensional de varios tipos de estructuras de fenilpropano monomérico (monolignoles), principalmente: Alcohol *p*-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico (Gellerstedt y Henriksson, 2008). A pesar de las diferentes composiciones que puede tener este compuesto, la fórmula genérica comúnmente utilizada es $C_{20}H_{19}O_{14}N_2$ (Basu, 2010; Demirbas, 2010). La lignina es relativamente hidrofóbica, de naturaleza aromática y altamente insoluble, incluso en ácido sulfúrico.

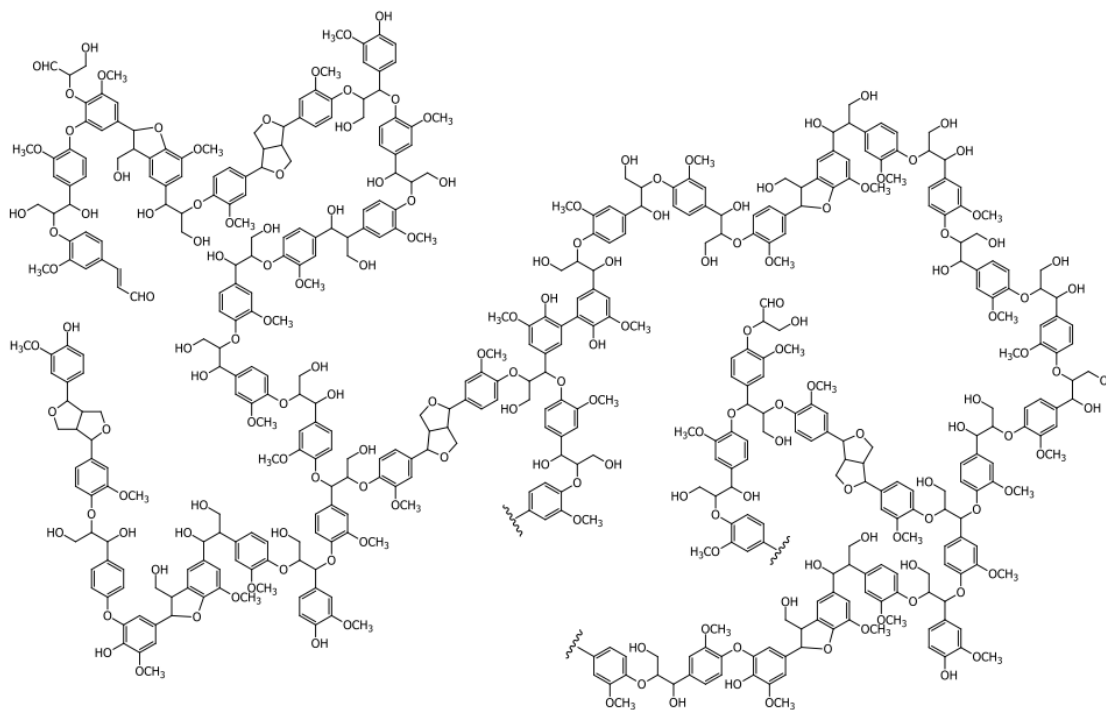


Figura 1.4 Modelo estructural de la lignina de madera (Chávez-Sifontes y Domine, 2013).

La lignina es utilizada ampliamente como materia prima de diferentes industrias. Un ejemplo significativo de esto es la lignina sulfonada la cual es un subproducto importante en la fabricación de pasta de celulosa para la producción de papel (Chávez-Sifontes y Domine, 2013). La lignina sulfonada se utiliza principalmente como estabilizador de lodos y emulsiones, dispersante de diferentes materiales (pinturas, arcillas, porcelana, colorantes y detergentes), aglutinante y relleno en la peletización de pienso para animales. Por otra parte, la lignina no sulfonada es utilizada para producir vainillina sintética que es el compuesto primario de la

vaina de la vainilla. Este producto es ampliamente utilizado en la industria alimentaria y farmacéutica como saborizante (Turley, 2008).

▪ Extractivos

Los extractivos están conformados por una mezcla de compuestos orgánicos de naturaleza hidrofílica y lipofílica que pueden ser extraídos de la matriz biomásica por medio de solventes polares (agua, etanol, acetona, diclorometano) y no polares (éter de petróleo, éter y benceno). En los extractivos obtenidos con solventes no polares (extractivos lipofílicos) se pueden encontrar compuestos alifáticos (grasas y ceras), terpenoides, esteroides y algunos compuestos fenólicos. Los extractivos de naturaleza hidrofílica, en algunos casos, están constituidos por polisacáridos, pequeñas cantidades de azúcares de bajo peso molecular, inositol, proteínas, sales, compuestos fenólicos (como taninos y glucósidos), entre otras sustancias (Theander, 1982).

El contenido de extractivos de la biomasa es un parámetro importante en el proceso de obtención de energía como la combustión, debido a que afecta directamente el poder calorífico. La biomasa con altos contenidos de extractivos es deseable como combustible, porque presenta un poder calorífico superior mayor que la biomasa con bajos contenidos de ellos (Demirbas, 2010).

Para el caso específico de los residuos obtenidos en procesos de transformación de la uva, la composición estructural anteriormente mencionada para la biomasa en general se presenta en la Tabla 1.1. En la tabla se aprecia que todos los residuos están constituidos principalmente por compuestos estructurales, dado los altos porcentajes de holocelulosa (celulosa+hemicelulosa) y lignina. Es de destacar que los sarmientos presentan el mayor contenido de holocelulosa y hemicelulosa, y las semillas el mayor porcentaje de lignina. En cuanto a los compuestos de bajo peso molecular, se observa que las semillas y escobajos tienen un contenido superior de lípidos y cenizas, respectivamente, al igual que los mayores contenidos de proteína.

Tabla 1.1 Composición estructural de diferentes partes de la uva. (Jiménez *et al.*, 2006^a; Mendes *et al.*, 2013^b; Spigno *et al.*, 2013^c; Santos *et al.*, 2011^d; Yedro *et al.*, 2014^e).

Residuo	% CZ	% PRT	% LP	% CEL	% HLC	% HMC	% LGN
Sarmiento	3,19 ^a	-	-	20,86 ^a	66,44 ^a	45,58 ^a	20,33 ^a
Escobajo	7,80 ^c	7,90 ^c	1,40 ^c	22,10 ^c	27,3 ^c	5,20 ^c	21,6 ^c
Hollejo	0,86 ^d	0,85 ^d	0,31 ^d	20,80 ^b	46,5 ^b	12,50 ^b	0,00 ^b
Semilla	1,48 ^d	6,87 ^d	10,84 ^d	-	36,8 ^e	-	43,8 ^e

Los resultados se presentan en base seca. Algunos datos de CEL y HMC se han calculado teniendo en cuenta que $\%HLC = \%CEL + \%HMC$. CZ: cenizas, PRT: Proteína, LP: Lípidos, CEL: Celulosa, HLC: Holocelulosa, HMC: Hemicelulosa, LGN: Lignina.

1.2.2 Propiedades de la biomasa

El diseño de un sistema térmico para la obtención de energía a partir de biomasa requiere del conocimiento de propiedades físicas como la densidad y porosidad, y propiedades termodinámicas como la conductividad térmica, calor específico y calor de formación. Otras propiedades que se deben conocer de la biomasa que va a ser utilizada como combustible es la composición y el contenido de energía. Estas propiedades pueden conocerse por medio del análisis último, análisis próximo y análisis térmico, los cuales se explican a continuación.

▪ Análisis último

El análisis último o también denominado elemental, es una técnica de laboratorio que permite determinar el contenido de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), azufre (S) y en algunas oportunidades cloro (Cl), presente en la biomasa. El porcentaje de oxígeno (O) puede ser calculado por diferencia, teniendo en cuenta que es posible expresar la biomasa como la suma de compuestos orgánicos (C, H, O, N, S), humedad (HM) y cenizas (CZ), como se muestra en la ecuación (1. 1) (Basu, 2010). El análisis último también es reportado frecuentemente en una base libre de cenizas y humedad, donde la sumatoria de los compuestos orgánicos debe ser 100%.

$$C + H + O + N + S + CZ + HM = 100\% \quad (1.1)$$

La cuantificación del porcentaje de N, S y Cl en la biomasa es importante debido a que proporciona información sobre los posibles contaminantes ambientales que se pueden generar (NO_x , SO_x , ácido clorhídrico) en un proceso de combustión (Vargas-Moreno *et al.*, 2012). Por otra parte, las concentraciones de C, H y O permiten determinar el poder calorífico de la biomasa mediante regresiones (Basu 2010; Vargas-Moreno *et al.*, 2012). El análisis último también es utilizado para clasificar los combustibles por medio de un gráfico conocido como diagrama de Van Krevelen, el cual relaciona el índice de hidrógeno (H/C) con el índice de oxígeno (O/C). En la Figura 1.5 se muestra un diagrama de Van Krevelen que compara las relaciones atómicas H/C y O/C de diferentes materiales. Los datos ubicados cerca del origen del gráfico, tienen mayor poder calorífico que aquellos que estén alejados, debido a que presentan mayor contenido de C y menor de H y O (Senneca, 2007; Vargas-Moreno *et al.*, 2012). Esta es la razón por la cual la biomasa se encuentra más alejada del origen comparada con el carbón.

En la literatura (Gañan *et al.*, 2006; Fiori *et al.*, 2012; Spinelli *et al.*, 2012 y Toscano *et al.*, 2013) se encuentran reportes sobre el análisis último de diferentes partes de la uva, especialmente de las semillas y hollejos que son generadas como residuo en la producción de vino en Europa. Con la finalidad de analizar comparativamente los residuos de la uva, se ha construido la Tabla 1.2 con el análisis último, próximo y poder calorífico de diferentes partes de la vid. En la tabla se observa que las semillas son el residuo con el mayor contenido de C y menor contenido de

O, indicando que este residuo puede ser el que entregue más energía en procesos de combustión. Sin embargo, el alto contenido de N respecto a las otras partes, muestra que en una combustión podría generar mayor cantidad de gases tipo NO_x. La información del análisis último de los sarmientos, muestran un comportamiento contrario al de las semillas debido al mayor contenido de O (43,8 %) y menor porcentaje de C (48,6 %) respecto a las otras partes. Es por ello que se espera que el aporte energético, al igual que el impacto ambiental de los sarmientos sea menor que el de los otros residuos.

▪ Análisis próximo

El análisis próximo es empleado para determinar la composición de la biomasa en términos de humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo. Este análisis es más sencillo y económico en comparación con el último debido a que no requiere equipos muy especializados. En los siguientes párrafos se presenta la descripción cada una de las partes del análisis próximo.

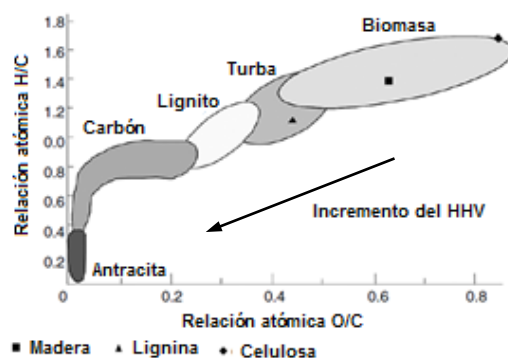


Figura 1.5 Clasificación de combustibles sólidos por sus relaciones atómicas hidrógeno/carbono y oxígeno/carbono (Basu, 2010).

Tabla 1.2 Análisis último y próximo de los residuos de uva (Gañan *et al.*, 2006; Fiori *et al.*, 2012; Spinelli *et al.*, 2012 y Toscano *et al.*, 2013).

Parte	% C ^a	% H ^a	% N ^a	% S ^a	% O ^a	% MV ^b	% CZ ^b	% CF ^b	HHV MJ/kg
Sarmientos	48,6	6,8	0,8	0,0	43,8	79,5	4,1	16,4	18,7
Escobajos	51,5	6,2	2,1	0,1	40,1	60,7	11,9	27,4	18,0
Hollejos	55,7	6,8	2,3	0,1	35,0	68,3	6,8	24,9	19,7
Semillas	59,2	7,4	2,6	0,1	30,6	70,5	7,5	22,0	22,7

MV: Materia volátil, CZ: Cenizas, CF: Carbono fijo, HHV: Poder calorífico superior. ^a Porcentaje en peso en base seca libre de cenizas, estos resultados se adaptaron de la literatura; ^b Base seca.

Humedad

La humedad es el contenido en porcentaje en peso de agua presente en un material. En la biomasa, la humedad puede encontrarse en dos formas: Libre o externa y ligada o en equilibrio. Se denomina humedad libre al agua que está entre las paredes celulares de la biomasa y se hace referencia a la humedad ligada al agua presente en el interior de las células. La humedad libre se encuentra en mayor proporción que la ligada y es el agua que se extrae con mayor facilidad en procesos de secado (Geankoplis, 1998).

Los resultados de los análisis de caracterización generalmente se reportan con base en la humedad, empleando algunas de estas cuatro bases: Como se recibió, secado al aire, libre de humedad y libre de humedad y cenizas. Cuando los resultados del análisis último y próximo se expresan en la base como se recibió, la sumatoria de los componentes debe sumar 100% como se muestra en la ecuación (1.2) y (1.3), respectivamente. En la Figura 1.6 se presenta los componentes que incluye el análisis último y próximo, dependiendo de la base de expresión. Se debe tener en cuenta que la sumatoria de los componentes incluidos en cada base, debe sumar 100% (Basu, 2010).

$$C + H + O + N + S + CZ + HM = 100\% \tag{1.2}$$

$$MV + CF + HM + CZ = 100\% \tag{1.3}$$

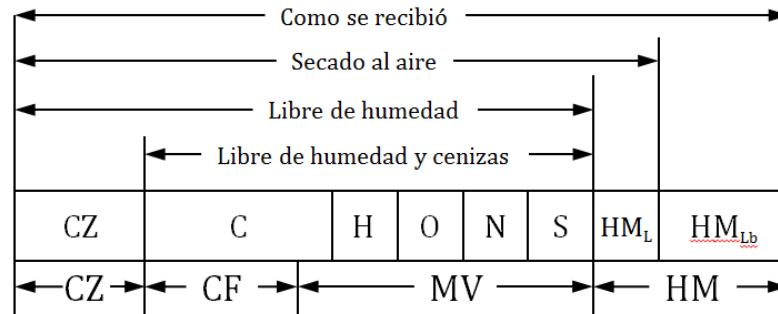


Figura 1.6 Bases para expresar los análisis de la biomasa. CZ: Cenizas, CF: Carbono fijo, MV: Materia volátil, HM: Humedad, HM_L: Humedad ligada, HM_{Lb}: Humedad libre (Adaptado de Basu, 2010).

Materia Volátil

La materia volátil es el vapor condensable y no condensable (exceptuando la humedad) que se libera cuando la biomasa es calentada a alta temperatura en ausencia de aire. El material volátil está formado por una parte combustible: C_xH_y gaseoso, CO y H₂, y una fracción no combustible: CO₂, SO₂, NO_x, H₂O y SO₃. Un alto contenido de materia volátil indica que la ignición de la

biomasa puede ser iniciada a temperatura relativamente baja, lo que implica alta reactividad en la combustión (García *et al.*, 2013). El porcentaje de materia volátil depende de la velocidad y temperatura de calentamiento a la que se somete la biomasa y por este motivo, el análisis debe ser realizado en un ambiente controlado a temperatura y velocidad de calentamiento estándar (Basu, 2010).

Cenizas

Las cenizas son el residuo inorgánico sólido que queda después de la quema completa de la biomasa. Está compuesta principalmente por sílice, aluminio, hierro, calcio, y en pequeñas cantidades se puede encontrar magnesio, titanio, sodio y potasio. Las cenizas no representan estrictamente la materia mineral inorgánica original de combustible, debido a que algunos de sus componentes pueden sufrir oxidación durante la combustión. Aunque el contenido de cenizas en la biomasa es generalmente muy pequeño, puede influir significativamente en la selección del proceso al que van a ser destinadas, especialmente si contiene metales alcalinos como potasio o haluros como cloro (Demirbas, 2010). Las biomásas con altos contenidos de cenizas son poco deseadas como combustible, debido a que afectan negativamente el poder calorífico y ayudan a la formación de escoria en la combustión (Demirbas, 2010; Basu, 2010). Es importante tener en cuenta que las cenizas obtenidas en el análisis de la biomasa pueden provenir de una fuente diferente, ya que cuando es almacenada o recolectada, la biomasa normalmente raspa el suelo y es sometida a múltiples manejos durante los cuales recoge una cantidad considerable de tierra y otras impurezas (Basu, 2010).

Carbono fijo

El carbono fijo representa el carbono sólido de la biomasa que permanece en el residuo sólido poroso (char) obtenido después de la devolatilización realizada en un proceso de pirólisis. El contenido de carbono fijo se determina como la diferencia entre 100% y la suma de la materia volátil y las cenizas, en una base libre de humedad. En el análisis de gasificación, el carbono fijo es un parámetro importante ya que en la mayoría de los gasificadores la conversión del carbono fijo en gases determina la tasa de gasificación y su rendimiento. La relación materia volátil/carbono fijo (MV/CF) es comúnmente utilizada para determinar el grado de reactividad a la combustión de la biomasa. Cuanto más alto es este factor, el encendido de la biomasa es más fácil, mientras que valores bajos indican que la combustión es más prolongada (Basu, 2010; García *et al.*, 2013).

Para analizar el caso específico de los residuos de la transformación de la uva, se han consultado sus análisis próximos en la literatura (Gañan *et al.*, 2006; Fiori *et al.* 2012), los cuales se presenta en la Tabla 1.2. Aquí se observa que los sarmientos y semillas son los residuos con mayor contenido de materia volátil, mientras que los escobajos y hollejos presentan mayor porcentaje de carbono fijo. Por lo anterior, se espera que en procesos de combustión, los sarmientos y semillas sean los residuos con menor temperatura de ignición y

que los escobajos y hollejos tengan una etapa de residencia mayor en el proceso de combustión.

Poder calorífico

El poder calorífico o energía contenida es un factor importante para cualquier material que se utiliza como combustible, debido a que representa el calor liberado en la combustión bajo condiciones específicas. El poder calorífico puede ser reportado como superior (HHV) o inferior (LHV), dependiendo de la fase (líquida o vapor) en la que se encuentre el agua que se forma por oxidación, al completarse la combustión. El HHV se mide como producto del agua condensada, mientras que el LHV mide el calor liberado con el agua en fase de vapor. Debido a que el LHV considera el calor de vaporización del agua, el calor liberado es menor que el reportado por el HHV (Jenkins *et al.*, 2011).

El contenido de calor está relacionado con el estado de oxidación del combustible biomásico. Por cada gramo de oxígeno consumido en la combustión completa, se liberan 14033 J (Shafizadeh, 1981). La concentración de carbono y cenizas también se puede correlacionar con el poder calorífico. Un incremento del 1% en el carbono eleva el poder calorífico en aproximadamente 0,39 MJ/kg, mientras que este mismo incremento en las cenizas, causa una disminución de 0,2 MJ/kg, aproximadamente (Jenkins, 1989). Aunque las cenizas no contribuyen sustancialmente en la cantidad de calor liberado por la combustión, algunos de sus elementos puede ser catalíticos para la descomposición térmica (Jenkins *et al.*, 2011). El contenido de extractivos de la biomasa es un parámetro que también afecta directamente el poder calorífico. Las biomásas libres de extractivos muestran poder calorífico menor que aquellas que no lo son (Demirbas, 2010). De otro lado, debido al alto grado de oxidación de la celulosa su poder calorífico es menor (17,3 MJ/kg) que el de la lignina (26,7 MJ/kg) (Jenkins *et al.*, 2011). El análisis anterior se ve reflejado en la información de la Tabla 1.1 y 1.2, donde se observa que las semillas son el residuo con mayor poder calorífico y concentración de lignina.

Vargas-Moreno *et al.* (2012) presentan una revisión de diferentes modelos matemáticos que han sido desarrollados con la finalidad de estimar el HHV o LHV de la biomasa a partir de análisis elemental, análisis próximo, análisis próximo y elemental, análisis estructural, análisis de propiedades físicas, análisis químico y otros. En la Tabla 1.3 se presentan algunas de estas correlaciones para el HHV.

Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TG) es una prueba que mide el cambio de masa de una muestra en función de la temperatura y del tiempo, si se trata de termogravimetría dinámica, o solamente del tiempo, cuando el análisis se realiza en condiciones isotérmicas (Hatakeyama y Hatakeyama, 2004). En la termogravimetría dinámica o también llamada no isotérmica, la muestra es calentada hasta una temperatura definida, utilizando una velocidad de calentamiento controlada. Este tipo de prueba es utilizada generalmente para conocer el

comportamiento de una muestra en un rango de temperatura, mientras que la termogravimetría isotérmica es frecuentemente utilizada en estudios cinéticos (Brown, 2004). Los análisis TG se realizan en un equipo denominado termobalanza que consta de una

Tabla 1.3 Modelos matemáticos para la estimación de HHV y LHV (Vargas-Moreno *et al.*, 2012).

Análisis base	Correlación (HHV, MJ/kg)	
Último	$HHV = -3,393 + 0,507(C) - 0,341(H) + 0,067(N)$	(1.4)
Próximo	$HHV = 0,3543(FC) + 0,1708(MV)$	(1.5)
Último y próximo	$HHV = -0,465 - 0,0342(CZ) - 0,019(MV) + 0,0483(C) - 0,388(H) + 0,124(N)$	(1.6)
Composición estructural	$HHV = 0,17389(CEL) + 0,26629(LGN) + 0,32187(EXT)$	(1.7)
Propiedades físicas	$HHV = 29,696 + 0,732(\mu) - 0,0183(\mu)^2 + 1,58 \times 10^{-4}(\mu)^2$	(1.8)
Composición Química	$HHV = 49,43 - (0,042(SV) + 0,015(IV))$	(1.9)

CEL: Celulosa, LGN: Lignina, EXT: Extractivos, μ : Viscosidad, SV: Valor de saponificación (mg KOH/g aceite), IV: Índice de yodo (g yodo/100 g aceite).

microbalanza electrónica acoplada a un horno con control de temperatura y a un ordenador que registra los datos de masa, tiempo y temperatura a lo largo de la prueba (Brown, 2004). Normalmente, en las termobalanzas es posible inyectar gases a la muestra para que el ensayo se realice en un medio inerte, oxidante, reductor o corrosivo, lo cual permite analizar el comportamiento de las muestras en procesos como combustión, pirólisis y gasificación. Con los resultados del análisis TG se puede construir una curva de termogravimetría diferencial (DTG), derivando la masa respecto a la temperatura o el tiempo. Esta curva indica la velocidad de cambio de masa de la muestra de forma continua y es utilizada para obtener información cualitativa y cuantitativa de la composición de la muestra. Un análisis cualitativo de la curva permite detectar el comportamiento típico del material y distinguir entre dos o más reacciones ocultas, mientras que en un análisis cuantitativo se determina la temperatura a la que se produce la máxima pérdida de masa (Marcilla *et al.*, 2013). En la Figura 1.7 se presenta un esquema de las curvas TG y DTG, donde la temperatura de degradación térmica (T_d), la temperatura pico de degradación térmica (T_{dp}) y la masa residual de la muestra (m_T), son indicadas con flechas. La T_d hace referencia a la temperatura a la cual una sustancia se descompone químicamente. Cuando se observan dos pasos de descomposición, esta temperatura es numerada de menor a mayor (T_{d1} , T_{d2}), como muestra el esquema. La m_T es la masa de la muestra que queda al finalizar el análisis mientras que la T_{dp} indica la temperatura a la cual se pierde la masa de la muestra a mayor velocidad (Hatakeyama y Hatakeyama, 2004).

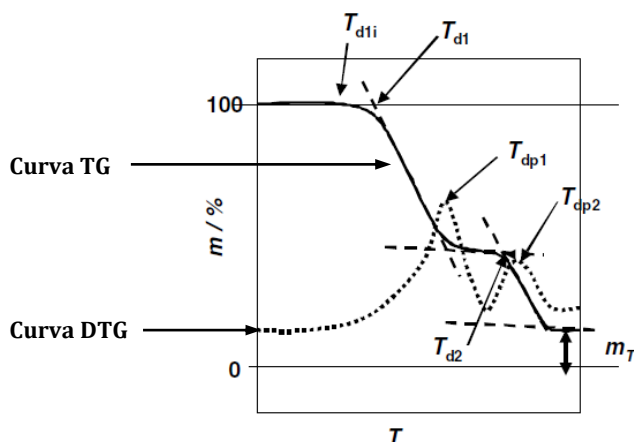


Figura 1.7 Esquema de curvas TG y DTG (Hatakeyama y Hatakeyama, 2004).

Las curvas TG pueden presentar diferentes comportamientos que dependen de la composición de la muestra. En la literatura (Brown, 2004) se encuentra una clasificación de los principales tipos de curvas TG, como se observa en la Figura 1.8. La posible interpretación de estos gráficos se presenta a continuación:

Curvas tipo I: La muestra no presenta descomposición, no se observa pérdida de compuestos volátiles en todo el rango de temperatura. Sin embargo, es necesario realizar otro tipo de técnicas para obtener información de si se han producido transiciones de fase sólida, fusión, polimerización u otras reacciones que involucran compuestos volátiles. Si estas posibilidades se eliminan, la muestra es estable en este intervalo de temperatura.

Curvas tipo II: El rápido descenso inicial de masa es característico de procesos de desorción o secado. Este comportamiento también se puede observar cuando se trabaja a presiones reducidas.

Curvas tipo III: La descomposición de la muestra se produce en una sola etapa. La curva se puede utilizar para definir los límites de estabilidad del reactante, determinar la estequiometría de la reacción y para investigar la cinética de la reacción.

Curvas tipo IV: Indican varias etapas de descomposición con intermedios relativamente estables. Esta curva permite conocer los límites de temperatura donde los reactantes y compuestos intermedios son estables, al igual que la estequiometría de reacción.

Curvas tipo V: También representan la descomposición de la muestra en diferentes etapas, pero en este ejemplo no se observa formación de intermediarios estables. Sin embargo, se puede obtener la estequiometría de la reacción global. En el análisis de este tipo de curvas, es importante comprobar el efecto de la velocidad de calentamiento debido a que a velocidades

más bajas de calentamiento, las curvas tienden a parecerse a las de tipo IV, mientras que altas velocidades de calentamiento, tanto las de tipo IV y V pueden parecerse a las de tipo III.

Curvas tipo VI: Este aumento en la masa se explica como el resultado de la reacción de la muestra con la atmósfera circundante.

Curvas tipo VII: Este tipo de curvas no se encuentran a menudo. El comportamiento indica que una reacción de oxidación se descompone nuevamente a temperaturas más altas (por ejemplo: $2Ag + O_2 \rightarrow Ag_2O \rightarrow 2Ag + O_2$).

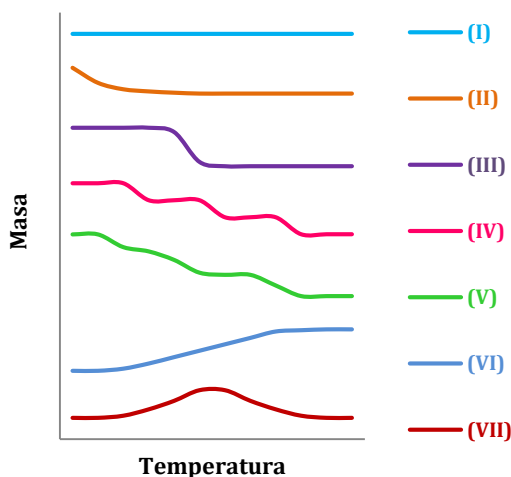


Figura 1.8 Principales comportamientos de las curvas TG (Adaptado de Brown, 2004).

En la literatura comúnmente se encuentra información sobre análisis termogravimétricos en procesos de pirólisis (Gai *et al.*, 2013; Fiori *et al.*, 2012; Anca-Couce *et al.*, 2014; White *et al.*, 2011; Deiana *et al.*, 2009), las publicaciones sobre termogravimetría en condiciones de combustión son más limitadas (Kok y Özgür, 2013; Valente *et al.*, 2015). La Figura 1.9 muestra las curvas TG-DTG obtenidas por Valente *et al.* (2015) a partir de residuos del proceso de elaboración de vino, en un proceso de combustión. En la figura se puede observar que las curvas TG de todas las muestras tienen un comportamiento similar a la curva (V) de la Figura 1.8, lo cual indica que la descomposición térmica se lleva a cabo en diferentes etapas sin formación de intermediarios estables. La variación en la tendencia que sigue cada una de las curvas está relacionada principalmente con la concentración de HM, MV y CF de cada una de las muestras. Lo anterior también puede observarse en las curvas DTG, donde todas las muestras tienen tres picos principales que corresponden al secado, liberación de la MV y degradación del CF de las muestras (primero, segundo y tercer pico, respectivamente). En las curvas DTG se observa que los escobajos presentan una velocidad de degradación térmica mayor y a menor temperatura que los hollejos y semillas. Este comportamiento indica que en

procesos de combustión, este residuo presentará un tiempo de residencia en caldera menor a los hollejos y semillas.

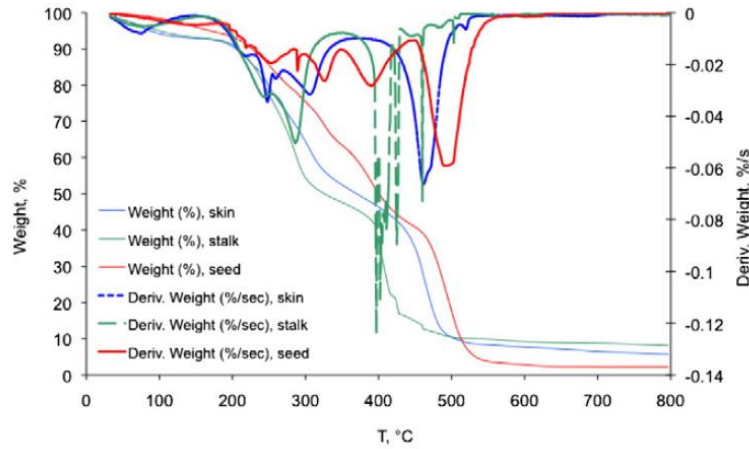


Figura 1.9 Curvas TG (weight, %) y DTG (deriv. Weight, %/s) de diferentes partes de los residuos de uva (skin: Hollejo, seed: Semilla, stalk: Escobajo), velocidad de calentamiento: 5°C/min bajo aire (Valente *et al.*, 2015).

1.3 Experimentos de la caracterización de los residuos

Los residuos provenientes de las labores de poda de la vid (sarmientos) y producción de pulpa de uva isabella, *Vitis labrusca* (escobajos, hollejos y semillas), se caracterizan según la composición química, análisis próximo, último y termogravimétrico. A continuación se presenta la metodología desarrollada.

1.3.1 Obtención de los residuos

Los escobajos (Es), hollejos (Ho) y semillas (Sm) se obtienen en una pequeña empresa productora de pulpa de uva, localizada en el municipio de Buga, en el centro del Valle del Cauca. El proceso de elaboración de las pulpas comprende básicamente las etapas que se muestra en la Figura 1.10. El tiempo transcurrido entre la generación de los residuos y su almacenamiento (-20 °C) es menor a 8 horas, con la finalidad de minimizar los cambios bioquímicos que se pueden presentar.

Los sarmientos (Sr) se obtienen de las labores de poda de un cultivo de vid, con enrejado horizontal, localizado en el municipio de Guacarí. La poda se realiza a tres plantas elegidas al azar de la misma edad (13 años) y ciclo vegetativo.

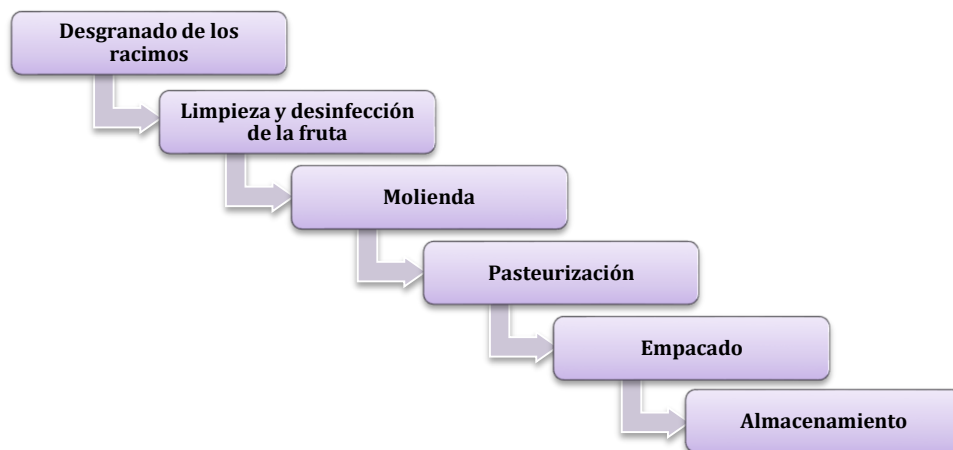


Figura 1.10 Etapas básicas de producción de pulpa de uva.

1.3.2 Preparación de los residuos

La preparación de los residuos para la determinación de celulosa (CEL), hemicelulosa (HMC) y lignina (LGN) se realiza siguiendo la norma NREL/TP-510-42620. Los residuos almacenados a -20 °C se dejan descongelar a temperatura ambiente por 8 horas. Las Sm y Ho se separan manualmente y al igual que los Sr y Es, se secan en un horno a 45 °C, hasta alcanzar peso constante. Después del secado, los residuos se muelen en un molino de impacto (Retsch SR200), hasta alcanzar un tamaño de partícula menor o igual a 1 mm. Las muestras se almacenan en bolsas de polietileno con cierre hermético a temperatura ambiente

La preparación de los residuos para el análisis próximo, último y termogravimétrico, siguieron la misma metodología anteriormente descrita, realizando el secado a 70 °C. Adicionalmente, las muestras se cribaron utilizando tamices ASTM N° 18, 40 y 60. Los análisis se realizaron utilizando tamaño de partícula pasante malla 60.

1.3.3 Composición química de los residuos

La composición química se determina cuantificando los compuestos extractivos (EXT), LGN, CEL, HMC y compuestos inorgánicos (cenizas) de los residuos. Todas las pruebas se realizan por triplicado en el Laboratorio de Aprovechamiento de Residuos y el Instituto de Biotecnología y Agroindustria de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales. A continuación se presenta una descripción de cada uno de los análisis, junto con la Tabla 1.4 que resume las ecuaciones empleadas en la determinación de la composición química de los residuos.

- **Determinación de materia seca**

La determinación de los sólidos totales de los residuos se realiza siguiendo la norma ASTM E1756-01. En crisoles de porcelana se pesa 1 g de muestra y se seca a 105 °C en un horno de convección natural hasta alcanzar peso constante. El porcentaje de materia seca (MS) se calculó con la ecuación (1.10) de la Tabla 1.4.

- **Determinación de cenizas**

La determinación de cenizas (CZ) se realiza siguiendo la metodología de la norma ASTM E1755-01. En un crisol de porcelana se pesa 1 g del residuo y se somete a calentamiento en una mufla (Terrigeno, D8), siguiendo la metodología de rampas de temperatura. La ecuación para determinar el contenido de cenizas en los residuos se presenta en la ecuación (1.11) de la Tabla 1.4.

- **Determinación de compuestos extractivos**

Antes de determinar los porcentajes de CEL, HMC y LGN, los residuos se someten a dos extracciones soxhlet utilizando agua y etanol como solvente. Con papel filtro se preparan cartuchos con 8 – 10 g del residuo aproximadamente. Los cartuchos se ubican en el equipo soxhlet y se realiza la extracción durante 24 horas, utilizando agua como solvente. Los cartuchos se secan a 45 °C y se someten a una segunda extracción durante 24 horas, utilizando etanol como solvente y secando nuevamente a 45 °C. El material obtenido después del secado se denomina residuo libre de extractivos. En la Tabla 1.4 se presentan la ecuaciones (1.12), (1.13) y (1.14), empleadas para calcular el porcentaje de los extractivos en agua (EXT_{agua}), extractivos en etanol (EXT_{etanol}) y extractivos totales (EXT), respectivamente. En la Figura 1.11 se muestra el montaje utilizado para la determinación de compuestos extractivos.



Figura 1.11 Determinación de compuestos extractivos.

▪ Determinación de lignina ácido insoluble

La determinación de lignina ácido insoluble (*LGN*) o lignina de Klason se desarrolla siguiendo la norma NREL/TP-510-42618. En un erlenmeyer de 250 ml se adiciona 300 mg del residuo libre de extractivos y 3 ml de ácido sulfúrico al 72%. El recipiente se ubica en un baño maría a 30 °C, durante 1 hora, mezclando cada 5 minutos con una varilla de agitación. Transcurrido el tiempo, se adiciona 84 ml de agua destilada al erlenmeyer y se calienta a 121 °C por 1 hora en un autoclave. El producto obtenido se filtra al vacío en crisoles gooch de vidrio y se seca a 105 °C, con la finalidad de retirar el agua. Posteriormente, se determina el contenido de cenizas, y con los datos obtenidos se calcula el porcentaje de lignina ácido insoluble empleando la ecuación 1.15 de la Tabla 1.4. En la Figura 1.12 se presenta imágenes de la *LGN* obtenida después del tratamiento térmico.

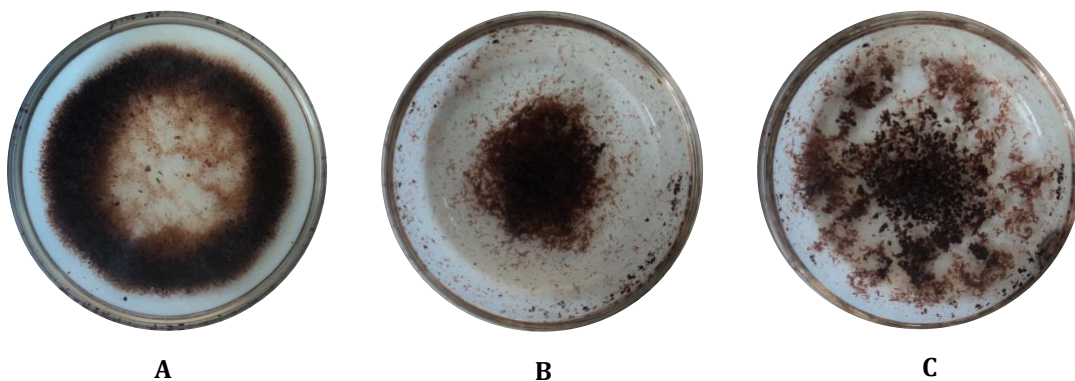


Figura 1.12 Lignina obtenida después del proceso térmico. A: Sarmientos, B: Hollejos, C: Semillas

▪ Determinación de holocelulosa

La holocelulosa está constituida por la celulosa y hemicelulosa presente en la biomasa, su determinación se realiza debido a que la hemicelulosa se calcula por diferencia entre la holocelulosa y la celulosa. La determinación de la holocelulosa se realiza siguiendo la metodología de la norma ASTM D1104, la cual consiste en pesar $2,0 \pm 0,5$ g del residuo libre de extractivos en un erlenmeyer de 250 ml y adicionar 80 ml de agua destilada a 70 °C, 0,5 ml de ácido acético grado reactivo y 1 g de clorito de sodio. Un erlenmeyer de 25 ml se introduce en forma invertida en el cuello del erlenmeyer de reacción, para que los gases que se producen sean recirculados, disminuyendo su velocidad de salida al ambiente. Los recipientes se ubican en un baño maría a 70 °C por 6 horas, adicionando 0,5 ml de ácido acético y 1 g de clorito de sodio cada hora. Posteriormente, el erlenmeyer permanece en el baño maría a 70 °C por 24 horas. Finalizado el tiempo de reacción, la muestra se deja enfriar, se filtra al vacío en un crisol gooch de vidrio y se seca a 105 °C hasta peso constante. El cálculo del contenido de holocelulosa se realiza con la ecuación 1.16 de la Tabla 1.4. La Figura 1.13 muestra la holocelulosa que se obtiene en los crisoles, después de la filtración al vacío.



Figura 1.13 Holocelulosa obtenida después de la filtración al vacío. A: Sarmientos, B: Semillas

▪ **Determinación de α -celulosa y hemicelulosa**

La determinación de la celulosa se realiza por medio de la metodología de Han y Rowell (1997), la cual tiene en cuenta que la hemicelulosa es menos resistente a los ácidos o bases diluidos que la celulosa. Para el desarrollo de la metodología en un beaker de 250 ml se pesa $1,5 \pm 0,2$ g de HLC (obtenida como se menciona en el ítem anterior) y se adiciona 10 ml de NaOH al 17,5%. El recipiente se tapa con un vidrio reloj y se ubica en un baño a 20 °C. Cada 5 minutos se adicionan 5 ml de NaOH durante tres oportunidades y posteriormente, el beaker se deja reposar en el baño por 30 minutos. Transcurrido el tiempo, se adiciona 33 ml de agua destilada a 20 °C y se deja el beaker nuevamente en reposo por 1 hora. El producto obtenido se centrifuga a 8000 rpm y se filtra al vacío en un crisol gooch de vidrio, utilizando NaOH al 8,3% a 20 °C para facilitar la filtración y posteriormente agua destilada para neutralizar el pH. El vacío se suspende del sistema de filtración y se adiciona al crisol 10 ml de ácido acético al 10%. Después de tres minutos se continúa con la filtración al vacío y se realizan lavados con agua destilada para neutralizar el pH del producto. El crisol se seca a 105 °C y con la ecuación 1.17 y 1.18 de la Tabla 1.4 se calcula el porcentaje de CEL y HMC, respectivamente.

Tabla 1.4 Ecuaciones empleadas en la determinación de la composición química de los residuos.

ECUACIÓN	Nº	Referencia
$\%MS = \frac{P_{R\ seco}}{P_R} * 100$	(1.10)	Sluiter <i>et al.</i> , 2008
$\%CZ = \frac{P_{CZ}}{P_R * \%MS} * 100$	(1.11)	Sluiter <i>et al.</i> , 2005a
$\%EXT_{agua} = \frac{P_R - P_{R\ agua}}{P_R * \%MS} * 100$	(1.12)	Sluiter <i>et al.</i> , 2005b
$\%EXT_{etanol} = \frac{P_{R\ agua} - P_{R\ etanol}}{P_R * \%MS} * 100$	(1.13)	Sluiter <i>et al.</i> , 2005b
$\%EXT = \%EXT_{agua} + \%EXT_{etanol}$	(1.14)	Sluiter <i>et al.</i> , 2005b
$\%LGN = \left(\frac{P_{LGN}}{P_{R\ l.Ext} * \%MS} \right) * (100 - \%EXT) * 100$	(1.15)	Sluiter <i>et al.</i> , 2012; Sluiter <i>et al.</i> , 2005b
$\%HLC = \frac{P_{HLC}}{P_{R\ l.Ext} * \%MS} * (100 - \%EXT) * 100$	(1.16)	Han y Rowell, 1997; Sluiter <i>et al.</i> , 2005b
$\%CEL = \frac{P_{CEL}}{P_{HLC}} * \%HLC$	(1.17)	Han y Rowell, 1997
$\%HMC = \%HLC - \%CEL$	(1.18)	Han y Rowell, 1997

MS: Materia seca, CZ: Cenizas, EXT_{agua} : Extractivos en agua, $\%EXT_{etanol}$: Extractivos en etanol, EXT: Extractivos totales, LGN: Lignina, HLC: Holocelulosa, CEL: Celulosa, HMC: Hemicelulosa, P_R : Peso del residuo, $P_{R\ seco}$: Peso del residuo seco, $P_{R\ agua}$: Peso del residuo libre de extractivos solubles en agua, $P_{R\ etanol}$: Peso del residuo libre de extractivos solubles en etanol, $P_{R\ l.Ext}$: Peso del residuo libre de extractivos totales, P_{CZ} : Peso de las cenizas, P_{LGN} : Peso de la lignina, P_{HLC} : Peso de la holocelulosa, P_{CEL} : Peso de la celulosa.

1.3.4 Experimentos de las propiedades de los residuos

Las propiedades de la biomasa se determinan en el Laboratorio de Combustión Combustible de la Universidad del Valle, por medio del análisis próximo, último, termogravimétrico y poder calorífico. En los siguientes ítems se presenta la metodología que se realiza en cada una de las pruebas.

▪ Análisis próximo

A través del análisis próximo se determina el porcentaje de humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo de los residuos, según la norma ASTM D5142-09. Los análisis se realizan utilizando aproximadamente 1 g de muestra en un analizador termogravimétrico marca Leco,

TGA-601 (ver Figura 1.14), el cual consiste de una balanza electrónica y una cavidad de calefacción, con carrusel giratorio donde se ubican los crisoles cerámicos. En la determinación de humedad y cenizas, el funcionamiento del equipo consiste básicamente en iterar el peso de las muestras ubicadas en los crisoles hasta que el peso esté constante, mientras que en el análisis de materia volátil, el cambio de peso de la muestra se registra durante un tiempo determinado.



Figura 1.14 Analizador termogravimétrico.

▪ Poder calorífico

Los análisis del poder calorífico se realizan utilizando 0,1 g de muestra en una bomba calorimétrica marca Leco AC-350, como se observa en la Figura 1.15, siguiendo la norma ASTM 5865. Este equipo está constituido por un recipiente adiabático donde se ubica una cubeta que contiene una cantidad conocida de agua y un vaso cilíndrico con tapa, el cual es propiamente la bomba calorimétrica. En el interior de la bomba calorimétrica se ubica la muestra y por medio de un alambre de ignición se pone en contacto con los electrodos del equipo. El fundamento del análisis es someter la muestra a combustión completa en un ambiente adiabático con la finalidad de registrar el cambio de temperatura que se genera y calcular el calor de combustión.



Figura 1.15 Bomba calorimétrica.

▪ **Análisis último**

El análisis elemental se lleva a cabo en un analizador Leco CHN-628 para determinar el contenido de carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) según la norma ASTM D5373-08, y en un Leco S-632 para cuantificar azufre (S) de acuerdo a la norma ASTM D4239, como se muestra en la Figura 1.16. En los dos equipos se emplea un mismo tamaño de muestra de 0,1 g. El analizador Leco CHN-628 consiste de un horno acoplado a dos celdas de infrarrojo (IR) y a una celda de conductividad térmica. Básicamente el principio de funcionamiento del equipo consiste en pesar la muestra en una cápsula de papel aluminio y ubicarla en el cargador automático. La muestra ingresa al horno, donde se inyecta oxígeno puro para garantizar su combustión completa, dando como producto los gases de combustión, los cuales son arrastrados, por el gas portador helio, a dos celdas independientes de IR para la determinación del contenido de carbono e hidrógeno. Otra parte de los gases generados en la combustión pasan por un reactivo de reducción y llegan a la celda de conductividad térmica para cuantificar el nitrógeno (Leco, 2012a). El determinador de azufre Leco S-632 está constituido por una celda IR y un horno cerámico concéntrico, con un pequeño tubo en la parte superior que lanza oxígeno directamente en la muestra. El análisis consiste básicamente en introducir la muestra en el horno enriquecido en oxígeno, donde se lleva a cabo la combustión completa del material. Los gases producidos son bombeados hacia la celda IR donde se detecta el azufre total presente en la muestra (Leco, 2012b).

▪ **Análisis termogravimétrico**

Por medio del análisis termogravimétrico se evalúa la pérdida de peso de los residuos en un proceso de combustión, utilizando tres velocidades de calentamiento: 10, 20 y 40 °C/min. Las pruebas se realizan con 8 - 10 mg de muestra, en el analizador termogravimétrico marca TA, SDT Q600, que se muestra en la Figura 1.17, utilizando aire como atmósfera oxidante a una velocidad de 100 ml/min. El analizador termogravimétrico cuenta con dos termobalanzas digitales horizontales que soporta el crisol de la muestra y el de referencia. Los crisoles ingresan en un horno horizontal donde se lleva a cabo la combustión en presencia de un gas de purga a la velocidad seleccionada. Básicamente lo que hace el equipo es registrar el cambio del peso de la muestra respecto al tiempo o la temperatura.

**A****B**

Figura 1.16 Equipos empleados en la determinación del análisis último. A: Analizador de CHN, B: Determinador de azufre.



Figura 1.17 Analizador termogravimétrico.

1.4 Resultados y discusiones

La composición estructural y propiedades químicas de los sarmientos (Sr), escobajos (Es), hollejos (Ho) y semillas (Sm), se evalúa mediante la cuantificación de los principales constituyentes del material (celulosa, hemicelulosa, lignina, compuestos extractivos, y cenizas), y por análisis próximo, último, poder calorífico y análisis termogravimétrico. En el presente ítem se muestran los resultados y discusiones de los datos obtenidos del desarrollo de la metodología propuesta, con la finalidad de analizar las características que presenta cada residuo y de comparar estas características con las reportadas en la literatura.

1.4.1 Obtención y preparación de los residuos

Durante el proceso de obtención y preparación de las muestras se determina la composición de los residuos generados en la producción de pulpa de uva, en términos de porcentaje de Es, Ho y Sm, y la cantidad de Sr obtenidos en la poda de la vid, en unidades de Ton/ha. En la Tabla 1.5 se presenta los resultados de la composición del residuo de la producción de pulpa, junto con datos estudiados por Toscano *et al.* (2013) en el proceso de elaboración de vino. Los valores obtenidos con uva isabella en base seca muestran que las Sm son el residuo que se obtiene en mayor proporción (2,6%), mientras que en la literatura (Toscano *et al.*, 2013), los Ho (7,3%) son generados en mayor cantidad. En los resultados en base húmeda se observa que en los datos de la literatura se genera más del doble de residuos (27,0%) en comparación con los obtenidos en el presente estudio (10,2%). Todas estas diferencias pueden estar asociadas tanto a la variedad de uva como a la tecnología de extracción utilizada.

Tabla 1.5 Composición del residuo generado en la producción de pulpa de uva.

Residuo	Isabella b.h	Literatura b.h.^a	Isabella b.s	Literatura b.s.^a
% Es	2,8	3,0	1,1	1,2
% Ho	3,7	19,5	1,2	7,3
% Sm	3,7	4,5	2,6	2,8
Total	10,2	27,0	4,9	11.3

^a Toscano *et al.*, 2013. b.h.: Base húmeda, b.s.: Base seca. Las partes del racimo en b.s. se calculan teniendo en cuenta el %MS presentado en la Tabla 1.7.

De otro lado, la cantidad de Sr que se produce en una hectárea (ha) de cultivo de vid se calcula multiplicando el peso del residuo generado en la poda de una planta de vid, con la densidad de siembra del cultivo, la cual es de aproximadamente 2000 plantas/ha. En la Tabla 1.6 se presenta una comparación de la cantidad de sarmientos generados en las labores de poda de los resultados obtenidos, con datos publicados por Velázquez-Martí *et al.* (2011). En la tabla se observa que los kg de sarmientos en base seca por planta de la variedad isabella (1,39 kg/planta) es 3 y 2 veces inferior a la variedad Italia y Red Globe, respectivamente. Sin embargo, la diferencia en las ton de Sr en base seca por ha, entre isabella y las otras dos variedades son menores, debido a que la densidad de siembra en los cultivos de uva Italia y Red Globe es de 1100 plantas/ha (Velázquez-Martí *et al.*, 2011). En la Figura 1.18 se muestra el resumen de los resultados presentados en esta sección, junto con las imágenes de cada uno de los residuos.

Tabla 1.6 Cuantificación de los sarmientos generados en la poda del cultivo de vid.

Variedad	Kg Sr/planta b.h.	kg Sr/planta b.s.	Ton Sr/ha b.s
Isabella	1,88 ± 0,33	1,39 ± 0,32	2,78
^a Italia	7,24	4,54	5,05
^a Red Globe	4,48	2,81	3,12

^aVelázquez-Martí *et al.*, 2011. Los kg de sarmientos en b.s. se calculan teniendo en cuenta el %MS presentado en la Tabla 1.7.

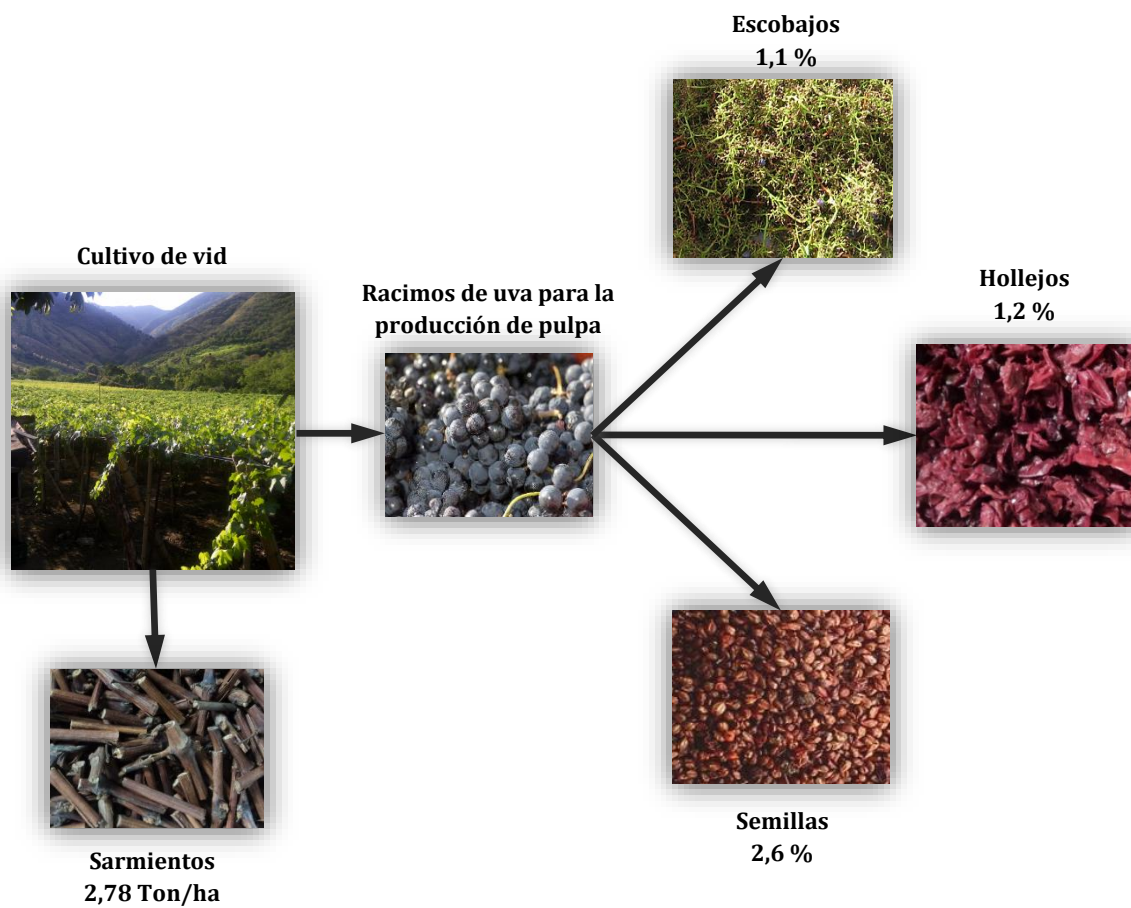


Figura 1.18 Composición del residuo producido en la producción de pulpa de uva y cuantificación de los sarmientos obtenidos en la poda del cultivo de vid. Todos los valores se reportan en base seca.

1.4.2 Composición química de los residuos

La composición química establece el porcentaje de materia seca (MS), cenizas (CZ), extractivos (EXT), lignina (LGN), holocelulosa (HLC) y celulosa (CEL) de las muestras. La Tabla 1.7 presenta los resultados de la composición química de cada uno de los residuos, con su respectiva desviación estándar. Al comparar los valores de la tabla se observa que el mayor contenido de MS se presenta en los Sr (73,9%) y Sm (69,4%), mientras que el porcentaje de MS de los Es (40,8%) y Ho (32,3%) es aproximadamente la mitad de los residuos inicialmente mencionados. Estos resultados difieren con los reportes de la literatura (Jiménez *et al.*, 2006; Spigno *et al.*, 2013; Santos *et al.*, 2011), donde se encuentran valores de 91,92, 90,50 y 90,69 % para los Sr, Es y Sm, respectivamente. Las diferencias pueden atribuirse a que previo a la determinación de MS, los residuos generalmente son secados al aire donde es retirada gran parte de la humedad. Sin embargo, aunque la MS es una característica importante de la biomasa, en la determinación de la composición química carece de relevancia debido a que con frecuencia los resultados se reportan en base seca.

Al igual que en la literatura (Spigno *et al.*, 2013), los datos de la tabla indican que los Es tienen un alto contenido de CZ (7,12%), respecto a los otros residuos. Los valores del contenido de cenizas de los Sr (3,68%) y Sm (1,91%) presentan congruencia con datos reportados previamente (Jiménez *et al.*, 2006, Santos *et al.*, 2011), donde el porcentaje de CZ es de 3,49 y 1,48%, respectivamente. En cuanto a la comparación del valor de las CZ de los Ho (2,44%) con el de la literatura (0,86%) (Santos *et al.*, 2011), se observa que aunque las dos muestras provienen de la misma variedad de uva (*Vitis labrusca*), el porcentaje de CZ del presente estudio es mayor. Lo anterior posiblemente se debe a que los Ho analizados en la literatura no se obtienen como residuo de un proceso, y por tanto la muestra no está expuesta a ser contaminada con agentes como la tierra, los cuales incrementan la cantidad de cenizas en el análisis. Además, las muestras de la literatura se obtienen de un cultivo localizado en Brasil, donde las condiciones edafoclimáticas son diferentes a las de Colombia.

De otro lado, la tabla muestra que los Ho y Es son los residuos con el mayor porcentaje de EXT (63,70 y 44,07%, respectivamente). Esto indica que dichos residuos están constituidos en gran parte por material de naturaleza no estructural como proteínas, sales, inositol, y algunos polisacáridos y compuestos fenólicos (Theander, 1982). Para conocer la composición de los EXT de cada residuo es necesario realizar otro tipo de análisis que permita su determinación y cuantificación (Sluiter *et al.*, 2005).

Respecto a la LGN, se observa que las Sm presentan el porcentaje más alto en su composición (47,13 %), seguidas por los Es (27,90%), y Sr (24,21%). Estos resultados son congruentes con los encontrados en la literatura (Yedro *et al.*, 2014; Spigno *et al.*, 2013; Jiménez *et al.*, 2006), donde los autores reportan contenidos de LGN de 43,80, 21,60 y 20,27%, en las Sm, Es y Sr, respectivamente. Aunque la determinación de LGN también se realiza a los Ho, el valor obtenido (15,99%) no se reporta en la tabla ya que Mendes *et al.*, (2013) encontró que por

Tabla 1.7 Composición química de los residuos de uva.

Residuos	% MS Total	% CZ	% EXT			% LGN	% HLC	% CEL	% HMC
			En agua	En etanol	Totales				
Sr	73,9	3,68 ± 0,04	9,83 ± 0,49	4,60 ± 1,66	14,42 ± 1,20	24,21 ± 0,01	54,16 ± 1,57	24,38 ± 1,68	29,78
Es	40,8	7,12 ± 0,10	38,34 ± 2,79	5,73 ± 2,35	44,07 ± 2,18	27,90 ± 0,92	50,72 ± 9,87		
Ho	32,3	2,44 ± 0,03	55,00 ± 1,89	8,70 ± 0,31	63,70 ± 1,85		24,69 ± 2,91	9,83 ± 0,92	14,86
Sm	69,4	1,91 ± 0,05	13,41 ± 0,61	11,98 ± 0,65	25,38 ± 1,24	47,13 ± 0,26	32,40 ± 0,52	13,37 ± 0,01	19,03

MS: Materia seca, CZ: Cenizas, EXT: Extractivos, LGN: Lignina, HLC: Holocelulosa, CEL: Celulosa, HMC: Hemicelulosa. Los resultados se presentan en base seca.

medio de la metodología que se utiliza en el presente capítulo, la LGN que se obtienen de los Ho está constituida por CEL inaccesible incrustada en un material ceroso cuticular.

Como se esperaba, los Sr y Es contienen el mayor porcentaje de HLC (54,16 y 50,72 %, respectivamente), mientras que los Ho presentan el valor más bajo (24,69 %). En la literatura (Jiménez *et al.*, 2006 y Mendes *et al.*, 2013) se encuentran reportes que difieren con los hallados, donde el porcentaje de HLC de los Sr y Ho es de 67,14 y 46,50%, respectivamente.

1.4.3 Propiedades de los residuos

La discusión de las propiedades de los residuos se realiza a partir de los resultados del análisis próximo, último y poder calorífico, presentados en la Tabla 1.8. Los valores del análisis próximo de la tabla, muestran que el mayor porcentaje de HM (67,70%) y MV (84,14%) corresponde a los Ho, mientras que el CF (19,80%) y las CZ (6,33%) se encuentran en mayor proporción en los Es. En cuanto a los otros residuos, se observa que los Sr y Sm también presentan alta concentración de MV y CF, respectivamente. Los resultados del análisis próximo difieren con los reportados por otros autores (Gañan *et al.*, 2006; Fiori *et al.*, 2012; Spinelli *et al.*, 2012; Toscano *et al.*, 2013; Valente *et al.*, 2015), debido a que en general, los valores de HM, CZ y CF de los residuos estudiados son menores a los de la literatura, así que los porcentajes de MV hallados son mayores.

Las diferencias en el análisis próximo influyen en el comportamiento de los residuos en la combustión como lo muestra el índice de reactividad a la combustión, el cual se expresa como la razón entre la MV y el CF (MV/CF). En la Figura 1.19 se presenta un gráfico que compara el índice de reactividad a la combustión de los análisis realizados con datos adaptados de la literatura (Gañan *et al.*, 2006; Fiori *et al.*, 2012). En el gráfico se observa que todos los residuos de este estudio muestran un índice de reactividad mayor a los de la literatura. Lo anterior indica que posiblemente los residuos del presente estudio tienen una temperatura de ignición más baja, ya que hay una mayor disponibilidad de MV y estos compuestos son los primeros en ser liberados y quemados en el proceso de combustión. En el gráfico también se observa que la diferencia entre los índices de reactividad a la combustión de los Ho es mayor que las presentadas por los otros residuos. Esta diferencia posiblemente se debe a que los Ho de la literatura provienen del proceso de vinificación, y esto implica que los Ho estuvieron expuestos durante un determinado periodo de tiempo a actividad microbiana, enzimática y cambios de temperatura que hacen que su composición química sea modificada (Zoecklein *et al.*, 2001).

Los resultados del análisis último de la Tabla 1.8 muestran que las Sm tienen el mayor porcentaje de C, N y S. Los Sr y Es, al igual que los Ho y Sm presentan los mayores porcentajes de O e H, respectivamente. El mayor contenido de C en las semillas indica que este residuo es capaz de entregar más energía. Sin embargo, se debe tener en cuenta que posiblemente las Sm

generan más compuestos contaminantes de tipo NO_x y SO_x en procesos de combustión, debido a los mayores porcentajes de N y S respecto a los otros residuos.

La relación que existe entre el análisis último y el calor de combustión o poder calorífico ha sido estudiada por diferentes autores (Yin, 2011; Callejón-Ferrer *et al.*, 2011; Vargas-Moreno *et al.*, 2012), un ejemplo de ello es el diagrama tipo Van Krevelen, como se presenta en la Figura 1.20. En este diagrama se observa que las Sm son el residuos más cercano al origen, mientras que los Sr y Es están más alejados. Esta ubicación en el plano cartesiano indica que las Sm tienen mayor poder calorífico que el resto de residuos, debido a que la menor proporción de O e H comparada con el C, permite que se produzcan más enlaces C-C, los cuales contienen mayor energía que los enlaces C-O y C-H (Gañan *et al.*, 2006). Esta información es congruente con el poder calorífico presentado en la Tabla 1.8, donde se observa que las Sm tienen el mayor calor de combustión.

Tabla 1.8 Análisis próximo, último y poder calorífico de los residuos de uva.

	Residuo			
	Sr	Es	Ho	Sm
Análisis próximo				
%HM	26,10	59,20	67,70	30,60
%MV ^a	82,90	73,88	84,14	77,83
%CZ ^a	3,42	6,33	3,23	3,25
%CF ^a	13,69	19,80	12,64	18,93
HHV ^a (MJ/kg)	18,57	17,39	20,59	21,53
Análisis último				
%C ^b	50,82	50,82	55,10	57,57
%H ^b	7,57	7,54	8,41	8,07
%N ^b	0,77	1,12	1,71	2,67
%S ^b	0,07	0,07	0,14	0,19
%O ^b	40,77	40,45	34,64	31,50
Relaciones atómicas				
H/C	1,77	1,77	1,82	1,67
O/C	0,60	0,60	0,47	0,41

^a Base seca; ^b base seca libre de cenizas.

1.4.4 Análisis Termogravimétrico

El análisis TG se realiza a cada uno de los residuos en atmósfera oxidante, desde temperatura ambiente hasta 650 °C, utilizando tres velocidades de calentamiento (10, 20 y 40 °C/min). En la Figura 1.21 se presenta una comparación de los perfiles TG-DTG del proceso de combustión de los residuos de uva (Sr, Es, Ho y Sm), a diferentes velocidades de calentamiento. Las curvas TG muestran una tendencia similar en todos los residuos, indicando que la descomposición

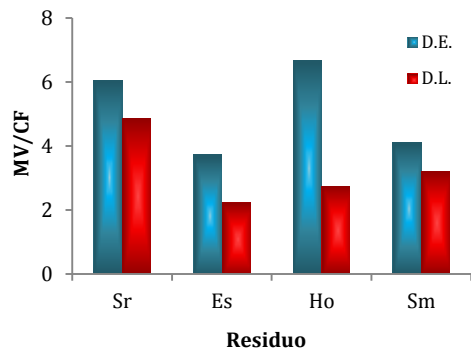


Figura 1.19 Índice de reactividad de los residuos de uva. D.E., datos experimentales; D.L., datos adaptados de la literatura (Gañan *et al.*, 2006; Fiori *et al.*, 2012).

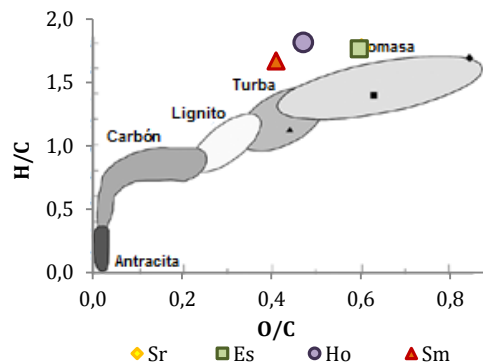


Figura 1.20 Diagrama tipo Van Krevelen. Adaptado de Basu (2010).

térmica se lleva a cabo en diferentes etapas sin formación de intermediarios estables. En cuanto a las curvas DTG se observa la formación de tres picos principales, mostrando que la de degradación térmica presenta tres velocidades máximas de pérdida de peso. Algunos autores (Kok y Özgür, 2013; López-González *et al.*, 2013) mencionan que el primer pico de la curva DTG está relacionado con el secado de la muestra, el segundo representa la liberación e ignición de compuestos volátiles que conduce a la formación del char y tercer pico indica la combustión del char. Otros autores relacionan la formación de los tres picos de las curvas DTG con los componentes principales de la biomasa: CEL, HMC y LGN (López-González *et al.*, 2013).

Con la finalidad de hacer un análisis cualitativo y cuantitativo de las curvas TG-DTG se construye la Tabla 1.9, donde se presentan algunos parámetros característicos del proceso de combustión. Los parámetros presentados en la tabla incluyen la temperatura inicial y final de las tres regiones (T_{rr}), la temperatura de la máxima pérdida de peso (T_p), la máxima velocidad de pérdida de peso (DTG_{max}) y la pérdida de peso total (ML). El análisis cualitativo se realiza únicamente con los datos obtenidos a 20 °C/min, con el propósito de comparación, debido a que en la literatura se encuentran publicaciones de las temperaturas típicas de descomposición de la CEL, HMC y LGN a esta velocidad de calentamiento (Sanchez-Porro, 2011; López-González *et al.*, 2013). En la tabla se observa que el primer pico del análisis TG realizado a 20°C/min se presenta en un rango de temperatura de 27 – 158 °C y está asociado a la evaporación del agua, la cual ocurre hasta una temperatura aproximada de 150 °C (Sanchez-Porro, 2011). Un segundo pico se observa entre 122 – 389 °C, que corresponde a la descomposición de la CEL y HMC, debido a que estos compuestos tienen una temperatura de descomposición primaria entre 266 - 423 y 147 - 371 °C, respectivamente, en procesos de combustión (López-González *et al.*, 2013). De otro lado, el rango de temperatura donde se presenta el tercer pico es de 389 – 605 °C, en esta etapa el compuesto con mayor aporte en la descomposición es la LGN debido a que su temperatura de degradación se encuentra entre 146 – 750 °C (López-González *et al.*, 2013).

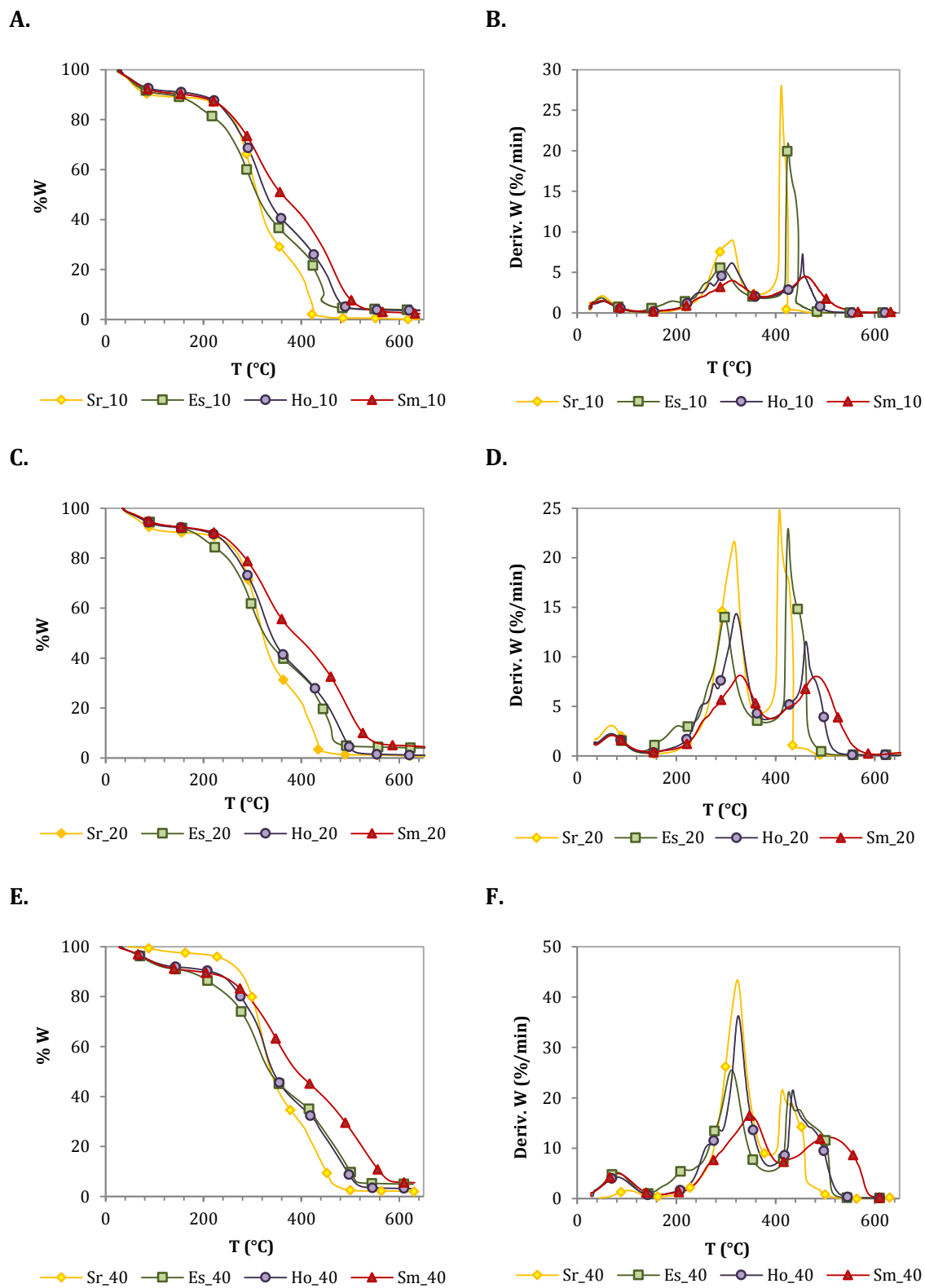


Figura 1.21 Curvas TG (A., C., E.) y DTG (B., D., F.) de los residuos de uva, realizadas a velocidad de calentamiento de 10, 20 y 40 °C/min.

Tabla 1.9 Parámetros principales de degradación térmica de los residuos.

Residuo	Región de evaporación				Región de reacción II				Región de reacción III			
	T _{rr} (°C)	T _p (°C)	DTG _{max} (%/min)	ML (%)	T _{rr} (°C)	T _p (°C)	DTG _{max} (%/min)	ML (%)	T _{rr} (°C)	T _p (°C)	DTG _{max} (%/min)	ML (%)
Sarmientos												
10	27 - 149	46	2,04	10,96	149 - 355	312	8,99	59,93	355 - 464	411	28,00	28,38
20	27 - 158	70	3,06	9,74	158 - 370	317	21,62	60,57	370 - 492	409	24,69	28,36
40	27 - 172	103	1,62	2,58	172 - 389	324	43,17	65,7	389 - 539	412	21,21	29,52
Escobajos												
10	27 - 117	49	1,87	9,74	117 - 375	289	5,55	57,72	375 - 492	425	20,89	28,07
20	27 - 122	68	2,12	6,94	122 - 383	298	14,00	56,79	383 - 512	426	22,89	31,64
40	27 - 144	77	5,15	8,96	144 - 387	313	25,45	51,58	387 - 544	428	21,16	34,22
Hollejos												
10	27 - 128	51	1,41	8,57	128 - 369	310	6,13	53,06	369 - 522	455	7,16	34,29
20	27 - 141	64	2,18	7,57	141 - 382	317	14,01	55,17	382 - 538	459	11,17	35,63
40	27 - 155	77	4,26	8,25	155 - 389	323	35,84	53,89	389 - 555	433	21,21	34,44
Semillas												
10	27 - 133	46	1,48	9,43	133 - 373	307	3,94	43,07	373 - 582	456	4,49	44,58
20	27 - 154	66	2,02	7,55	154 - 389	324	8,02	43,35	389 - 605	479	7,99	44,12
40	27 - 163	78	4,95	9,38	163 - 406	348	16,47	43,53	406 - 619	503	12,17	41,54

T_{rr}: Temperatura inicial y final de la región, T_p: Temperatura de la máxima pérdida de peso, DTG_{max}: Máxima velocidad de pérdida de peso, ML: Pérdida de peso total.

Si se compara los valores de las regiones entre las velocidades de calentamiento de los residuos, se observa que la temperatura de los rangos aumenta al incrementar la velocidad de calentamiento. Este comportamiento es congruente con los resultados reportados por Kok y Özgür (2013), quienes analizaron diferentes tipos de biomasa, y puede ser explicado por cambios en el mecanismo de reacción como consecuencia del aumento de la velocidad de calentamiento o por el corto tiempo de reacción que hay a altas temperaturas (Sanchez-Porro, 2011).

En la tabla se puede observar que los valores de las pérdidas de masa totales (ML) de cada región, presentan pequeñas fluctuaciones entre las diferentes velocidades de calentamiento evaluadas. Este comportamiento posiblemente se debe a que las pérdidas de masa totales de cada etapa dependen principalmente de los componentes mayoritarios de la muestra (celulosa, hemicelulosa y lignina), y estos no son afectados por la velocidad de calentamiento (Jeguirim y Trouvé, 2009). Es de destacar que los Sr presentan la mayor pérdida de peso en el segundo pico (62,07%), mientras que las Sm pierden la mayor cantidad de masa en el tercer pico (43,23%). Estos resultados son coherentes con los datos de la Tabla 1.7 donde los Sr y Sm muestran el mayor porcentaje de HLC y LGN, respectivamente.

Al comparar los parámetros de combustión de la tabla entre los residuos a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, se observa que el inicio de la liberación y quema de la MV se lleva a cabo a menor temperatura en los Es, indicando que este residuo es más reactivos que las otras muestras evaluadas. Este comportamiento no es congruente con los resultados del índice de reactividad mostrados en la Figura 1.19, donde se muestra que el residuo más reactivo son

los Ho. Una posible explicación en la diferencia de los resultados es que los Es tiene un alto porcentaje de CZ, las cuales pueden contener compuestos solubles iónicos que producen un efecto catalítico en la combustión de la biomasa, aumentando la velocidad de reacción de este proceso (Demirbas, 2010). Las Sm muestran la menor velocidad de pérdida de peso en la región de reacción II y III, indicando que este residuo tiene un mayor tiempo de residencia en el horno y por tanto un mayor rendimiento del residuo en procesos de combustión.

1.5 Conclusiones

En el presente capítulo se analizó la composición estructural y las propiedades químicas y térmicas de los residuos del cultivo (sarmientos) y producción de pulpa de uva (hollejos, escobajos y semillas). Con los resultados obtenidos se concluye que los hollejos son los residuos que presentan mayores diferencias en la composición estructural y propiedades químicas, respecto a las reportadas en la literatura. Este comportamiento mostró relación con el proceso por medio del cual se obtiene los hollejos como residuos.

La comparación entre los residuos estudiados mostró que las semillas tienen las mejores características para ser empleadas tanto en procesos termoquímicos (combustión, pirólisis y gasificación) como en procesos de recuperación de compuestos farmacéutico-cosméticos. Esto se debe a que las semillas muestran baja humedad, altos contenidos de compuestos solubles en etanol, alto porcentaje de lignina y mayor HHV, respecto a los otros residuos. Además, en procesos de combustión, las semillas tienen las velocidades de degradación térmica más bajas. Por tanto, el tiempo de residencia en el proceso de combustión es mayor que el de los otros residuos. Este comportamiento se traduce en mejor rendimiento de este residuo en procesos de combustión.

Los análisis próximo y último pueden ayudar en el análisis de la biomasa en procesos termoquímicos como combustión, pirólisis y gasificación. Sin embargo, dada la complejidad de los mecanismos de reacción de estos procesos, es necesario recurrir a análisis como la termogravimetría, los cuales permiten establecer de una manera general el comportamiento de la biomasa bajo condiciones específicas de degradación térmica.

1.6 Referencias

Anca-Couce A., Berger A., Zobel N. 2014. How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. *Fuel*. 123: 230-240.

Basu P. 2010. Biomass characteristics. *Biomass gasification and pyrolysis*. pp. 27-63. Oxford: Elsevier.

Brown M. E. 2004. Thermogravimetry (TG). *Introduction to thermal analysis*. pp. 19-54. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

Callejón-Ferre A. J., Velázquez-Martí B., López-Martínez J. A., Manzano-Agügliaro F. 2011. Greenhouse crop residues: energy potential and models for the prediction of their higher heating value. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 15:948-55.

Cetin E. S., Altinöz D., Tarcan E. Baydar N. G. 2011. Chemical composition of grape canes. *Industrial Crops and Products* 34: 994-998.

Chávez-Sifontes M., Domine M. E. 2013. Lignina, estructura y aplicaciones: Métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en Ciencia e Ingeniería*. 4(4): 15-46.

Deiana A. C., Sardella M. F., Silva H., Amaya A., Tancredi N. 2009. Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbón. *Journal of Hazardous Materials*. 172: 13-19.

Demirbas A. 2010. Fuels from biomass. *Biorefineries for biomass upgrading facilities*. pp. 33-74. Londres: Springer.

Fiori L., Valbusa M., Lorenzi D., Fambri L. 2012. Modeling of the devolatilization kinetics during pyrolysis of grape residues. *Bioresource Technology*. 103: 389-397.

Gai C., Dong Y., Zhang T. 2013. The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions. *Bioresource Technology*. 127: 298-305.

Gañán J., Al-Kassir A., Cuerda E. M., Macías-García A. 2006. Energetic exploitation of vine shoot by gasification processes a preliminary study. *Fuel Processing Technology*. 87: 891-897.

García R., Pizarro C., Lavín A. G., Bueno J. L. 2013. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: proximate analysis data. *Fuel*. 117: 1139-1147.

Geankoplis C. J. 1998. Secado de materiales de proceso En *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*, tercera edición. pp. 579-649. México: Continental.

Gellerstedt G., Henriksson G. 2008. Lignins: Major sources, structure and properties En M. N. Belgacem, A. Gandini, *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. pp. 201-224. Oxford: Elsevier.

Han J. S., Rowell J. S. 1997. Chemical composition of fibers. En R. M. Rowell, R. A. Young, J. K. Rowell, *Paper and Composites from Agro-Based Resources*. pp. 83-134. Boca Ratón: CRC press.

Hatakeyama T., Hatakeyama H. 2004. Characterization of green polymers. *Thermal properties of green polymers and biocomposites*. pp. 13-37. Dordrecht: Kluwer academic publishers.

Jeguirim M., Trouvé G. 2009. Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*. 100: 4026-4031.

Jenkins B. M. 1989. Physical properties of biomass. En O. Kitani, C. W. Hall, *Biomass Handbook*. pp. 860–891. New York: Gordon and Breach.

Jenkins B M., Baxter L. L., Koppejan J. 2011. Biomasa combustión. En R. C. Brown, *Thermochemical Processing of Biomass Conversion into Fuels, Chemicals and Power*. pp. 13- 46. Ed. Reino Unido: Wiley.

Jiménez L., Angulo V., Ramos E., De la Torre M. J., Ferrer J. L. 2006. Comparison of various pulping processes for producing pulp from vine shoots. *Industrial Crops and Products*. 23: 122–130.

Kok M. V., Özgür E. 2013. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. *Fuel Processing Technology*. 106: 739–743.

Leco, Carbon/hydrogen/nitrogen determinator. 2012a. <http://es.leco-europe.com/product/chn628-series/>, [Consulta: Enero 25 de 2015].

Leco, Azufre y carbono en muestras orgánicas. 2012b. <http://es.leco-europe.com/product/sc632/>, [Consulta: Enero 25 de 2015].

Linstromberg W. W. 1979. Carbohidratos. *Curso breve de química orgánica*. pp. 370 – 392. Lexington: Reverté.

López-González D., Fernandez-Lopez M., Valverde J. L., Sanchez-Silva L. 2013. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 143: 562–574.

Marcilla A., Catalá L., García-Quesada J. C., Valdés F. J., Hernández M. R. 2013. A review of thermochemical conversion of microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 27: 11–19.

Mendes J. A. S., Prozil S. O., Evtuguin D. V., Cruz Lopes L. P. 2013. Towards comprehensive utilization of winemaking residues: characterization of grape skins from red grape pomaces of variety Touriga Nacional. *Industrial Crops and Products*. 43: 25– 32.

Sánchez-Porro A. M. 2011. Estudio de la cinética implicada en la descomposición termogravimétrica del residuo de aceituna. Emisiones asociadas. Universidad de Zaragoza, España.

Santos L. P., Morais D. R., Souza N. E., Cottica S. M., Boroski M., Visentainer J. V. 2011. Phenolic compounds and fatty acids in different parts of *Vitis labrusca* and *V. vinifera* grapes. *Food Research International*. 44: 1414–1418.

Senneca O. 2007. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. *Fuel Processing Technology*. 88: 87–97.

Shafizadeh F. 1981. Basic principles of direct combustión. En S.S. Sofer, O. R. Zaborsky, *Biomass Conversion Processes for Energy and Fuels*. pp. 103–124. New York: Plenum.

Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D. 2005a. Determination of ash in biomass. National Renewable Energy Laboratory.

Sluiter A., Ruiz A., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D. 2005b. Determination of extractives in biomass. National Renewable Energy Laboratory.

Sluiter A., Hames B., Hyman D., Payne C., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D., Wolfe J. 2008. Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples. National Renewable Energy Laboratory.

Sluiter A., Hames B., Ruiz R., Scarlata C., Sluiter J., Templeton D., Crocker D. 2012. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. National Renewable Energy Laboratory.

Spigno G., Maggi L., Amendola D., Dragoni M., De Faveri D. M. 2013. Influence of cultivar on the lignocellulosic fractionation of grape stalks. *Industrial Crops and Products*. 46: 283–289.

Spinelli R., Nati C., Pari L., Mescalchin E., Magagnotti N. 2012. Production and quality of biomass fuels from mechanized collection and processing of vineyard pruning residues. *Applied Energy*. 89: 374–379.

Theander O. 1982. Cellulose, hemicellulose and extractives. En R. P. Overend, T. A. Milne, L. K. Mudge, *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*. pp. 40–42. Inglaterra: Elsevier.

Toscano G., Riva G., Duca D., Pedretti E. F., Corinaldesi F., Rossini G. 2013. Analysis of the characteristics of the residues of the wine production chain finalized to their industrial and energy recovery. *Biomass and Bioenergy*. 55: 260–267.

Turley D. B. 2008. The chemical value of biomass. En J. H. Clark, F. E. I. Deswarte, *Introduction to Chemicals from Biomass*. pp. 21–46. London: Wiley.

Valente M., Brillard A., Schönnenbeck C., Brilhac J. F. 2015. Investigation of grape marc combustion using thermogravimetric analysis. Kinetic modeling using an extended independent parallel reaction (EIPR). *Fuel Processing Technology*. 131: 297–303.

Vargas-Moreno J. M., Callejón-Ferre A. J., Pérez-Alonso J., Velázquez-Martí B. 2012. A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16: 3065–3083.

Velázquez-Martí B., Fernández-González E., López-Cortés I., Salazar-Hernández D. M. 2011. Quantification of the residual biomass obtained from pruning of vineyards in mediterranean area. *Biomass and Bioenergy*. 35: 3453–3464.

White J. E., Catallo W. J., Legendre B. L. 2011. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 91(1): 1–33.

Wikipedia, Cellulose. 2014a, <http://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose> [Consulta: Noviembre 24 de 2014].

Wikipedia, Hemicellulose. 2014b, <http://en.wikipedia.org/wiki/Hemicellulose> [Consulta: Noviembre 24 de 2014].

Yedro F. M., García-Serna J., Cantero D. A., Sobrón F., Cocero M. J. 2014. Hydrothermal fractionation of grape seeds in subcritical water to produce oil extract, sugars and lignin. *Catalysis Today*. Disponible en línea: doi:10.1016/j.cattod.2014.07.053.

Yin C. Y. 2011. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel*. 90: 1128–32.

Zoecklein B. W., Fugelsang K. C., Gump B. H., Nury F. S. 2001. Compuestos fenólicos y color del vino. *Análisis y Producción de Vino*. pp. 121-158. Zaragoza: Acribia.

2 Potencial energético de los residuos

2.1 Resumen

Los procesos de densificación y desvolatilización son utilizados para mejorar las características fisicoquímicas de la biomasa, con la finalidad de emplearla como combustible. En el presente capítulo se muestran los resultados de las características químicas de briquetas y carbonizados producidos a partir de residuos provenientes del cultivo (sarmientos) y producción de pulpa de uva (hollejos, escobajos, semillas), con la finalidad de analizar cómo estos procesos afectan el potencial energético inicial de la biomasa. Adicionalmente, para tener un mayor entendimiento de la degradación térmica de las briquetas, se determinan los parámetros cinéticos del proceso de combustión. Las briquetas se producen por compresión en una prensa hidráulica a partir de cada uno de los residuos y de dos mezclas obtenidas a diferentes concentraciones de los residuos. El proceso de desvolatilización para producir los carbonizados se realiza por pirólisis, empleando dos temperaturas de calentamiento: 600 y 800 °C. La determinación de las características químicas de las briquetas y los carbonizados se lleva a cabo por análisis próximo, último, poder calorífico y análisis termogravimétrico. Con los resultados del análisis termogravimétrico de las briquetas, se determina la energía de activación y el orden de reacción, empleando los métodos isoconversionales Starink y Friedman, y la metodología de Avrami, respectivamente. En los resultados, se puede observar que en general, las briquetas y los carbonizados incrementan el poder calorífico superior entre 5,8 – 8,7%. Sin embargo, las briquetas de escobajos muestran un incremento mayor del poder calorífico. Las briquetas de hollejos al igual que los carbonizados de semillas, presentan mayores tiempos de residencia en el proceso de combustión respecto a las otras briquetas y carbonizados. En cuanto a los parámetros cinéticos, tanto la energía de activación, como el orden de reacción, mostraron diferentes valores respecto al grado de conversión y a la temperatura evaluada. Este comportamiento muestra la complejidad del proceso de combustión debido a las numerosas reacciones que se llevan a cabo.

2.2 Revisión del tema

El valor energético y económico de la biomasa se puede incrementar por medio de procesos que mejoren sus características, disminuyendo la humedad, aumentando la densidad y por tanto concentrando su energía. Algunos de los procesos que se utilizan con esta finalidad son

la producción de combustibles densificados, como pellets y briquetas, y la producción de carbonizados por medio de un proceso de desvolatilización o pirólisis. A continuación se presenta una revisión bibliográfica sobre estos dos procesos mencionados.

2.2.1 Combustibles densificados

La biomasa en su forma original tiene bajo valor económico, debido a que presenta alto contenido de humedad, irregularidad en la forma y tamaño, y baja densidad aparente. Una alternativa utilizada para aumentar el valor económico y energético de la biomasa es realizar pretratamientos como secado, molienda y densificación (Mediavilla *et al.*, 2009), con la finalidad de mejorar sus características. Las briquetas y pellets producidos a partir de biomasa son una forma de biocombustibles sólidos densificados, elaborados de residuos lignocelulósicos comprimidos a alta presión y temperatura. Uno de los principales objetivos de la densificación es aumentar la densidad aparente de la biomasa (de 40 – 200 kg m⁻³ a 600 – 800 kg m⁻³) para reducir los costos de transporte, manejo y almacenamiento, facilitando su uso directo en combustión, co-combustión, gasificación y pirólisis (Kaliyan y Morey, 2009). En la elaboración de materiales densificados generalmente son utilizadas dos técnicas: Aglomeración por secado y aglomeración por presión. En la primera, los aglomerados se forman durante el movimiento adecuado de los materiales particulados con un agente aglutinante. En la aglomeración por presión, las partículas de biomasa se someten a alta presión dentro de un volumen confinado, con la finalidad de aumentar la densidad del material. (Kaliyan y Morey, 2009).

La producción de briquetas a partir de residuos agrícolas puede dificultarse por las características fisicoquímicas propias del material, como la humedad, cenizas y características de flujo. En la elaboración de briquetas se recomienda que el contenido de humedad sea bajo, en un intervalo de 10 - 15%, debido a que un alto contenido de humedad implica gasto energético en operaciones de secado y reducción en la temperatura de combustión, afectando la calidad de la briqueta. El porcentaje de cenizas debe ser inferior a 4% para no tener problemas de formación de escorias que pueden generar depósitos en las paredes de los hornos. Por otra parte, se recomienda que la materia prima para la elaboración de las briquetas tengan un tamaño de partícula entre 6 – 8 mm para que puedan fluir fácilmente en cintas transportadoras, tolvas y silos de almacenamiento (Chen *et al.*, 2009).

La calidad de los biocombustibles densificados se determina a través de su resistencia mecánica y durabilidad, estas dos características dependen de los componentes de la biomasa como el almidón, proteína, fibra, lignina y aceite/grasa. El almidón en presencia de humedad y calor, actúa como un agente aglutinante. Por este motivo, durante el proceso de densificación, el cizallamiento mecánico mejora la gelatinización del almidón y cuanto mayor es el porcentaje de gelatinización, mayor es la durabilidad del material densificado (Kaliyan y Morey, 2009). En cuanto a las proteínas, su desnaturalización y plastificación como resultado de los efectos combinados de calor, humedad y cizallamiento en la densificación, permite su funcionalidad como aglutinante, contribuyendo a la dureza y durabilidad de las briquetas (Chen *et al.*, 2009);

Kaliyan y Morey, 2009). En cuanto a la influencia de las fibras, la fibra soluble aumenta la viscosidad, afectando positivamente la estructura del material densificado. La fibra insoluble no permite una buena unión entre las partículas, dando lugar a puntos débiles que generan fragmentación. De otro lado, la grasa/aceite actúa como un lubricante entre las partículas, generando baja durabilidad en los materiales densificados. Adicionalmente, la grasa/aceite inhibe las propiedades de unión de los componentes solubles como almidón, proteína y fibra. Finalmente, la lignina se ablanda y se funde a altas temperaturas, exhibiendo propiedades termoestables (Chen *et al.*, 2009) y actuando como un aglutinante en los materiales densificados (Kaliyan y Morey, 2009).

2.2.2 Reacciones cinéticas de análisis térmicos

Los análisis termogravimétricos son realizados principalmente con dos objetivos: I) Para obtener información sobre el mecanismo de reacción, con el cual es posible modificar el curso de la reacción o predecir el comportamiento de reacciones similares, y/o II) para determinar los valores de los parámetros cinéticos de la reacción, con la finalidad de calcular velocidades de reacción por interpolación o extrapolación bajo condiciones de reacción diferentes a las que se hacen los análisis (Brown, 2004).

Los experimentos de análisis térmico regularmente involucran: Reacciones heterogéneas, al menos un reactivo sólido y aumento o disminución continua de la temperatura (generalmente lineal). Por esto, el análisis cinético debe enfocarse en las ecuaciones de velocidad de reacciones heterogéneas bajo condiciones no isotérmicas (Brown, 2004). En la literatura se encuentran numerosas contribuciones sobre análisis cinético no isotérmico (Dahiya *et al.*, 2008; Valente *et al.*, 2015), donde la mayoría de los métodos de análisis desarrollados se conocen por el nombre de sus proponentes y la mayoría de ellas parten de enfoques comunes. Algunas observaciones que se deben tener presentes de los modelos no isotérmicos son: 1. Problemas de medición de la temperatura de la muestra (ocasionadas por la transferencia de calor desde el horno a las regiones exteriores de la muestra y posteriormente al interior de la misma), 2. el auto-calentamiento o auto-enfriamiento de la muestra durante la reacción, y 3. la influencia de los gases producidos en la velocidad de reacción, cuando ésta es altamente reversible (Brown, 2004).

Los cálculos que se realizan en la determinación de la cinética a partir de datos termogravimétricos, se basan en la fracción de pérdida de peso o conversión, α , definida como se muestra en la ecuación (2.1), donde m_0 es la masa inicial, m_t la masa en el tiempo t y m_f es la masa de la muestra al completarse la reacción (Aranzazu *et al.*, 2013).

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (2.1)$$

El análisis cinético de resultados tanto isotérmicos como dinámicos consiste en relacionar valores experimentales de α , tiempo (t) o α , temperatura (T) con valores previstos en diferentes modelos usados en el estudio de la cinética de reacciones en estado sólido como nucleación y crecimiento, difusión o alguna forma geométrica sencilla del avance reactivo/producto (Brown, 2004). En la Tabla 2.1 se muestra una lista con los mecanismos de reacción en estado sólido más comunes. La variable dependiente de estos modelos puede estar en función de α , $d\alpha/dt$ o ambas, y la expresión se puede escribir en forma integral (a T constante) o diferencial como se presenta en las ecuaciones (2.2) y (2.3), respectivamente, donde $f(\alpha)$ y $g(\alpha)$ son conocidas como la función de conversión. En la termogravimetría dinámica, donde la variación de α se lleva a cabo respecto a la temperatura ($d\alpha/dT$), la relación $d\alpha/dt$ se establece por medio de la velocidad de calentamiento β , como se muestra en la ecuación (2.4) (Aranzazu *et al.*, 2013).

$$g(\alpha) = k(t - t_0) \quad (2.2)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k f(\alpha) \quad (2.3)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dt}\right) = \beta \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \quad (2.4)$$

2.3 Experimentos del potencial energético de los residuos

El potencial energético de los sarmientos (Sr), escobajos (Es), hollejos (Ho) y semillas (Sm) se evalúa por medio de la combustión de briquetas producidas por aglomeración con presión y de carbonizados obtenidos a partir de un proceso de pirólisis. Las briquetas y los carbonizados se caracterizan químicamente por medio de análisis próximo, último y poder calorífico, con la finalidad de establecer sus diferencias. La degradación térmica de los carbonizados y briquetas se determina por termogravimetría no isotérmica y posteriormente, con los resultados obtenidos en las curvas de termogravimetría (TG) y de termogravimetría diferencial (DTG) se calculan los parámetros cinéticos de combustión de las briquetas. A continuación se presenta la metodología que se desarrolla en el presente capítulo.

Tabla 2.1 Expresiones de los mecanismos de reacción más comunes en reacciones de estado sólido (White *et al.*, 2011; Wang *et al.*, 2015).

Modelo de reacción	$f(\alpha) = (1/k)(d\alpha/dt)$	$g(\alpha) = kt$
Orden de reacción		
Orden cero	$(1 - \alpha)^n$	α
Primer orden	$(1 - \alpha)^n$	$-\ln(1 - \alpha)$
Orden n	$(1 - \alpha)^n$	$(n - 1)^{-1}(1 - \alpha)^{(1-n)}$
Nucleación		
Ley de potencia	$n(\alpha)^{(1-1/n)}$; $n = 2/3, 1, 2, 3, 4$	α^n ; $n = 3/2, 1, 1/2, 1/3, 1/4$
Ley exponencial	$\ln \alpha$	α
Avrami-Erofeev (AE)	$n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{(1-1/n)}$; $n = 1, 2, 3, 4$	$[- \ln(1 - \alpha)]^{1/n}$; $n = 1, 2, 3, 4$
Prout-Tompkins (PT)	$\alpha(1 - \alpha)$	$\ln[\alpha(1 - \alpha)^{-1}] + C^a$
Difusión		
D1	$1/2 \alpha$	α^2
D2	$[- \ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
D3 (Jander)	$3/2 (1 - \alpha)^{2/3} [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
D3 (Ginstling-Brounshtein)	$3/2 [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^{-1}$	$1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$
Geometría de contacto		
Área de contacto	$(1 - \alpha)^{1-1/n}$; $n = 2$	$1 - (1 - \alpha)^{1/n}$; $n = 2$
Volumen de contacto	$(1 - \alpha)^{1-1/n}$; $n = 3$	$1 - (1 - \alpha)^{1/n}$; $n = 3$

^a Constante de integración.

2.3.1 Producción de combustibles densificados

La producción de las briquetas se realiza con base en la metodología propuesta por Chou *et al.* (2009), quienes elaboraron briquetas a partir de cascarilla de arroz. Las briquetas se producen con cada uno de los residuos (Sr, Es, Ho y Sm) y a partir de mezclas de éstos, como se muestra en la Tabla 2.2. Los porcentajes de la mezcla 1 se establecen teniendo en cuenta la proporción de sarmientos y uva que se produce en una hectárea de cultivo y el porcentaje de Es, Ho y Sm que se generan en la producción de pulpa de uva. La metodología inicia con el acondicionamiento de los residuos, los cuales se secan a 70 °C en un horno de convección natural, hasta que el peso es constante, se muelen en un molino de impacto hasta alcanzar un tamaño de partícula de $\pm 1,0$ mm y posteriormente, se pesan (30 g) y se calientan en un recipiente hasta alcanzar 150 °C. Posteriormente, el residuo caliente se deposita en un molde cilíndrico de acero de 55,0 mm de diámetro, el cual se calienta previamente en la prensa a 90 °C. El residuo se comprime en una prensa hidráulica, como se muestra en la Figura 2.1, hasta aproximadamente 5800 kPa de presión, durante 5, 15, 30 y 45 minutos. La presión y la temperatura que se utiliza en la compresión de las briquetas se seleccionan debido a que es la máxima presión y temperatura que alcanza la prensa hidráulica. Sin embargo, en la literatura se encuentran que en la elaboración de briquetas se obtienen mejores resultados utilizando una presión y temperatura más alta (Kaliyan y Morey, 2009). Transcurrido el tiempo, el molde

es retirado de la prensa, se deja enfriar hasta que alcance la temperatura ambiente y se retira la briqueta. Finalmente, la briqueta se pesa y con un vernier se mide el diámetro y la altura. La densidad absoluta de las briquetas se determina dividiendo la masa entre el volumen, el cual se calcula asumiendo que la briqueta es un cilindro.

La prueba con los diferentes tiempos de prensado lleva a cabo únicamente con los Sr, para encontrar el tiempo en el que la briqueta presenta mayor resistencia a la compresión. Las briquetas producidas a partir de los otros materiales se realizan con un tiempo de prensado de 30 min. La producción de los combustibles densificados se llevó a cabo en las instalaciones del Instituto de Biotecnología y Agroindustria de la Universidad Nacional de Colombia.

Tabla 2.2 Composición de las briquetas.

Residuo	Porcentaje (%)					
	BSr	BEs	BHo	BSm	BM1	BM2
Sr	100	0	0	0	32,7	25
Es	0	100	0	0	18,7	25
Ho	0	0	100	0	21,5	25
Sm	0	0	0	100	27,1	25

BSr: Briquetas de sarmientos, BEs: Briquetas de escobajos, BHo: Briquetas de hollejos, BSm: Briquetas de semillas, BM1: Briquetas mezcla 1, BM2: Briquetas mezcla 2.

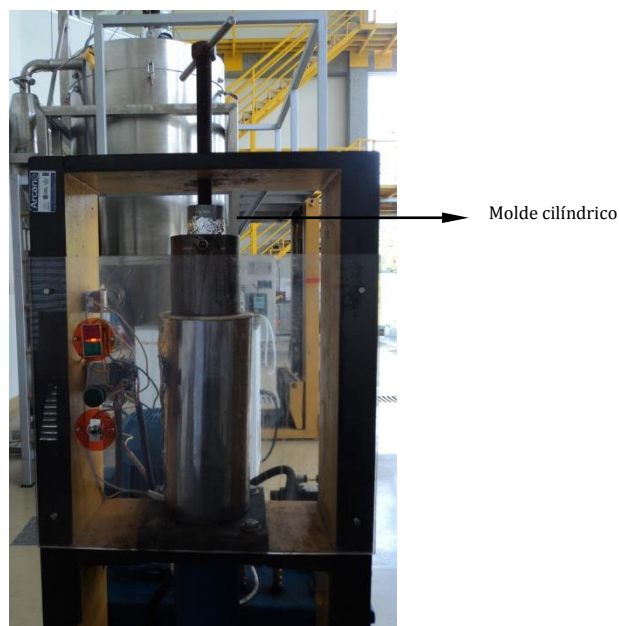


Figura 2.1 Prensa hidráulica empleada en la producción de las briquetas.

2.3.2 Determinación de la resistencia a la compresibilidad

La resistencia a la compresibilidad es la carga máxima que un combustible densificado puede soportar antes de sufrir agrietamiento o rotura. La determinación de la resistencia a la compresibilidad se realiza mediante pruebas de compresión axial y diametral, las cuales consisten en ubicar el combustible densificado entre dos placas planas paralelas y aplicar carga a velocidad constante, hasta que la briqueta falla (Kaliyan y Morey, 2009). Estas pruebas simulan el esfuerzo a la compresión que se produce en el almacenamiento debido al peso de las briquetas que se encuentran en la parte superior. Los análisis se desarrollan en el Laboratorio de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia, empleando una prensa universal para las pruebas de compresión axial y una prensa sistematizada con una celda de carga de 5 KN (TEDEA-Huntleigh, modelo 615) en las pruebas de compresión diametral. Ambos experimentos se llevan a cabo a una velocidad de 1,09 mm/min. Los cálculos de resistencia a la compresibilidad (RC) se realizan por medio de la ecuación (2.5), donde F es la fuerza de colapso (N), d es el diámetro de la briqueta (mm) y h es la altura de la briqueta (mm). En la Figura 2.2 se muestra un ensayo de compresión diametral donde la briqueta se somete a la carga verticalmente. Para el caso de la compresión axial, la briqueta se ubica horizontalmente.

$$RC = \frac{2}{\pi} * \frac{F}{dh} \quad (2.5)$$



Figura 2.2 Prueba de compresión diametral.

2.3.3 Obtención de carbonizados

Los carbonizados de los residuos se obtienen en un proceso de desvolatilización realizado en el Laboratorio de Combustión Combustible de la Universidad del Valle. La desvolatilización se lleva a cabo en un reactor de arrastre que consta de un reactor tubular cerámico, un horno tubular, un controlador de temperatura y un suministro de gases, como muestra la Figura 2.3. Las pruebas se llevan a cabo con cada uno de los residuos, los cuales son secados previamente a 70 °C, molidos y cribados en tamices ASTM, con la finalidad de conseguir un tamaño de partícula pasante malla 60. En el desarrollo de la prueba, los residuos son fluidizados con una mezcla de gases nitrógeno-oxígeno (Nitrógeno: 3546,7 cm³/min y oxígeno: 72,4 cm³/min) a lo largo del reactor tubular, el cual es calentado por el horno tubular. El oxígeno se utiliza en la mezcla de gases para facilitar la oxidación, y evitar la condensación de partículas pesadas liberadas. En la parte inferior del reactor se recogen los carbonizados en un recipiente de vidrio y los gases producidos se direccionan a una cabina de extracción. El proceso de desvolatilización se realiza a 600 y 800 °C.

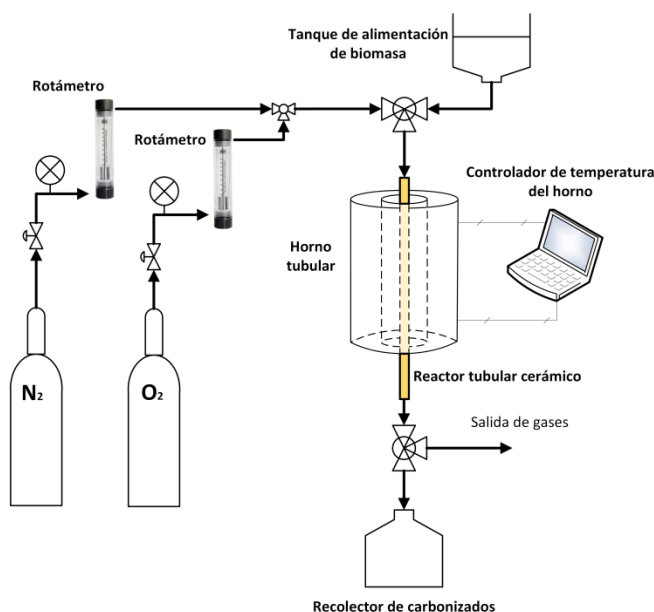


Figura 2.3 Esquema del equipo de pirólisis.

2.3.4 Caracterización química de las briquetas y los carbonizados

En la caracterización de las briquetas y los carbonizados se emplea el análisis próximo, análisis último, poder calorífico y análisis termogravimétrico. La metodología de cada uno de estos análisis es igual a la descrita en el ítem 1.3.4 del capítulo 1.

2.3.5 Parámetros cinéticos de combustión

Los parámetros cinéticos de la combustión en estado sólido de las briquetas se evalúan empleando los resultados de los análisis termogravimétricos realizados previamente. La energía de activación se calcula por medio de dos métodos cinéticos iso-conversionales: el método Starink y el método Friedman. El orden de reacción se evalúa utilizando la metodología de Avrami.

El método Starink se desarrolló a partir de la aproximación de la expresión del método Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (Xu *et al.*, 2014) y el método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (Peng *et al.*, 2015), los cuales son mostrados en la ecuación (2.6) y (2.7), respectivamente.

$$\ln \beta_i = \left[\frac{AE}{RG(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} = C_0 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2.6)$$

$$\ln \left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2} \right) = \ln \left(\frac{A_k R}{E_k} \right) - \frac{E_k}{RT_{pi}} = C_k - \frac{E_k}{RT_{pi}} \quad (2.7)$$

El método de Starink argumenta que las expresiones de aproximación del método FWO y del método KAS pueden ser transformadas en la misma fórmula general, la cual es descrita como se muestra en la ecuación (2.8), donde β es la velocidad de calentamiento ($\beta = d\alpha/dT$), T es la temperatura en K, E es la energía de activación y R es la constantes de los gases (8,315 J/mol K) (Gai *et al.*, 2015). El método de Starink se caracteriza de los métodos FWO y KAS por calcular con mayor precisión la energía de activación (Gai *et al.*, 2013).

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^{1.8}} \right) = C_s - 1.0037 \frac{E}{RT} \quad (2.8)$$

El método Starink se desarrolla con la conversión de la biomasa, α , calculada mediante la ecuación (2.9), donde W_0 , W_t and W_∞ son las masas de la muestra al inicio, al tiempo t y al final de la reacción, respectivamente. Diferentes valores de conversión se fijan en los datos de las tres velocidades de calentamiento analizadas y una línea recta puede ser obtenida al graficar $\ln(\beta/T^{1.8})$ versus $1/T$. La pendiente de la línea recta corresponde al término $-1.0037E/RT$, de donde puede ser calculada la energía de activación

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (2.9)$$

El método Friedman se evalúa empleando la ecuación (2.10) (Jelic *et al.*, 2010), donde A y n representan el factor de frecuencia y el orden de reacción, respectivamente. Al igual que el método Starink, se fijan diferentes valores de conversión y al graficar $\ln(\beta(d\alpha/dT))$ versus $1/T$ se obtiene la pendiente, que corresponde a la energía de activación.

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln[A(1 - \alpha)^n] - \frac{E}{RT} \quad (2.10)$$

El orden de reacción se calcula por medio del método de Avrami el cual se describe como se muestra en la ecuación (2.11). En la ecuación, k es la constante de velocidad y está representada por la ecuación de Arrhenius: $k(T) = A \exp(-E/RT)$. Al aplicar doble logaritmo a la ecuación (2.11) se puede obtener la ecuación (2.12), y al graficar $\ln(-\ln(1 - \alpha))$ versus $\ln\beta$ a temperaturas fijas, se calcula la pendiente que corresponde al orden de reacción, n .

$$\alpha = 1 - \exp\frac{-k(T)}{\beta^n} \quad (2.11)$$

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = \ln A - \frac{E}{RT} - n \ln \beta \quad (2.12)$$

2.4 Resultados y discusión

A partir de los residuos de uva se elaboran briquetas y carbonizados, con la finalidad de evaluar el potencial energético de estos productos por medio de análisis próximo, último, poder calorífico y análisis termogravimétrico. Adicionalmente, con los resultados del análisis termogravimétrico se determinan los parámetros cinéticos de combustión de las briquetas. A continuación se presenta la discusión de los resultados obtenidos.

2.4.1 Combustibles densificados

La producción de combustibles densificados se realiza en dos etapas. En la primera etapa se producen briquetas a partir de Sr, empleando cuatro tiempos de prensados diferentes, con la finalidad de evaluar la influencia del tiempo de prensado en la resistencia a la compresibilidad de las briquetas. Una vez se establece el tiempo de prensado que se va a utilizar, se elaboran briquetas a partir de Es, Ho, Sm y de dos mezclas. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

- **Influencia del tiempo de prensado en la resistencia a la compresión axial de briquetas elaboradas a partir de sarmientos.**

Con la finalidad de evaluar el tiempo de prensado en la resistencia a la compresión axial de los combustibles densificados, se elaboran briquetas a partir de sarmientos (BSr), empleando aproximadamente 5800 kPa de presión, 90 °C y tiempos de pensado de: 5, 15, 30 y 45 min. En las pruebas de compresión axial, las briquetas se someten a diferentes cargas de presión sin que se presente fractura en todo el transcurso de la prueba. La máxima presión que se aplica a las briquetas en el análisis es de 110,3 MPa (máxima presión de la prensa). Al retirar la briketa de la prensa se observó que ésta tenía una consistencia más compacta que antes de ser sometida al análisis. Este resultado indica que las briquetas se pueden someter a mayor presión durante su elaboración, lo cual posiblemente mejoraría sus características de resistencia y densidad.

- **Influencia del tiempo de prensado en la resistencia a la compresión diametral de briquetas elaboradas a partir de sarmientos.**

Los resultados de la resistencia a la compresión diametral en los cuatro tiempos de prensado evaluados se muestran en la Figura 2.4. Aquí se observa que la resistencia a la compresión diametral incrementa hasta el tiempo de prensado de 30 min y posteriormente, en el tiempo de prensado de 45 min, la resistencia a la compresión de las briquetas disminuye. El comportamiento de estos resultados podría explicarse en el hecho que el almidón, proteínas, fibra soluble y lignina de la biomasa actúan como aglutinantes en presencia de calor, y a medida que incrementa el tiempo de exposición de la biomasa a la presión y temperatura de prensado, el calor se homogeniza en la briketa permitiendo que gran parte de los agentes aglutinantes actúen y den mayor resistencia. Sin embargo, transcurrido cierto tiempo de prensado, la temperatura se vuelve homogénea y constante en la biomasa, y esto hace que el aceite contenido en la estructura de la materia prima se solubilice y actúe como lubricante entre las partículas. Con base en los resultados anteriormente descritos, se selecciona 30 min como tiempo de prensado para la producción de las briquetas a partir de los otros residuos y mezclas.

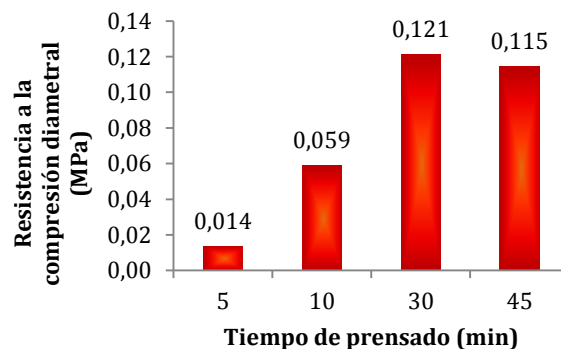


Figura 2.4 Evaluación del tiempo de prensado de las briquetas de sarmientos en la resistencia a la tracción diametral.

▪ **Producción de briquetas a partir de residuos de uva**

A partir de los residuos de uva se elaboran briquetas de sarmientos (BSr), escobajos (BEs), hollejos (BHo), semillas (BSm) y de dos mezclas denominadas BM1 y BM2, como se muestra en la Figura 2.5. Las BSm no logran ser compactadas siguiendo la metodología propuesta, posiblemente por el alto contenido de aceite en la estructura de las Sm, el cual actúa como lubricante entre las partículas e inhibe las propiedades de unión de componentes como el almidón, proteína y fibras solubles (Kaliyan y Morey, 2009).

Los resultados de las características físicas que se registran y calculan de las briquetas se muestran en la Tabla 2.3. Aquí se puede observar que la altura que alcanzan las briquetas se encuentra en un rango de 13 - 16 mm, y el diámetro es de aproximadamente 55 mm. El peso de las briquetas varía entre 26 - 27 g, esto indica que durante la producción se pierde entre 10 y 13 % de la masa inicial de la biomasa (30 g) destinada para la elaboración de la briketa. El valor de la densidad absoluta de las briquetas es similar, exceptuando las BSr que presentan una densidad inferior. Aunque se espera que a mayor densidad, la resistencia a la compresión diametral aumente, los resultados no presentaron relación entre estos dos parámetros. Sin embargo, las briquetas no son totalmente regulares, y es posible que al calcular la densidad aparente, se observe una tendencia relacionada con la resistencia a la compresión. En la tabla también se observa que las BSr y BHo presentan los valores más altos de resistencia a la compresión diametral, esto indica que en condiciones de almacenamiento y transporte, estas briquetas soportan mayor presión que la BEs, BM1 y BM2, presentando menores daños por fractura. Las pruebas de resistencia a la compresión axial no se realizan debido a que los resultados de las BSr muestran que en este análisis, las briquetas pueden soportar altas presiones sin presentar fractura.

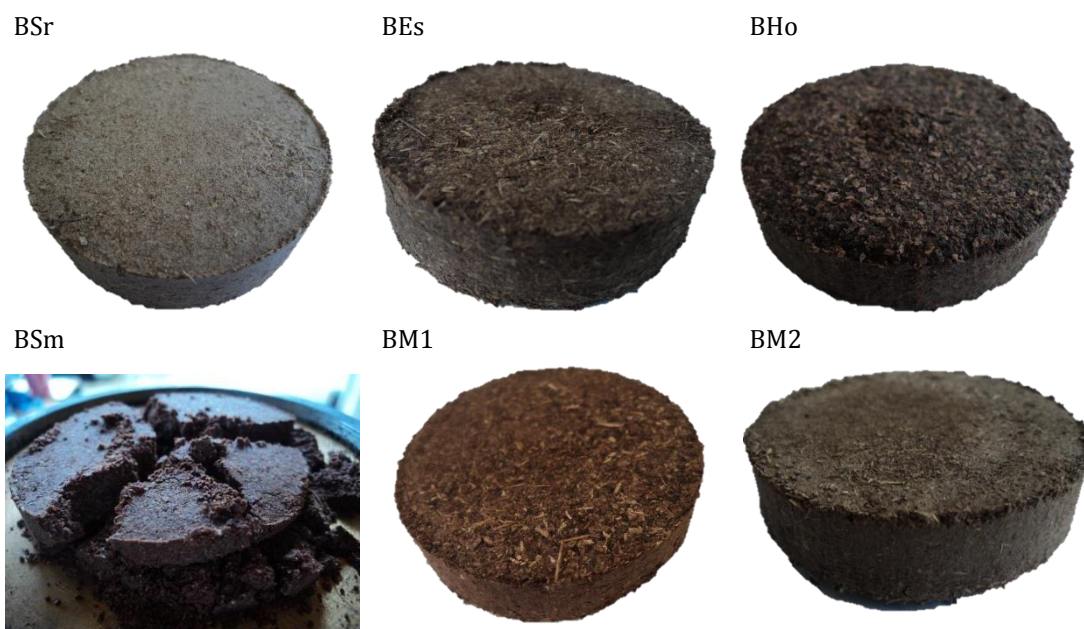


Figura 2.5 Briquetas producidas con residuos de uva.

Tabla 2.3 Prueba mecánica de resistencia a la tracción diametral.

Muestra	Altura (mm)	Diámetro (mm)	Peso (g)	Densidad absoluta (kg/m ³)	Resistencia a la compresión diametral (MPa)
BSr	16,282 ± 0,231	55,042 ± 0,103	26,451 ± 0,013	9,395	0,121
BEs	13.459 ± 0.153	55,172 ± 0,105	26,427 ± 0,673	11,328	0,025
BHo	13.668 ± 0.212	54,915 ± 0,145	27,098 ± 0,192	11,492	0,115
BM1	14.221 ± 0.248	55,072 ± 0,151	27,263 ± 0,361	11,081	0,057
BM2	13.849 ± 0.223	55,019 ± 0,147	26,967 ± 0,208	11,266	0,048

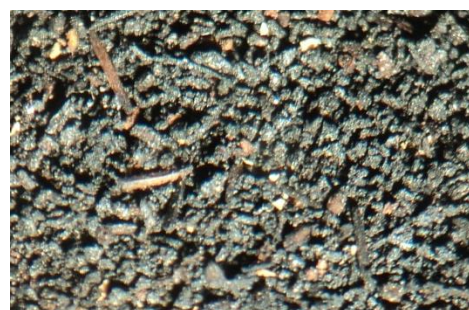
2.4.2 Características químicas de las briquetas y carbonizados

Las briquetas y carbonizados se obtienen como alternativas para incrementar el valor económico y energético de los residuos de uva. En la Figura 2.6 se muestran imágenes de los carbonizados que se obtienen a 800 °C. Las características químicas de las briquetas y carbonizados se determinan empleando análisis próximo, último y termogravimétrico, como se presenta en las Tabla 2.4 y Tabla 2.5, respectivamente.

CSr



CEs



CHo



CSm

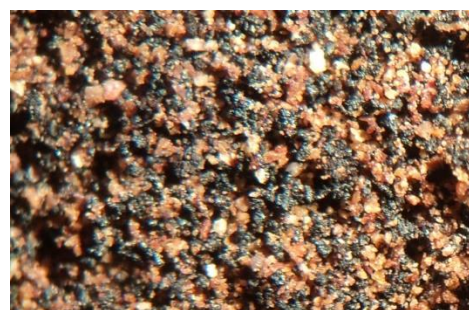


Figura 2.6 Carbonizados obtenidos por pirólisis a 800 °C. CSr: Carbonizados de sarmientos, CEs: Carbonizados de escobajos, CHo: Carbonizados de hollejos, CSm: Carbonizados de semillas.

Tabla 2.4 Análisis próximo, último y poder calorífico de las briquetas.

Muestra	Análisis próximo				HHV MJ/kg	Análisis último				
	% HM	% MV ^a	% CZ ^a	% CF ^a		%C ^b	%H ^b	%N ^b	%S ^b	%O ^b
BSr	6,50	81,82	3,34	14,85	18,44	51,52	7,35	0,77	0,07	40,30
BEs	6,30	71,65	6,21	22,15	18,87	54,01	7,05	1,86	0,11	36,97
BHo	5,72	84,98	2,70	12,32	21,89	56,20	8,22	1,58	0,14	33,87
BM1	6,19	79,00	3,79	17,22	20,14	54,63	7,64	1,60	0,11	36,02
BM2	6,82	78,58	3,91	17,52	20,63	54,70	7,70	1,63	0,12	35,85

^aBase seca; ^bbase seca libre de cenizas.

Tabla 2.5 Análisis próximo, último y poder calorífico de los carbonizados.

Muestra	Análisis próximo				HHV MJ/kg	Análisis último				
	%HM	%MV ^a	%CZ ^a	%CF ^a		%C ^b	%H ^b	%N ^b	%S ^b	%O ^b
CSr6	6,12	75,47	5,31	19,23	19,72	57,10	6,16	0,95	0,06	35,72
CSr8	6,55	67,28	8,06	24,67	20,18	57,28	6,98	0,81	0,10	34,83
CEs6	8,13	62,67	9,99	27,34	19,93	60,60	6,52	1,73	0,08	31,07
CEs8	9,19	49,14	15,44	35,43	22,94	70,41	5,67	1,98	0,09	21,85
CHo6	6,70	82,45	4,03	13,52	21,90	57,36	7,91	1,92	0,13	32,68
CHo8	7,83	81,26	4,40	14,35	22,02	58,05	8,05	1,94	0,15	31,81
CSm6	7,88	71,38	4,32	24,31	22,76	61,43	7,41	3,01	0,17	27,99
CSm8	7,77	69,42	4,73	25,86	22,94	62,14	7,30	2,93	0,17	27,46
CM1_6	7,58	70,36	6,27	23,38	21,99	61,45	7,31	2,46	0,11	28,67

^aBase seca; ^bbase seca libre de cenizas. Cx6: Carbonizado del residuo x obtenido a 600 °C. Cx8: Carbonizado del residuo x obtenido a 800 °C.

El análisis próximo de las briquetas (Tabla 2.4) muestra que las BEs tienen la mayor concentración de CF (22,15%), seguidas por las BM1(17,22%) y BM2 (17,52%). El mayor porcentaje de MV se presenta en las BHo (84,98%) y BSr (81,82%), mientras que la mayor cantidad de cenizas se encuentran en las BEs (6,21%). El porcentaje de humedad es similar en todas las briquetas, donde el rango varía entre 5,72 y 6,86%, valores que corresponden a las BHo y BM2, respectivamente. En los resultados del HHV, las BHo (21,89 MJ/kg) reportan el mayor contenido energético, seguidas por la BM1 (20,15 MJ/kg) y BM2 (20,63 MJ/kg). El mayor HHV en las BHo es congruente con los datos del análisis último, debido a que estas briquetas tienen el mayor porcentaje de C e H y menor contenido de O, respecto a las otras muestras. Lo anterior significa que en su estructura se encuentra mayor número de enlaces C-H, los cuales liberan más energía que los C-O. La relación entre el HHV y el análisis último también se observa en las BSr y BEs, las cuales tienen menor concentración de C y mayor contenido de O, respecto a las demás briquetas, indicando que el HHV es menor como lo reporta la tabla.

Como se esperaba, el análisis próximo de los carbonizados que se obtienen a 600 (C6) y 800 (C8) °C (Tabla 2.5) muestra que la concentración de CF es mayor en los C8 que en los C6, para el mismo tipo de residuo. Sin embargo, la diferencia del porcentaje de CF entre C6 y C8 es mayor en los CSr y CEs que en los CHo y CSm. Este resultado indica que mediante el proceso de pirólisis a 800 °C, se logró una mayor desvolatilización en los Sr y Es en comparación con el resto de residuos. En la tabla también se observa que el porcentaje de MV es mayor en los C6 que en los C8, para el mismo tipo de residuo. La mayor concentración de CF se presenta en los CEs8 (35,43%) y el mayor porcentaje de MV se observa en los CHo6 (82,45%). El porcentaje de CZ también aumenta con el incremento de la temperatura de pirólisis de los residuos. Los CEs8 contienen una concentración de CZ mucho mayor que el resto de carbonizados (15,44%). Esta característica puede afectar negativamente el HHV del CEs8, contribuir a la formación de escoria en la combustión y, dependiendo de los componentes de estas CZ, también podría tener un efecto catalizador en el proceso de combustión. Los resultados del contenido de humedad muestran que este parámetro es mayor en los C8 que en los C6 para el mismo tipo de residuo. Este comportamiento se presenta porque la pirólisis que se realiza a 800 °C logra una mayor desvolatilización de compuestos que la pirólisis a 600 °C. Como consecuencia de lo anterior, los C8 son más porosos y por tanto más higroscópicos que los C6.

En los datos del HHV de los carbonizados, los C8 contienen más energía que los C6, para el mismo tipo de residuo. Los CEs8 y CSm8 muestran los valores de HHV más alto, al igual que el mayor porcentaje de C, respecto a los demás carbonizados. El menor contenido energético al igual que el menor porcentaje de C, los reporta la muestra CSr6. Los porcentajes de S de los carbonizados varía en un rango de 0,06 – 0,17%, valores que pertenecen a CSr6 y a los CSm (CSm6 y CSm8), respectivamente. La mayor concentración de N es presentada por los CSm, mientras que los CSr tienen el menor contenido de N. Con base en los resultados que se observan en la tabla, se espera que en procesos de combustión, los CSm entreguen más energía, tengan un mayor tiempo de residencia en el proceso y también que generen mayor cantidad de compuestos contaminantes tipo NO_x y SO_x. De los CSr6 se espera un comportamiento opuesto a los CSm, ya que los resultados indican que en procesos de combustión el contenido energético, el tiempo de residencia en el proceso y la cantidad de compuestos NO_x y SO_x que se pueden formar, es menor respecto a los otros carbonizados.

Con la finalidad de comparar algunos cambios que presenta el mismo tipo de residuo al ser densificado y desvolatilizado, se construyen las Figura 2.7 y Figura 2.8, en las cuales se muestra respectivamente, el índice de reactividad (MV/CF) y el HHV de los residuos, briquetas y carbonizados. La MV y CF de los residuos y carbonizados a 800°C de la mezcla 1 se calcula multiplicando la fracción del residuo que conforma la mezcla (Sr: 0,327, Es: 0,187, Ho: 0,217, Sm: 0,271) con el porcentaje de MV y CF de los residuos y carbonizados a 800°C que se presentan en las Tabla 1.8 y Tabla 2.4. Con estos resultados se determina el HHV mediante la ecuación (1.5) del capítulo 1. En la Figura 2.7 el índice de reactividad de cada una de las materia primas disminuye de residuos a briquetas, de briquetas a C6 y de C6 a C8, a excepción de las briquetas que muestran un incremento en el índice de reactividad en las briquetas. El incremento en el índice de reactividad de briquetas a carbonizados se explica por el proceso

de pirólisis al que son sometidos los residuos, el cual tiene como objetivo retirar la MV de la muestra. De otro lado, el aumento del índice de reactividad de los residuos a briquetas se debe al calentamiento al que es sometida la muestra en el proceso de elaboración de la briqueta, el cual retira agua y posiblemente una pequeña fracción de MV.

La Figura 2.8 muestra que en general, el HHV es mayor de residuos a briquetas, de briquetas a C6 y de C6 a C8. Sin embargo, este incremento no es igual en todos los residuos. Los Es muestran que el HHV incrementa de 17,39 a 22,94 MJ/kg, lo que indica que la energía de los residuos de Es aumenta 31,91 % cuando se desvolatilizan a 800 °C. En el caso de los Sr, Ho y Sm, el aumento en el HHV de residuo a C8 es de 8,67, 6,95 y 6,55%, respectivamente. En cuanto a la comparación del HHV entre residuos sin procesar y briquetas del mismo tipo de residuo, los Es también muestran un incremento mayor que el resto de muestras, el cual corresponde a 8,51%. De otro lado, de la figura se puede analizar que las briquetas M1 tiene un valor intermedio entre las briquetas de mayor y menor HHV, incluso el HHV de M1 es mayor que CSr6, CSr8 y CES6. Por lo anterior y teniendo en cuenta que un proceso de densificación es más económico que un proceso de desvolatilización, las BM1 son una alternativa para obtener un poder calorífico similar a los carbonizados de Sr y Es empleando este mismo tipo de residuos.

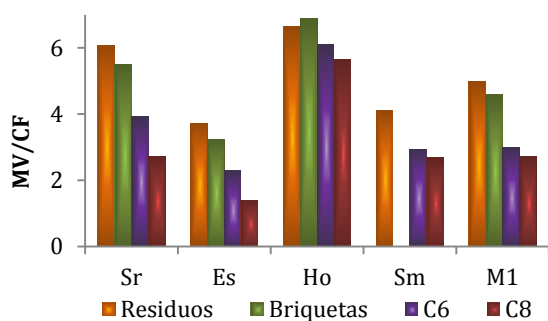


Figura 2.7 Índice de reactividad de los residuos, briquetas y carbonizados de diferentes partes de la uva. C6: carbonizados a 600 °C, C8: Carbonizados a 800 °C.

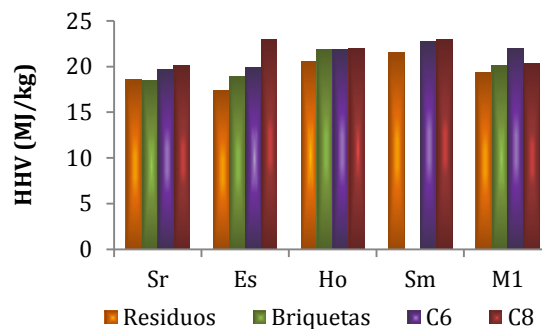


Figura 2.8 Poder calorífico superior de los residuos briquetas y carbonizados de diferentes partes de la uva. C6: carbonizados a 600 °C, C8: Carbonizados a 800 °C.

Los análisis termogravimétricos de las briquetas se realizan en atmósfera oxidante a 10, 20, y 40 °C/min, como se presenta en los perfiles TG-DTG de la Figura 2.9. La figura muestra que las curvas TG tienen un comportamiento similar en todas las briquetas evaluadas, donde la biomasa se descompone en varias etapas sin formación de compuestos intermedios estables. De la misma manera, las curvas DTG de las briquetas presentan la misma tendencia, la cual consta de tres picos principales que corresponden al secado, desvolatilización y combustión de char (Brown, 2004; López-González *et al.*, 2013; Kok y Özgür, 2013). Con la finalidad de entender mejor el comportamiento en la degradación térmica a la combustión de las briquetas se construye la Tabla 2.6 que reúne los parámetros: Temperatura de la región de reacción (T_{rr}),

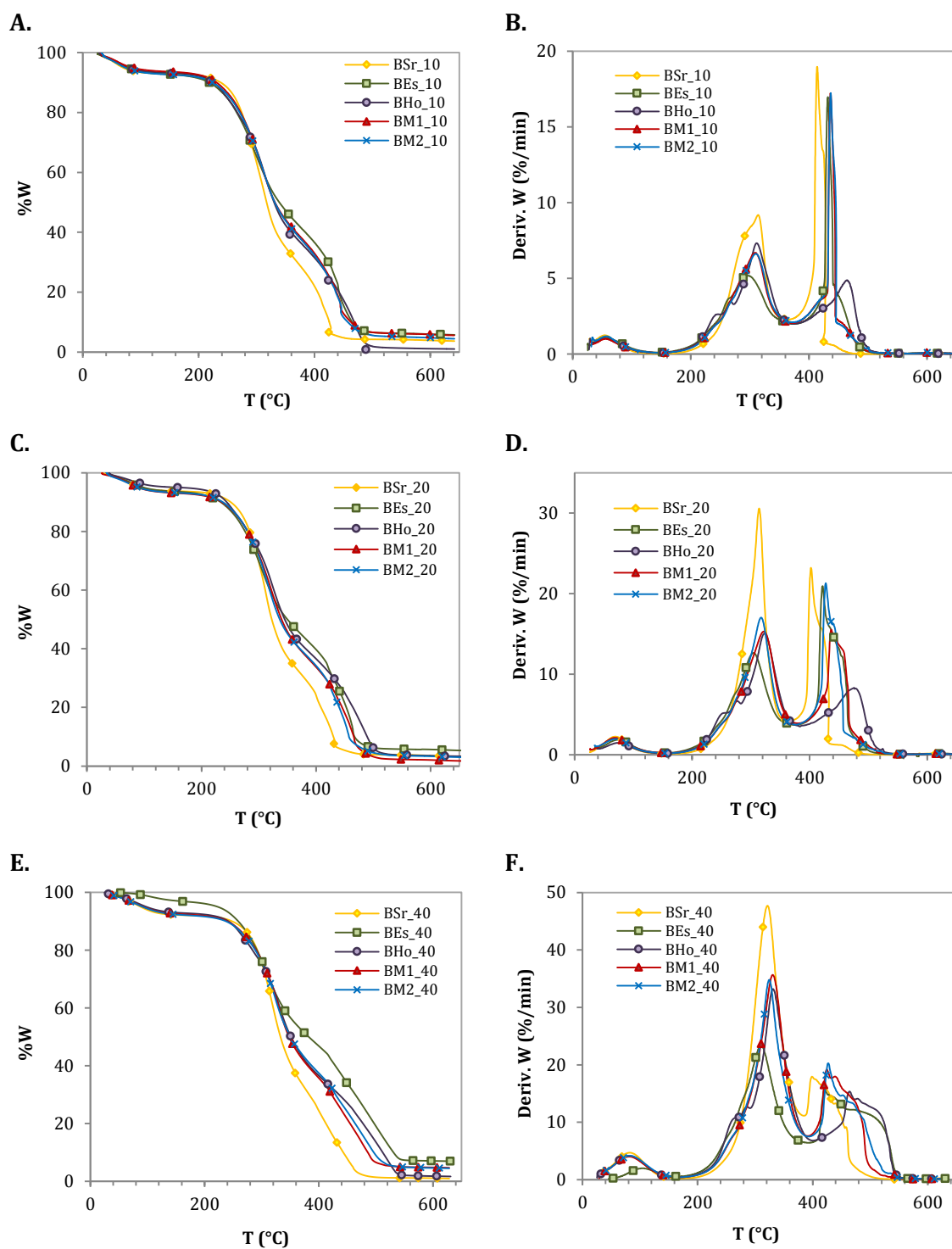


Figura 2.9 Curvas TG (A., C., E.) y DTG (B., D., F.) de las briquetas, realizadas a velocidades de calentamiento de 10, 20 y 40 °C/min.

temperatura de la velocidad pico de pérdida de masa (T_p), velocidad máxima de pérdida de masa (DTG_{max}) y pérdida de masa total (PM). En la tabla se observa que T_{rr} aumentan al incrementar la velocidad de calentamiento. En la primera y segunda región de reacción, los parámetros T_p y DTG_{max} , también incrementan su valor al aumentar la velocidad de calentamiento. Sin embargo, la tercera región de reacción no presenta una tendencia clara en estos parámetros. Por otra parte, el parámetro PM muestra pequeñas fluctuaciones en las diferentes velocidades de calentamiento evaluadas. Este comportamiento también es reportado por Jeguirim y Trouvé (2009) quienes explican que la pérdida de masa en cualquier etapa está determinada principalmente por los componentes mayoritarios de la muestra evaluada y esto no se afecta por la velocidad de calentamiento.

Si se compara los perfiles DTG a 20 °C/min de las briquetas, se puede observar que la temperatura a la que inicia la desvolatilización es similar en todas las muestras (156 – 165 °C). Sin embargo, la temperatura final de la combustión del char (región de reacción III) varía de 487 a 537 °C, valores que corresponden a las BSr y BHo, respectivamente. Estos resultados indican que el tiempo de residencia de las BHo es mayor que el resto de briquetas en el proceso de combustión, por tanto este tipo de briqueeta requiere más tiempo para entregar la energía que contiene.

Los carbonizados obtenidos por pirólisis también se analizaron termogravimétricamente, empleando una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, como lo muestran los perfiles TG-DTG de la Figura 2.10. En la figura se observa que los carbonizados tienen tendencias similares en las curvas TG-DTG, donde se observa la descomposición de las muestras en diferentes etapas y la formación de tres picos principales. Con la finalidad de hacer un mejor análisis de estos resultados se construye la Tabla 2.7 con los parámetros más representativos. En la tabla se observa que la temperatura de inicio de la segunda región de reacción (desvolatilización) se encuentra en un rango de 133 – 162 °C. En el caso de los CSr y CE, la temperatura de inicio de la desvolatilización es mayor en los carbonizados obtenidos a 800 °C. Esta diferencia no se presenta en la CHo y CSm, los cuales muestran la misma temperatura de inicio a la desvolatilización entre los carbonizados obtenidos a 600 y 800 °C. La tercera región de reacción inicia en un rango de temperatura de 363 – 385 °C, donde los carbonizados producidos a 800 °C tienen una temperatura de inicio menor a la de los carbonizados obtenidos a 600 °C.

Los resultados de la región de reacción II muestran que CSr8, CHo8, CSm8 tienen una DTG_{max} inferior a CSr6, CHo6 y CSm, respectivamente. En el caso de la región de reacción III, se observan que la DTG_{max} no presenta una tendencia clara entre los carbonizados obtenidos a partir del mismo residuo. En cuanto a PM, al comparar este parámetro en la región de reacción II, entre los carbonizados a partir del mismo residuo a 600 y 800 °C, se observa que los primeros pierden más masa que los segundos, esto se debe a que los carbonizados a 600 °C tienen mayor MV en su composición. En la tercera región de reacción no se observa una tendencia clara con el parámetro de pérdida de masa.

Tabla 2.6 Parámetros principales de degradación térmica.

Muestra	Región de evaporación				Región de reacción II				Región de reacción III			
	T _{rr} (°C)	T _p (°C)	DTG _{max} (%/min)	PM (%)	T _{rr} (°C)	T _p (°C)	DTG _{max} (%/min)	PM (%)	T _{rr} (°C)	T _p (°C)	DTG _{max} (%/min)	PM (%)
BSr												
10	29 - 159	51,3	1,2	6,8	159 - 363	312,8	9,2	61,2	363 - 467	413,0	18,5	27,4
20	29 - 165	68,8	2,3	6,2	165 - 367	313,0	30,2	60,7	367 - 487	402,0	23,2	29,0
40	29 - 174	81,3	4,7	8,0	174 - 385	321,6	47,7	62,7	385 - 523	398,1	17,9	28,2
BEs												
10	34 - 143	53,1	0,2	7,0	143 - 371	296,7	5,2	50,1	371 - 511	428,7	16,8	36,2
20	34 - 162	78,2	1,1	6,5	162 - 376	304,4	12,6	49,0	376 - 522	421,9	20,9	38,6
40	34 - 171	106,2	2,0	3,2	171 - 397	311,0	23,4	49,5	397 - 565	421,3	15,7	40,1
BHo												
10	32 - 153	51,1	1,0	6,8	153 - 374	311,1	7,3	56,3	374 - 519	465,1	4,9	35,4
20	32 - 158	72,8	1,5	5,0	158 - 382	323,6	15,1	55,0	382 - 537	477,0	8,2	36,1
40	32 - 169	78,6	4,1	7,2	169 - 401	331,6	33,1	56,4	401 - 558	463,8	15,3	34,4
BM1												
10	30 - 139	53,2	1,0	6,3	139 - 370	307,4	6,7	54,1	370 - 518	435,8	16,9	33,3
20	30 - 156	65,9	2,1	6,8	156 - 381	319,3	15,2	55,3	381 - 523	435,3	15,0	35,3
40	30 - 173	78,4	4,0	7,7	173 - 393	328,2	35,3	55,1	393 - 554	422,4	18,6	32,3
BM2												
10	33 - 139	53,8	1,2	7,2	139 - 368	309,9	6,5	53,3	368 - 518	436,1	16,9	34,2
20	33 - 157	67,9	1,9	6,8	157 - 376	314,8	16,8	54,0	376 - 533	426,4	21,0	35,5
40	33 - 173	79,9	4,2	8,0	173 - 394	323,0	34,5	53,4	394 - 554	427,5	20,3	33,8

T_{rr}: Temperatura de la región de reacción. T_p: Temperatura de la velocidad pico de pérdida de masa. DTG_{max}: Velocidad máxima de pérdida de masa. PM: Pérdida de masa total

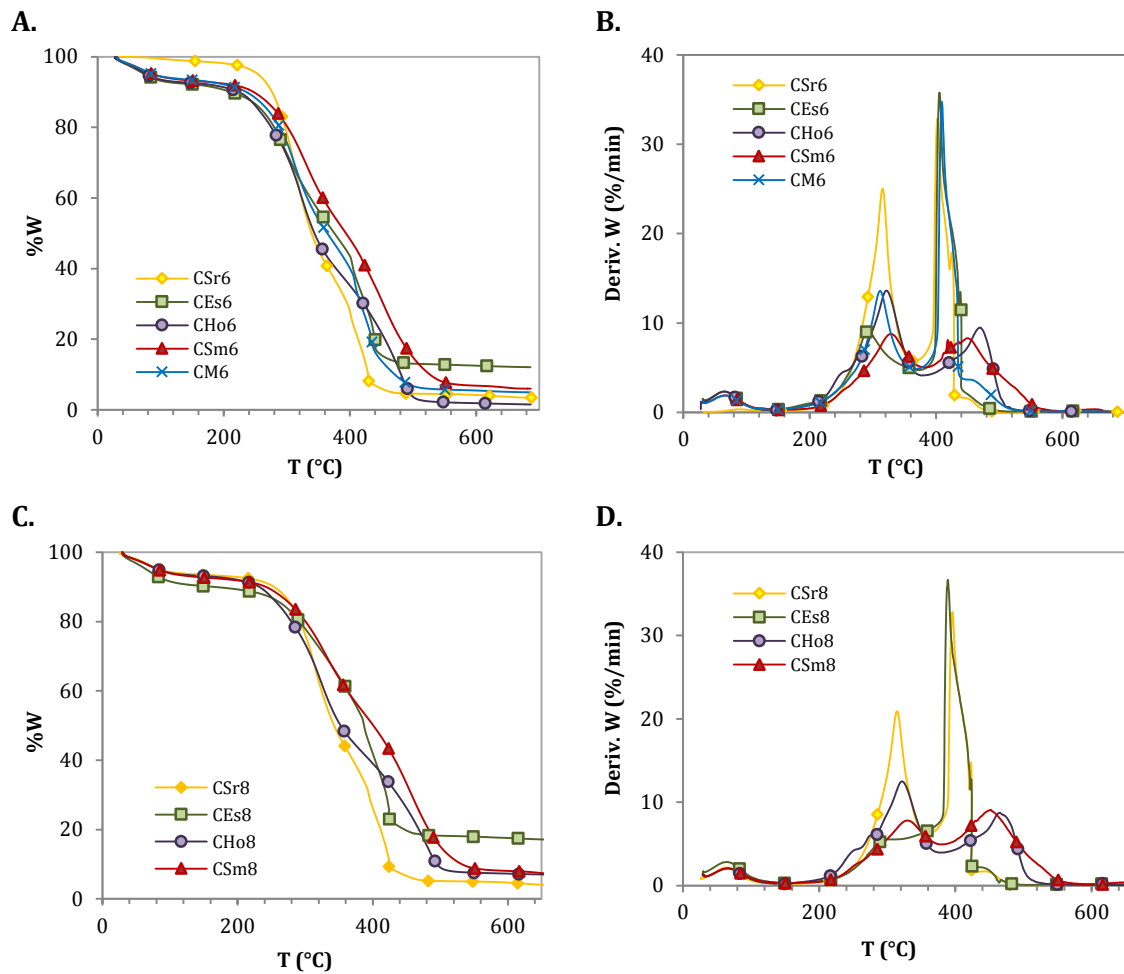


Figura 2.10 Curvas TG (A., C.) y DTG (B., D.) de los carbonizados, realizadas a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

Tabla 2.7 Principales parámetros de la degradación térmica de los carbonizados.

Muestra	Región de evaporación				Región de reacción II				Región de reacción III			
	T _{rr} (°C)	T _p (°C)	DTG _{max} (%/min)	PM (%)	T _{rr} (°C)	T _p (°C)	DTG _{max} (%/min)	PM (%)	T _{rr} (°C)	T _p (°C)	DTG _{max} (%/min)	PM (%)
CSr6					154 - 363	315,5	25,0	57,9	363 - 488	402,3	32,8	36,2
CSr8	26 - 158	63,3	2,2	6,4	158 - 358	314,2	20,9	49,1	358 - 487	395,6	32,7	39,1
CEs6	29 - 133	64,5	2,8	7,6	133 - 377	289,9	9,0	42,9	377 - 515	405,8	35,7	36,6
CEs8	29 - 162	62,6	2,8	9,9	162 - 317	289,5	5,3	16,6	317 - 500	388,9	36,7	55,3
CHo6	30 - 148	60,8	2,3	7,4	148 - 377	318,9	13,5	52,4	377 - 581	465,9	9,3	38,2
CHo8	30 - 148	63,1	2,0	6,9	148 - 375	319	12,4	48,9	375 - 581	461,9	8,6	36,9
Csm6	30 - 154	63,1	1,9	6,8	154 - 385	324,6	8,7	41,0	385 - 607	446,0	8,2	45,4
Csm8	30 - 154	62,4	2,0	7,3	154 - 379	326,7	7,8	37,1	379 - 607	448,3	9,0	47,5
CM1_6	30 - 137	64,1	1,9	6,4	137 - 365	311,4	13,6	43,9	365 - 550	408,7	34,6	44,0

2.4.3 Parámetros cinéticos

Con los resultados del análisis termogravimétrico de las briquetas se determina la energía de activación siguiendo los métodos Starink y Friedman, y el orden de reacción, por medio de la metodología de Avrami. En la Figura 2.11 y Figura 2.12 se presentan las líneas de regresión calculadas a cada una de las briquetas, empleando los métodos Starink y Friedman, respectivamente. En la Tabla 2.8 se presenta la energía de activación y el coeficiente de correlación determinados por los dos métodos en cada una de las briquetas. En esta tabla se observa que la energía de activación de las cinco briquetas evaluadas varía entre las diferentes conversiones, en los dos métodos. Este comportamiento se debe a que la biomasa presenta diferentes componentes que generan numerosas reacciones en paralelo y consecutivas (Kok y Özgür, 2013; Dahiya *et al.*, 2008). Gai *et al.* (2013) reportan valores de energía de activación similares a los encontrados en el presente trabajo, los cuales fueron calculados a residuos agrícolas empleando el método Starink. En la tabla también se observa que las energías de activación de cada uno de los residuos, obtenidas por el método Starink y el método Friedman a la misma conversión, presentan pequeñas diferencias. Sin embargo, el valor promedio de la energía de activación calculada por los dos métodos son similares. Teniendo en cuenta este valor promedio, la tabla muestra que las BSr y BM1 son las briquetas con la energía de activación más alta, mientras que BEs presenta la energía de activación más baja. Esto indica que la reactividad de las BEs es mayor que el resto de briquetas. Según el coeficiente de correlación de las energías de activación, el método Starink hace una mejor representación de los datos en las BSr, BEs y BM2, mientras que los datos de las muestras BHo y BM1 están igualmente representados por los dos métodos.

Los resultados de la regresión lineal de la metodología de Avrami se muestran en la Figura 2.13, donde se evalúa la dependencia del orden de reacción a la temperatura, empleando siete niveles de temperatura a tres velocidades de calentamiento. La Tabla 2.9 muestra los resultados del orden de reacción junto con el coeficiente de correlación (r^2). En la tabla se observa que en cada una de las briquetas, el orden de reacción presenta diferentes valores respecto a los niveles de temperatura evaluados. Estos valores, siguen una tendencia similar a medida que aumenta la temperatura de reacción, como se puede observar en la Figura 2.14. Este comportamiento también es reportados por Gai *et al.* (2013) y muestra que aunque los mecanismos de reacción de la combustión no son iguales en las diferentes briquetas, sí tienen un comportamiento similar sobre todo en un rango de temperatura de 600 a 700 °C. Según el coeficiente de correlación, los datos de las BHo, BEs y BM2 son los mejores representados por la metodología de Avrami.

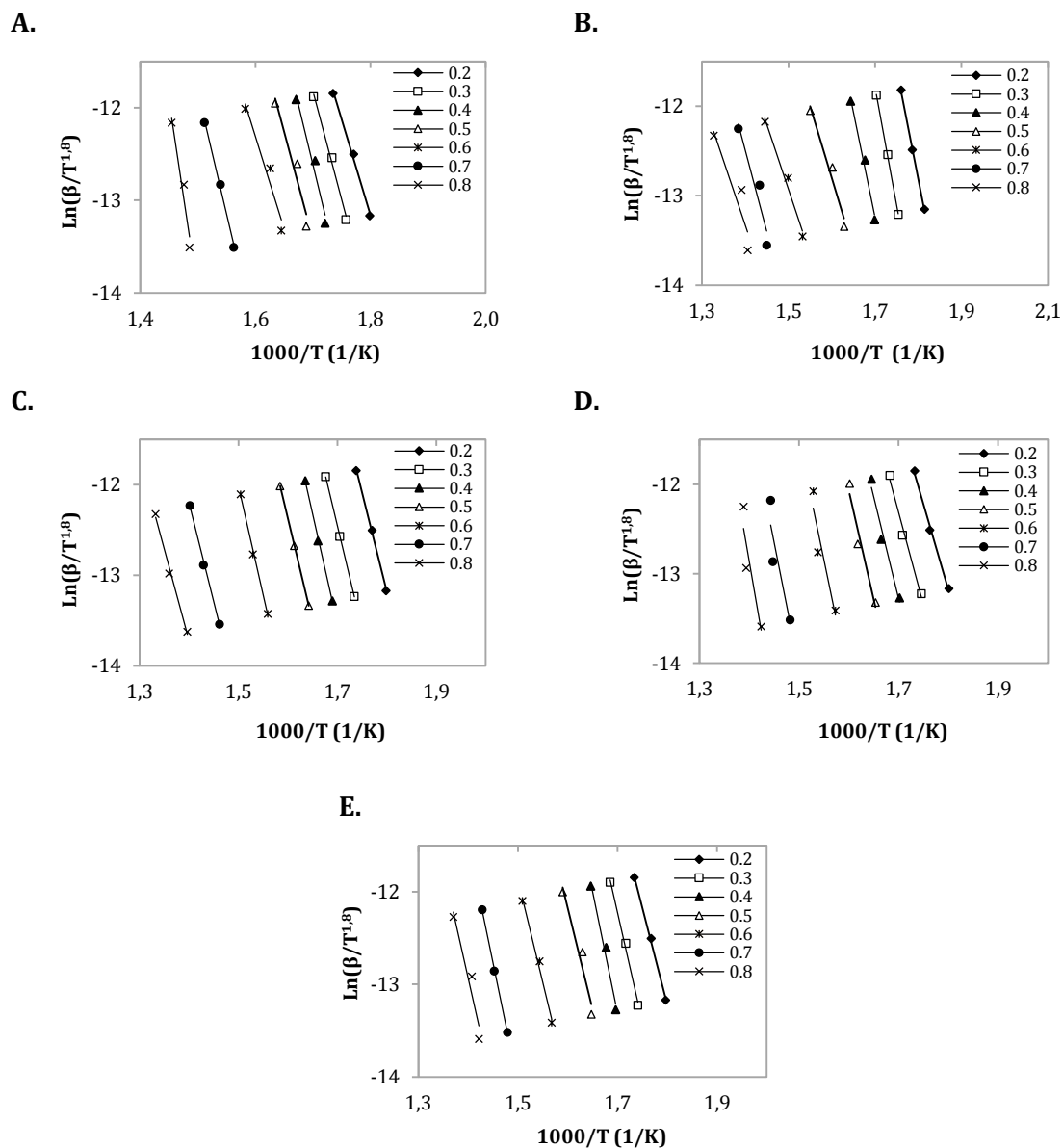


Figura 2.11 Regresión lineal de la energía de activación propuesta por el método Starink. A. BSr, B. Bes, C. Bho, D. BM1, E. BM2.

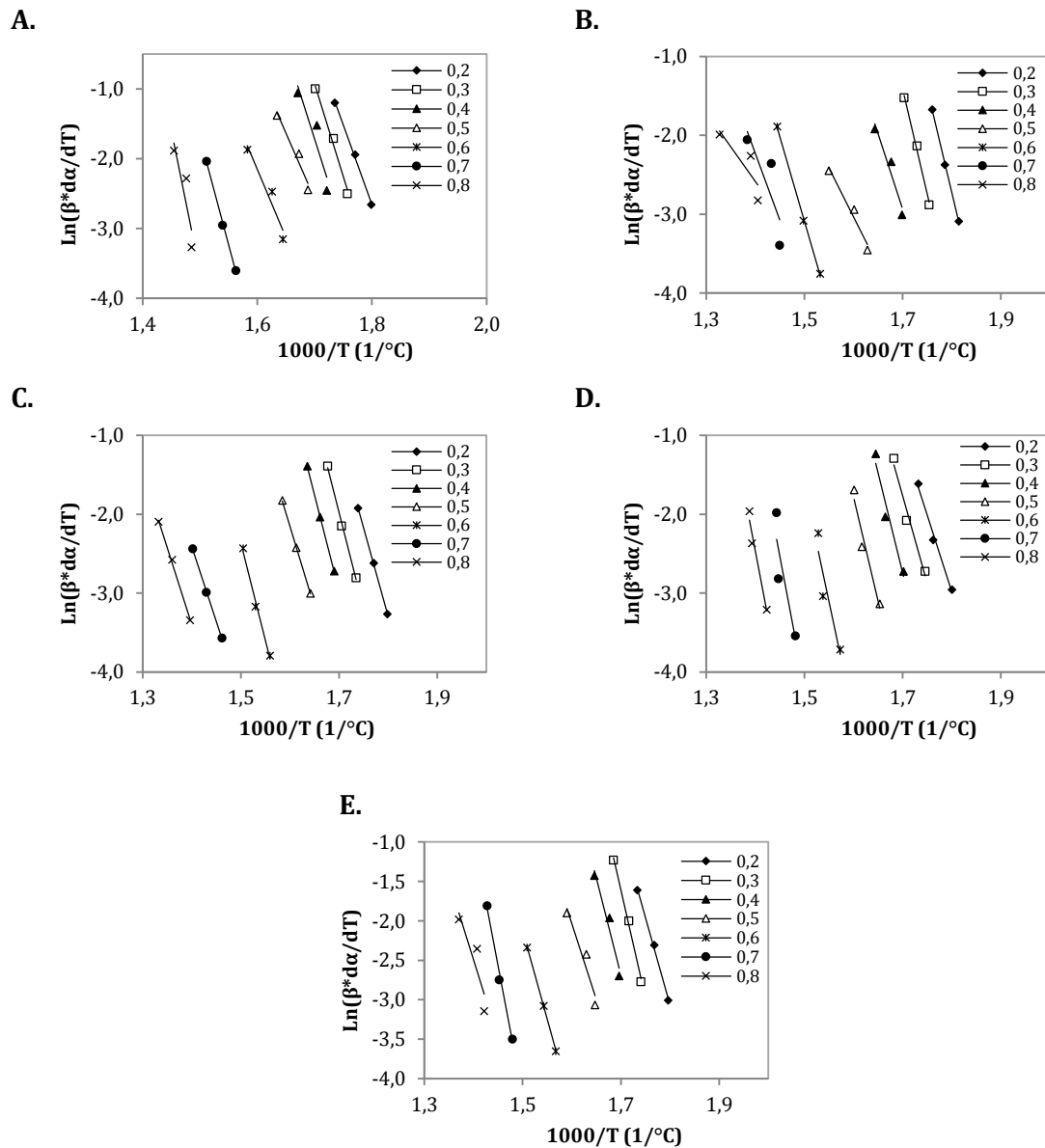


Figura 2.12 Regresión lineal de la energía de activación propuesta por el método Friedman. A. BSr, B. BEs, C. BHo, D. BM1, E. BM2.

Tabla 2.8 Energía de activación de las briquetas obtenida por el método de Starink y el método de Friedman.

α	BSr				BEs				BHo			
	Método Starink		Método Friedman		Método Starink		Método Friedman		Método Starink		Método Friedman	
	E (KJ/mol)	r ²	E (KJ/mol)	r ²	E (KJ/mol)	r ²	E (KJ/mol)	r ²	E (KJ/mol)	r ²	E (KJ/mol)	r ²
0,2	171,43	0,99	190,03	1,00	204,04	1,00	218,12	1,00	182,53	1,00	185,58	1,00
0,3	193,83	0,99	219,59	0,99	218,12	1,00	222,76	0,99	189,93	1,00	203,86	1,00
0,4	211,45	0,97	215,29	0,87	194,87	0,98	158,23	0,93	201,12	1,00	202,25	1,00
0,5	192,19	0,94	155,94	0,95	131,42	0,96	102,58	0,96	189,44	1,00	168,95	1,00
0,6	166,15	0,95	161,43	0,94	119,21	0,98	178,17	1,00	199,81	1,00	206,07	0,99
0,7	213,82	1,00	255,00	1,00	150,30	0,91	141,52	0,69	181,55	1,00	157,65	1,00
0,8	344,67	0,95	335,93	0,80	118,88	0,87	72,66	0,73	166,73	0,99	161,89	1,00
Prom.	213,36		219,03		162,41		156,29		187,30		184,75	
D.E.	60,64		62,07		42,44		56,01		11,82		20,92	

Continuación

α	BM1				BM2			
	Método Starink		Método Friedman		Método Starink		Método Friedman	
	E (KJ/mol)	r ²	E (KJ/mol)	r ²	E (KJ/mol)	r ²	E (KJ/mol)	r ²
0,2	158,17	0,99	161,23	0,99	173,78	1,00	184,32	1,00
0,3	170,71	0,99	184,49	0,97	195,00	0,99	227,15	0,99
0,4	188,54	0,97	211,55	0,95	215,88	0,98	204,20	0,95
0,5	202,01	0,95	220,62	0,95	182,15	0,95	159,91	0,93
0,6	222,38	0,89	244,07	0,87	183,50	0,99	185,21	1,00
0,7	233,93	0,81	271,12	0,79	214,32	1,00	274,87	0,99
0,8	267,23	0,84	272,01	0,96	199,11	0,93	167,13	0,80
Prom.	206,14		224,59		195,42		200,40	
D.E.	37,97		42,02		16,19		39,82	

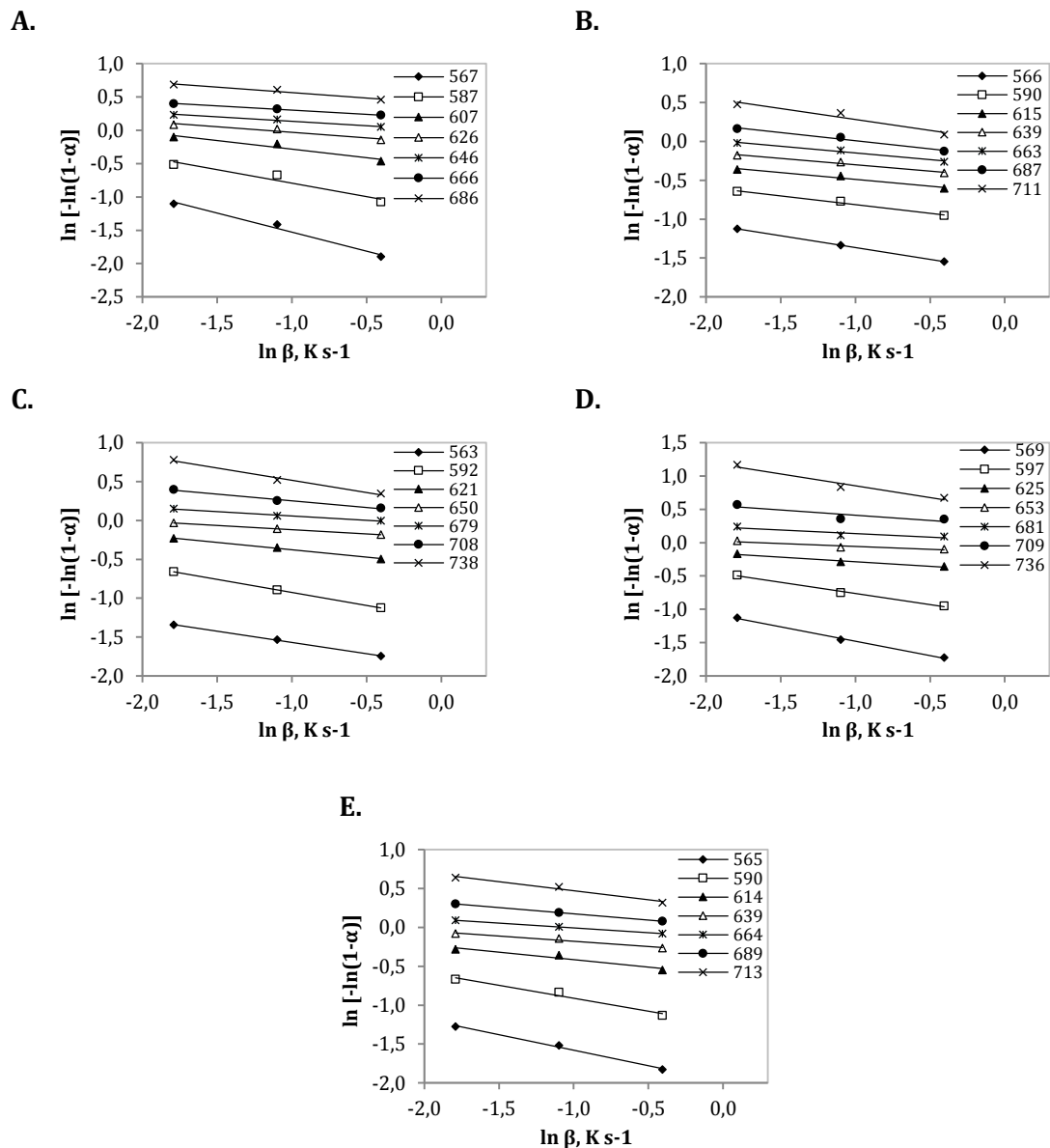


Figura 2.13 Regresión lineal del orden de reacción propuesto por el método de Avrami. A. BSr, B. BEs, C. BHo, D. BM1, E. BM2.

Tabla 2.9 Orden de reacción de las briquetas obtenido con el método de Avrami.

BSr			Bes			Bho			BM1			BM2		
Temp. (K)	n	r ²	Temp. (K)	n	r ²	Temp. (K)	n	r ²	Temp. (K)	n	r ²	Temp. (K)	n	r ²
547	0,62	0,99	541,88	0,36	1,00	533,01	0,39	0,97	541,05	0,46	1,00	540,16	0,44	1,00
567	0,57	0,99	566,07	0,30	1,00	563,12	0,29	1,00	568,99	0,43	1,00	564,89	0,40	0,99
587	0,41	0,94	590,31	0,22	0,99	592,23	0,33	1,00	596,86	0,34	0,99	589,51	0,33	0,97
607	0,26	0,94	614,59	0,18	0,97	621,26	0,19	1,00	624,77	0,14	0,98	614,26	0,19	0,94
626	0,17	0,94	638,76	0,16	0,98	650,16	0,11	1,00	652,76	0,09	0,90	639,00	0,13	0,97
646	0,13	0,98	663,12	0,17	0,98	679,39	0,11	0,99	680,69	0,10	0,83	663,68	0,12	1,00
666	0,12	1,00	687,33	0,21	0,98	708,45	0,17	0,99	708,64	0,16	0,76	688,52	0,16	1,00
686	0,16	0,97	711,47	0,28	0,94	737,56	0,32	0,99	736,47	0,36	0,96	713,27	0,23	0,98
706	0,50	0,93	735,74	0,57	0,94	766,70	0,65	1,00	764,52	0,33	1,00	737,84	0,44	0,85
Prom	0,33			0,27			0,28			0,27			0,27	
D.E	0,20			0,13			0,17			0,15			0,13	

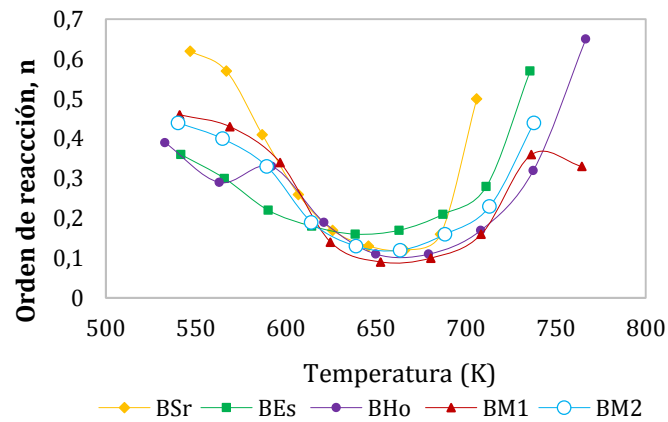


Figura 2.14 Comportamiento del orden de reacción respecto a la temperatura.

2.6 Conclusiones

En el presente capítulo, las briquetas y carbonizados se han evaluado como alternativas para incrementar el valor energético de los residuos. Tanto las briquetas como los carbonizados lograron incrementar el valor energético de los residuos. Sin embargo, el comportamiento de este incremento es diferente en cada muestra evaluada. Los Es y Sr presentan un mayor incremento en el HHV con la producción de carbonizados a 800°C, mientras que los Ho tienen mayor incremento de HHV con la producción de briquetas. Los carbonizados y briquetas de la mezcla 1 son una alternativa interesante para incrementar el valor energético de los residuos ya que el HHV es mayor que el de las briquetas y carbonizados a 600 °C de sarmientos y escobajos. Además si se utiliza esta mezcla, no hay necesidad de separar los hollejos y semillas que se generan en la producción de pulpa de uva y esto disminuye costos de producción de las briquetas.

Los carbonizados a 800 °C de escobajos y semillas tienen el mismo poder calorífico. Sin embargo, en procesos de combustión, los carbonizados de escobajos pueden entregar más rápido esa energía que las semillas. Por lo anterior, los carbonizados de semillas tienen un mayor tiempo de residencia en caldera, lo que implica una menor velocidad de alimentación del proceso de combustión al igual que una velocidad menor en la liberación de la energía.

2.7 Referencias

Aranzazu L. M., Cárdenas P. V., Cárdenas J. M., Gaviria G. H., Rojas A. F., Carrero J. I. 2013. Modelos cinéticos de degradación térmica de polímeros: Una revisión. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*. 12: 113-130.

Brown M. E. Reaction kinetics from thermal analysis. 2004. En *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications*. pp 181-214. New York: Kluwer Academic Publishers.

Chen L., Xing L., Han L. 2009. Renewable energy from agro-residues in China: Solid biofuels and biomass briquetting technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 13: 2689 - 2695.

Chou C. S., Lin S. H., Peng C. C., Lu W. C. 2009. The optimum conditions for preparing solid fuel briquette of rice straw by a piston-mold process using the Taguchi method. *Fuel Processing Technology*. 90: 1041-1046.

Dahiya J. B., Kumar K., Muller-Hagedorn M., Bockhorn H. 2008. Kinetics of isothermal and non-isothermal degradation of cellulose: model-based and model-free methods. *Polymer International*. 57: 722-729.

Gai C., Dong Y., Zhang T. 2013. The kinetic analysis of the pyrolysis of agricultural residue under non-isothermal conditions. *Bioresource Technology*. 127: 298-305.

Gai C., Liu Z., Han G., Peng N., Fan A. 2015. Combustion behavior and kinetics of low-lipid microalgae via thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*. 181: 148-154.

Jeguirim M., Trouvé G. 2009. Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*. 100: 4026-4031.

Jelić D., Mentus S., Penavin-Skundrić J., Bodroza D., Antunovic B. 2010. A thermogravimetric study of reduction of silver oxide under non-isothermal conditions. *Contemporary Materials*. 2: 144-150.

Kaliyan N., Morey R. V. 2009. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass and Bioenergy*. 33: 337-359.

Kok M. V., Özgür E. 2013. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. *Fuel Processing Technology*. 106: 739-743.

López-González D., Fernandez-Lopez M., Valverde J. L., Sanchez-Silva L. 2013. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. 143: 562-574.

Mediavilla I., Fernández M. J., Esteban L. S. 2009. Optimization of pelletisation and combustion in a boiler of 17.5 kWth for vine shoots and industrial cork residue. *Fuel Processing Technology*. 90: 621 - 628.

Peng X., Ma X., Xu Z. 2015. Thermogravimetric analysis of co-combustion between microalgae and textile dyeing sludge. *Bioresource Technology*. 180: 288-295.

Valente M., Brillard A., Schönnenbeck C., Brilhac J. F. 2015. Investigation of grape marc combustion using thermogravimetric analysis. Kinetic modeling using an extended independent parallel reaction (EIPR). *Fuel Processing Technology*. 131: 297-303.

Wang Y., Shao Y., Matovic M. D., Whalen J. K. 2015. Exploring switchgrass and hardwood combustion on excess air and ash fouling/slagging potential: Laboratory combustion test and thermogravimetric kinetic analysis. *Energy Conversion and Management*. 97: 409-419.

White J. E., Catallo W. J., Legendre B. J. 2011. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 97: 1-33.

Xu Q., Ma X., Yu Z., Cai Z. 2014. A kinetic study on the effects of alkaline earth and alkali metal compounds for catalytic pyrolysis of microalgae using thermogravimetry. *Applied Thermal Engineerong*. 73: 355-359.

3 Potencial bioactivo de los residuos

3.1 Resumen

Los compuestos bioactivos de origen vegetal son fitoquímicos de gran valor económico debido a la acción benéfica que tienen en la salud humana, principalmente la capacidad antioxidante. Este tipo de compuestos se pueden encontrar en grandes cantidades en los residuos generados de la industria alimentaria, de donde es posible extraerlos beneficiando económicamente a los productores y dando lugar la diversificación de productos. En el presente capítulo se determina el potencial bioactivo de los residuos generados en el cultivo y producción de pulpa de uva, por medio de la cuantificación de los compuestos fenólicos totales y capacidad antioxidante. Los compuestos fenólicos totales se analizan con el método de Follin-Ciocalteu y la actividad antioxidante se determina con la metodología de radicales libres, donde los resultados se presentan como la concentración necesaria de muestra para inhibir el 50% de 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) (IC₅₀). Como resultados del capítulo se encontró que las semillas (7,37 mg equivalentes a ácido gálico (EAG)/g) y escobajos (9,01 mg EAG/g) presentan más del doble del contenido de compuestos fenólicos totales que los sarmientos (3,18 mg EAG/g) y hollejos (2,16 mg EAG/g). Estos valores muestran coherencia con los de la actividad antioxidante, donde el IC₅₀ de las semillas (0,91 mg/ml) y escobajos (0,72 mg/ml) es menor al de los sarmientos (14,76 mg/ml) y hollejos (4,11 mg/ml). Del capítulo se concluye que los escobajos y semillas tienen el mayor potencial para ser utilizados como materia prima en procesos de extracción de compuestos fenólicos. Sin embargo, se observa la necesidad de optimizar el proceso de extracción de cada residuo, ya que por las diferencias en la composición y estructura de éstos, es posible encontrar metodologías que aumenten el rendimiento de la extracción.

3.2 Revisión del tema

Los compuestos bioactivos pueden ser obtenidos de fuentes de origen vegetal, animal, fúngico y bacteriano, y son de alto interés en la industria alimentaria y farmacéutica ya que tienen acciones benéficas en la salud humana. En un ambiente vegetal, este tipo de compuestos son conocidos como fitoquímicos y se encuentran en diversas partes de las plantas como las hojas, tallos, flores y frutas (Azmir *et al.*, 2013). En las diferentes etapas del procesamiento industrial de las frutas se generan residuos, los cuales se componen principalmente de cáscaras, cortezas,

semillas y pulpa (Ajila *et al.*, 2007). Por este motivo, se ha incrementado el interés en realizar estudios cualitativos y cuantitativos, que permitan establecer métodos de extracción para aprovechar esos residuos como materia prima en la producción de compuestos bioactivos. De esta manera, los productores de la industria alimentaria pueden tener beneficios económicos por el uso de todo el tejido de la planta, dando lugar a mayor diversidad de productos (Silva *et al.*, 2014). En la evaluación del potencial bioactivo de los residuos influyen diferentes factores como la cantidad de residuo generado, disponibilidad, características fisicoquímicas, tipo de extracción, entre otras (Demirbas, 2010). El presente capítulo se centra en el análisis de la caracterización química de los residuos generados en el cultivo y producción de pulpa de uva, en términos de compuesto fenólicos totales y capacidad antioxidante. A continuación se presenta una revisión bibliográfica de los temas que se tratan en el capítulo.

3.2.1 Compuestos fenólicos

Las plantas sintetizan una enorme cantidad de diferentes compuestos químicos, comúnmente llamados fitoquímicos, los cuales se clasifican en metabolitos primarios y secundarios. Los metabolitos primario están asociados a los compuestos que necesitan las plantas para su crecimiento y desarrollo, como azúcares, ácidos grasos, aminoácidos y ácidos nucleicos. Los metabolitos secundarios son estructural y químicamente más diversos que los primarios y se encuentran en células especializadas. Se cree que los metabolitos secundarios son sintetizados por las plantas como mecanismo de defensa a la producción de radicales libres y otras especies de compuestos oxidativos, que se generan cuando la planta es expuesta a estrés ambiental, radiación ultravioleta, bajas temperaturas, infección por patógenos y deficiencia de nutrientes (Lattanzio, 2013). Hasta el momento se han aislado más de 200000 metabolitos secundario de las plantas y se ha encontrado que están conformados principalmente por terpenoides, alcaloides y compuestos fenólicos (Lattanzio, 2013).

Como el término lo indica, los compuestos fenólicos de plantas son un grupo de moléculas que contienen en su estructura química uno a más grupos de fenoles, como se muestra en la Figura 3.1. Sin embargo, esta definición es poco precisa ya que puede incluir compuestos como el gossilol, que a pesar de presentar grupos fenol en su estructura, es principalmente de origen terpenoide (Harborne, 1989). Por lo anterior, los fitofenoles se definen como metabolitos secundarios sintetizados por las rutas metabólicas Shikimato/fenilpropanoide o acetato-malonato/policétida (Quideau *et al.*, 2011). Existen diferentes clasificaciones para los fitofenoles, Harborne y Simmonds (1964) los categorizan con base en el número de átomos de carbono (esqueleto base), como se muestra en la Tabla 3.1. Otras clasificaciones que se encuentran en la literatura agrupan a los fenoles de acuerdo a su distribución, como por ejemplo en dos categorías: Común y menos común, y tres categorías: Ampliamente distribuido, menos distribuido y polímero (Routray y Orsat, 2013; Vermerris y Nicholson, 2006). Se ha encontrado que los flavonoides son los fenoles más representativos de las plantas y hasta el momento se han identificado más de 4000 de estos compuestos (Siracusa y Ruberto, 2014).

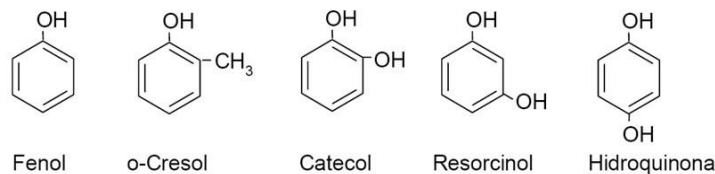


Figura 3.1 Grupo fenoles y algunos derivados (Unad, 2014).

Tabla 3.1 Clasificación de los compuestos fenólicos (Harborne y Simmonds, 1964).

Esqueleto base	Tipo de compuesto
C_6	Fenoles simples, benzoquinonas
$C_6 - C_1$	Ácidos fenólicos
$C_6 - C_2$	Acetofenona, ácido fenilacético
$C_6 - C_3$	Ácido hidroxicinámico, cumarina, propilbenceno, cromonas
$C_6 - C_4$	Naftoquinonas
$C_6 - C_1 - C_6$	Xantonas
$C_6 - C_2 - C_6$	Estilbenos, antraquinonas
$C_6 - C_3 - C_6$	Flavonoides, isoflavonoides, neoflavonoides
$(C_6 - C_3 - C_6)_{2,3}$	Biflavonoides, triflavonoides
$(C_6 - C_3)_2$	Lignanós, neolignanós
$(C_6 - C_3)_n$	Ligninas
$(C_6)_n$	Catecol melanina
$(C_6 - C_3 - C_6)_n$	Taninos condensados

Los fitofenoles son ampliamente conocidos por los efectos benéficos que tienen en la salud, debido a que son antioxidantes potenciales que pueden actuar como anticancerígenos, antidiabéticos, antibacterianos, protectores contra trastornos cardiovasculares y daño hepático (Routray y Orsat, 2013). Estos compuestos se encuentran en las plantas en diferentes proporciones, dependiendo de la variedad y de la parte (hojas, tallos, semillas, etc.) de la cual se extraigan (Azmir *et al.*, 2013). Se ha observado que las frutas tienen un mayor contenido de fenoles que los vegetales, aunque también se ha reportado que otras partes de las plantas como las hojas y tallos, pueden presentar mayor contenido de fitofenoles que las frutas (Routray y

Orsat, 2013). Todo lo anterior, ha estimulado la búsqueda de fuentes de extracción como por ejemplo los residuos de la industria de alimentos, que permitan recuperar los fitocompuestos que posteriormente pueden ser utilizados para enriquecer productos alimenticios o producir aditivos nutracéuticos concentrados o en polvo (Ajila *et al.*, 2007; Routray y Orsat, 2013).

La mayoría de estudios relacionados con compuestos bioactivos como los fenoles, incluyen la caracterización, cuantificación, estudios biomédicos in vivo o in vitro y extracción. Este último proceso es un método fundamental que puede ser dividido en etapas: Preparación, extracción y, aislamiento y purificación (Routray y Orsat, 2013), como se muestra en la Figura 3.2. En términos generales, la extracción es un proceso que busca separar la mayor cantidad de fenoles de la matriz biomásica, ya que se ha encontrado que por lo regular, el efecto de la actividad antioxidante aumenta con la cantidad de fenoles en el extracto (Routray y Orsat, 2013). Para lograr extraer la mayor cantidad de fenoles de la biomasa, es necesario elegir el método de extracción y el tipo de solvente que presente más afinidad con las propiedades físicas y químicas de los diferentes fenoles presentes en ella. Además, es de tener en cuenta que la actividad antioxidante se ve afectada por la reactividad y solubilidad de los polifenoles en diferentes solventes (Routray y Orsat, 2013). En la Tabla 3.2 se presentan una lista de diferentes clases de fenoles con los solventes recomendados para su extracción. El método más común de extracción, es la extracción con solventes, y con base en éste se han desarrollado otros métodos de extracción más eficientes y amigables con el ambiente (extracción por ultrasonido, microondas, supercrítica y alta presión) ya que tienen menor consumo de solvente. La descripción de la extracción con solvente y los factores operativos que afectan este proceso se presentan en la siguiente subsección. Una discusión más amplia sobre los otros métodos de extracción que se mencionan se puede encontrar en Routray y Orsat (2013).

3.2.2 Extracción de compuestos fenólicos

La mayoría de procesos de extracción inician con el pretratamiento de la muestra, el cual tiene como objetivo incrementar la interacción entre el solvente y el analito (los polifenoles) durante la extracción. Por ejemplo, el secado concentra la masa de la materia prima y la maceración y molienda rompe la estructura celular para aumentar el área superficial del biomaterial en la extracción (Routray y Orsat, 2013). Por esto el pretratamiento de las muestras puede afectar significativamente la eficiencia de los procesos de extracción. La extracción con solvente se ha utilizado ampliamente en diferentes métodos como la extracción soxhlet, extracción en baño de agua caliente, extracción por agitación mecánica y extracción empleando agitación con vortex seguida de centrifugación. En todos estos métodos la eficiencia del proceso se afecta por la naturaleza del solvente, la temperatura y el tiempo de extracción. Todos estos parámetros son interdependientes, por este motivo la extracción de biocompuestos se debe optimizar para cada método que se utilice (Azmir *et al.*, 2013; Routray y Orsat, 2013).

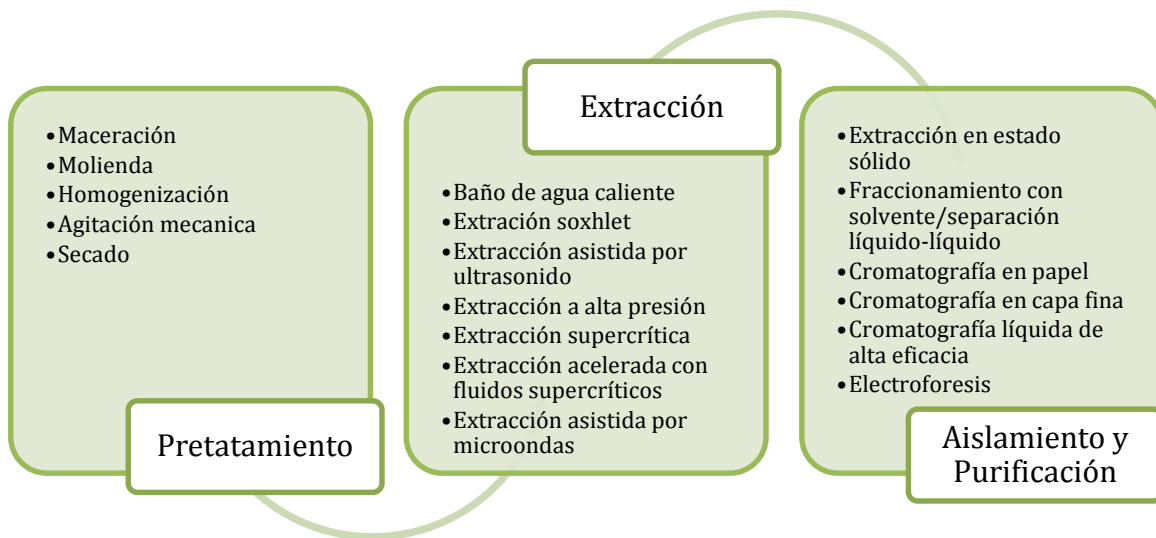


Figura 3.2 Diferentes pasos en el proceso de extracción de polifenoles (adaptado de Routray y Orsat, 2013).

Tabla 3.2 Solventes usados en la extracción de compuestos fenólicos (Routray y Orsat, 2013).

I. Solventes comúnmente utilizados en la extracción de polifenoles

Metanol
 Etanol
 Acetato de etilo
 Soluciones acuosas de metanol y etanol

II. Otros solventes utilizados para algunos grupos específicos de fenoles

Grupos fenólicos	Solvente
Flavonoides lipofílicos	Cloroformo Diclorometano Acetona
Ácidos fenólicos y sus glucósidos	Mezcla de alcohol y agua en lugar de alcoholes puros
Antocianinas	Metanol y etanol con diferentes ácidos Acetona con cloroformo Acetonitrilo
Taninos	Solución de vainillina 0,5% en metanol con 4% de HCl (v / v)
Estilbenos	Solventes polares y ligeramente polares (acetona y acetato de etilo)
Flavonas y glucósidos de flavonol	Eter, hexano y diclorometano

Como ya se mencionó, la selección del tipo de solvente está relacionada con las características físicas y químicas de los compuestos a extraer. Los más utilizados en estas extracciones incluyen metanol, etanol, acetato de etilo y sus solventes acuosos (Routray y Orsat, 2013). Cuando se está evaluando la eficiencia de extracción de los solventes, se debe tener en cuenta que éstos deben ser frescos para evitar la saturación con los compuestos y mantener la cinética de extracción (Routray y Orsat, 2012). La temperatura es otro parámetro a controlar en el proceso de extracción, debido a que está relacionada con la naturaleza del biomaterial que contiene el analito y la estabilidad térmica de éste. En general, las altas temperaturas favorecen el proceso de extracción, ya que ayudan a romper el enlace analito-matriz y aumentan la solubilidad de los compuestos por el incremento de las interacciones intermoleculares entre el disolvente y las moléculas del biomaterial (Routray y Orsat, 2013). Sin embargo, un incremento excesivo de la temperatura disminuye drásticamente la concentración de fenoles, por las reacciones de oxidación y degradación que se generan (Liazid *et al.*, 2007). El tiempo de extracción es un factor que está ligado a la temperatura, masa de muestra, presión y procesos adicionales como agitación mecánica, ultrasonidos, microondas o agitación con vórtex. Para cada metodología de extracción es posible encontrar un tiempo óptimo donde se obtiene el mayor rendimiento, considerando que si el proceso continúa después de este tiempo óptimo, el rendimiento de la extracción disminuye (Routray y Orsat, 2013). En el proceso de extracción con solvente también es importante controlar factores ambientales que pueden causar alteraciones en el extracto. La exposición de los fenoles a la luz y al oxígeno puede conducir a la autooxidación, con la formación de compuestos complejos no deseados en el extracto (Routray y Orsat, 2013).

La cuantificación de las diferentes clases de compuestos fenólicos (fenoles totales, taninos, flavonoides y antocianinas) se realiza por métodos espectrofotométricos y especialmente colorimétricos, mientras que la identificación y cuantificación de compuestos individuales se lleva a cabo principalmente por análisis cromatográfico. La determinación de los compuestos fenólicos totales generalmente se realiza con el método colorimétrico utilizando el reactivo de Folin Ciocalteu el cual es una mezcla de fosfomolibdato y fosfotungstato (Ignat *et al.*, 2013). El fundamento de este método es la reducción de los compuestos fenólicos, formando iones fenolato, acoplado a la reducción del reactivo de Folin Ciocalteu. El cromóforo que se forma del compuesto reducido tiene un color azul que puede ser detectado a 750 nm de absorbancia, que es la región donde presenta la máxima absorción de luz (Ignat *et al.*, 2013). Las unidades de los compuestos fenólicos totales se determinan con la construcción previa de una curva de calibración donde se grafica la absorbancia a 750 nm de diferentes concentraciones de ácido gálico, ácido tánico o ácido cafeico. De esta manera se obtiene una ecuación en la cual se reemplazan las absorbancias de las muestras que se analizan para conocer los mg del ácido utilizado por unidad de masa o volumen a los que equivale la muestra. El método colorimétrico para la cuantificación de compuestos fenólicos puede presentar interferencias con componentes de naturaleza diferente a los fenoles, causando lecturas erróneas, pero es un método rápido y simple, y es ampliamente aceptado en la comunidad científica (Ignat *et al.*, 2013).

3.3 Experimentos del potencial bioactivo

El potencial bioactivo de los residuos generados en las labores de poda: Sarmientos (Sr), y producción de pulpa de uva: Escobajos (Es), hollejos (Ho) y semillas (Sm), se evalúa por medio de la concentración de los compuestos fenólicos totales y la actividad antioxidante. Los compuestos fenólicos totales se determinan por la metodología de Follin-Ciocalteu y la actividad antioxidante se cuantifica por la metodología de radicales libres (Brand-Williams *et al.*, 1995). Los análisis se realizaron en el Instituto de Biotecnología y Agroindustria de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales. A continuación se describen las metodologías desarrolladas.

3.3.1 Extracción de compuestos fenólicos

La extracción de los compuestos fenólicos se lleva a cabo mediante maceración, agitación con vortex y centrifugación. Para ello los Es, Ho y Sm almacenados a -20 °C se dejan descongelar durante aproximadamente una hora y se maceran en un mortero de porcelana. Posteriormente, se pesan 250 mg del macerado en un tubo para centrífuga y se adiciona 1 ml de metanol al 80%. El tubo con la muestra se agita en un vortex durante 1 minuto y se centrifuga a 10000 rpm durante 15 minutos, donde se obtiene un sobrenadante y un precipitado. El sobrenadante se recupera en un micro tubo de centrífuga de 2ml y al precipitado se le adiciona 500 µl de metanol al 99,8%, y se agita en el vortex y se centrifuga con las mismas condiciones mencionadas anteriormente. El sobrenadante obtenido de la segunda centrifugación se une con el primero y el precipitado se descarta. Al microtubo que contiene los sobrenadantes se adiciona metanol 80% hasta completar 2 ml. Todo el procedimiento se realiza por duplicado y en ausencia de luz.

3.3.2 Determinación de compuestos fenólicos totales

Los compuestos fenólicos totales se determinan siguiendo la metodología de Follin-Ciocalteu con algunas modificaciones. Para el desarrollo de esta metodología se construye una curva de calibración con la lectura de las absorbancias a 765 nm de 50, 100, 200, 350 y 500 mg/l del ácido gálico. Se utiliza agua destilada como blanco, la cual corresponde a la coordenada 0,0 en la curva de calibración. Los extractos de cada uno de los residuos se diluyen en agua destilada hasta alcanzar un factor de dilución 5 y se toman 60 µl para adicionarlos a 4,75 ml de agua destilada en un tubo de ensayo. Posteriormente, se adiciona 300 µl del reactivo de Follin 1N al tubo de ensayo y se deja reaccionar durante 8 minutos. Transcurrido este tiempo se agregan 900 µl de carbonato de sodio (Na₂CO₃) al 20%, se deja reaccionar durante 2 horas y se lee la absorbancia a 765 nm. Todo este procedimiento se realiza por duplicado y en ausencia de luz. El resultado se remite a la curva de calibración y se expresa como mg de equivalentes de ácido gálico (EAG) por g de muestra en base seca. El cálculo en base seca se realiza con el porcentaje de materia seca total presentado en la Tabla 1.7 del capítulo 1.

3.3.3 Determinación de la capacidad antioxidante

La actividad antioxidante se evalúa siguiendo la metodología de radicales libres propuesta por Brand-Williams *et al.* (1995). En el desarrollo de este análisis se realizan entre 5 y 7 diluciones del extracto metanólico, utilizando factores de dilución en un rango de 3 a 300, dependiendo de la muestra. De cada dilución se toman 150 μ l y se adicionan a un tubo de ensayo que contiene 3 ml de 2,2-Difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) a una concentración de 6×10^{-5} mol/l. Inmediatamente se realiza la lectura de las absorbancias en un espectrofotómetro a 515 nm, en diferentes tiempo (0, 1, 15, 30, 45 minutos), hasta que el valor de las absorbancias se estabilice. El blanco se obtiene con la misma metodología descrita utilizando agua destilada como muestra. Posteriormente, se identifica el tiempo en el cual todos los valores de las absorbancias son estables para calcular el porcentaje de inhibición por medio de la ecuación (3.1) y se eligen las diluciones que presentan inhibición entre 20 y 80%. Con estos datos se construye un gráfico de inhibición contra concentración para hallar la ecuación y calcular el IC_{50} , el cual representa la concentración de muestra necesaria para obtener una inhibición del 50% de los radicales libres (DPPH). Los resultados se presentan en μ g de muestra por ml de solución.

$$\% Inh = 1 - \frac{Abs_{Dln}}{Abs_{Bl}} * 100 \quad (3.1)$$

Donde

Inh: Inhibición

Abs_{Dln} : Absorbancia de la dilución

Abs_{Bl} : Absorbancia del blanco

3.4 Resultados y discusión

El potencial bioactivo de los Sr, Es, Ho y Sm se evalúa mediante la cuantificación de los compuestos fenólicos totales y la actividad antioxidante de extractos producidos por maceración, agitación con vortex y centrifugación. En la Figura 3.3 se muestran los extractos de Es, Sm y Ho. A continuación se presenta la discusión de los resultados obtenidos.

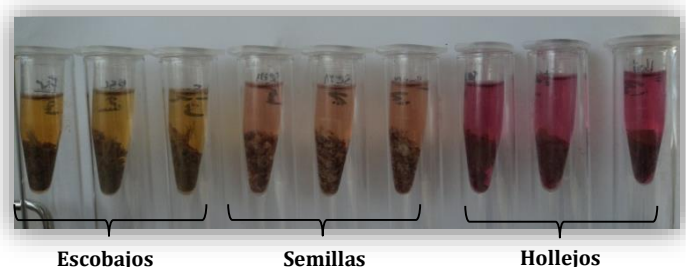


Figura 3.3 Extractos de los residuos de uva.

3.4.1 Compuestos fenólicos totales de los residuos

Los compuestos fenólicos totales se determinan por el método espectrofotométrico de Follin-Ciocalteu, utilizando ácido gálico en la curva de calibración como se muestra en la Figura 3.4. En esta curva se observan las lecturas de las absorbancias a 765 nm, realizadas a un rango de concentraciones de ácido gálico 0 – 500 mg/l. La ecuación obtenida de esta curva se presenta en la ecuación (3.2).

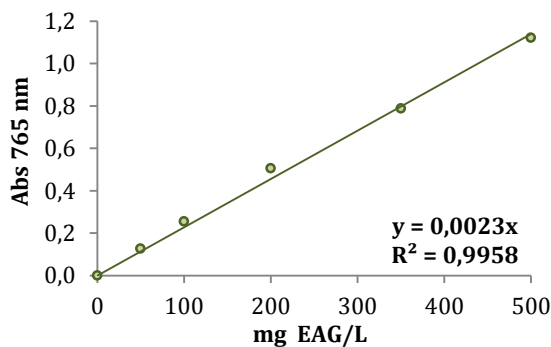


Figura 3.4 Curva de calibración para la determinación de los compuestos fenólicos totales de los residuos.

$$mg \text{ EAG/l} = \frac{Abs_{765 \text{ nm}}}{0,0023} \quad (3.2)$$

A partir de la regresión obtenida con la curva de calibración y las absorbancias de cada uno de los extractos de los residuos, se calculan sus compuestos fenólicos totales, los cuales se presentan en la Tabla 3.3, junto con datos de la literatura. De la tabla se puede observar que el contenido de fenoles totales de los residuos se encuentra en un rango de 4,18 a 22,08 mg EAG/g, donde los Es (22,08 mg EAG/g) y Sm (10,62 mg EAG/g) presentan la mayor concentración. Como muestra la tabla, en la literatura se encuentran diferentes valores de la concentración de compuestos fenólicos totales para el mismo tipo de residuo. Cetin *et al.* (2011) al igual que Anastasiadi *et al.* (2012) evaluaron diferentes variedades de sarmientos y

escobajos, respectivamente, utilizando el mismo método de extracción, encontrando diferencias significativas en la cantidad de fenólicos totales. De otro lado, Da Porto *et al.* (2013), evaluó diferentes métodos de extracción para la misma variedad de semilla observando diferencias significativas en la cantidad de fenólicos totales. Al comparar los resultados de los fenólicos totales del presente estudio con los datos de la literatura (Tabla 3.3), se observa que los Es se encuentran por encima del rango reportado por Anastasiadi *et al.* (2012). Mientras que los resultados obtenidos para los Sr, Ho y Sm son inferiores a los publicados por Cetin *et al.* (2011), Deng *et al.* (2011), Santos *et al.* (2011) y Da Porto *et al.* (2013). Esto posiblemente se debe a que en la metodología de extracción utilizada, la maceración no logra fracturar efectivamente materiales duros como los Sr y Sm, lo cual limita la superficie de contacto entre el material y el solvente, generando como consecuencia un rendimiento bajo de extracción. Otro factor que puede influir en la baja extracción de los fenólicos totales es que los residuos no son presecados antes del proceso de extracción, y por lo regular tanto los compuestos fenólicos totales como la actividad antioxidante aumentan a mayor deshidratación de la muestra (López de Lerma *et al.*, 2013).

Tabla 3.3 Compuestos fenólicos totales de los residuos de uva.

Residuos	Fenólicos Totales		
	Presente estudio (mg EAG/g muestra b.s.)	Literatura (mg EAG/g muestra b.s.)	Referencia
Sr	4,18 ± 0,11	25,36 - 36,56	Cetin <i>et al.</i> , 2011
Es	22,08 ± 0,20	6,10 - 14,34	Anastasiadi <i>et al.</i> , 2012
Ho	6,69 ± 0,02	11,20 - 26,70	Deng <i>et al.</i> , 2011
Sm	10,62 ± 0,17	91,53 - 122,35	Santos <i>et al.</i> , 2011
		89,47 - 104,19	Da Porto <i>et al.</i> , 2013

b.s.: base seca. EAG: Equivalentes de ácido gálico. Sr: Sarmientos, Es: Escobajos, Ho: Hollejos, Sm: Semillas.

Tabla 3.4 Compuestos fenólicos totales de diferentes partes de frutas.

Parte de la fruta	Fenoles totales mg EAG/g muestra b.s.	Fuente
Zapote (Pulpa)	19,21	Cerón, 2013
Uchuva (pulpa y semillas)	7,29	Cerón, 2013
Tamarindo (pulpa y semillas)	11,47	Cerón, 2013
Mango (Cáscara)	3,59	Serna-Cock y Torres, 2015
Naranja (Cáscara)	9,21	Lagha-Benamrouche y Madani, 2013

En la Tabla 3.4 se presenta los fenoles totales de diferentes partes de frutas, con la finalidad de hacer una comparación con los resultados obtenidos. Se observa que la pulpa del zapote y la pulpa y semilla del tamarindo tienen la concentración más alta de compuestos fenólicos totales de la tabla: 19,21 y 11,47 mg EAG/g, respectivamente. Estos valores son menores a los fenólicos totales que se encuentran en los Es. En procesos de extracción de compuestos fenólicos, los Es pueden tener ventaja sobre las pulpas de diferentes frutas debido a que éstos no son ingeridos en la dieta humana y por tanto, su uso en diferentes procesos no tendría un impacto en la seguridad alimentaria.

3.4.2 Actividad antioxidante de los residuos

La actividad antioxidante de los residuos se ha determinado por la metodología espectrofotométrica de los radicales libres. En la Tabla 3.5 se muestran los resultados de los análisis, expresados en términos del IC₅₀. También se presentan datos de la literatura, reportados en tres unidades de concentración de actividad antioxidante, debido a que algunos autores no suministran la información suficiente para hacer el cambio de unidades. En la tabla se observa que los Es (0,29 mg/ml) y Sm (0,63 mg/ml) reportan la concentración más baja capaz de inhibir el 50% del DPPH, mientras que los Sr (10,91 mg/ml) muestran la concentración más alta. Este comportamiento está relacionado con el contenido de compuestos fenólicos donde los Es y Sm mostraron los mayores valores y los Sr los menores. En general, al comparar el IC₅₀ de los residuos estudiados con los de la tabla se observa que este valor es mayor en los residuos estudiados, esto quiere decir que se necesita mayor cantidad de éstos para inhibir el 50% del DPPH.

Tabla 3.5 Concentración necesaria de muestra para inhibir el 50 % de DPPH (IC₅₀) de diferentes residuos de uva.

Residuos	Actividad antioxidante				Referencia
	Presente estudio	Literatura		µmol TE/100 g b.s.	
	(mg b.s./ml extracto)	mg b.s./ml extracto	µg muestra/g extracto		
Sr	10,91 ± 0,02				
Es	0,29 ± 0,01	0,03 - 0,30	8,30 - 20,40		Spatafora <i>et al.</i> , 2013 Anastasiadi <i>et al.</i> , 2012
Ho	1,33 ± 0,04	0,23 - 0,33	55,70 - 274,20		Santos <i>et al.</i> , 2011 Anastasiadi <i>et al.</i> , 2010
Sm	0,63 ± 0,01	0,02 - 0,07	6,70 - 18,10	1113 - 3640	Rockenbach <i>et al.</i> , 2011 Santos <i>et al.</i> , 2011 Anastasiadi <i>et al.</i> , 2010
				16,93 - 8281	Rockenbach <i>et al.</i> , 2011

TE: Trolox (ácido 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcromo-2-ácido carboxílico) equivalente. b.s.: Base seca. Algunas unidades se modificaron de los artículos originales para facilitar la comparación con los resultados.

3.5 Conclusiones

El potencial bioactivo de los residuos generados en la poda del cultivo y producción de pulpa de uva se ha evaluado mediante la determinación de los compuestos fenólicos totales y la capacidad antioxidante. En el estudio se encontró que los Es y Sm tiene el mayor potencial para ser utilizados como materia prima en procesos de extracción de compuestos fenólicos, dado que la concentración de estos componentes es más del doble que la presentada por los Sr y Ho. Sin embargo, debido a las diferentes estructuras y composiciones de los materiales estudiados, se observa la necesidad de optimizar el proceso de extracción de cada residuo con la finalidad de obtener rendimientos más altos.

3.6 Referencias

- Ajila C. M., Bhat S. G., Rao U. J. S. P. 2007. Valuable components of raw and ripe peels from two Indian mango varieties. *Food Chemistry*. 102(4): 1006–1011.
- Anastasiadi M., Pratsinis H., Kletsas D., Skaltsounis A. L., Haroutounian S. A. 2010. Bioactive non-coloured polyphenols content of grapes, wines and vinification by-products: evaluation of the antioxidant activities of their extracts. *Food Research International*. 43: 805–813.
- Anastasiadi M., Pratsinis H., Kletsas D., Skaltsounis A. L., Haroutounian S. A. 2012. Grape stem extracts: polyphenolic content and assessment of their in vitro antioxidant properties. *Food Science and Technology*. 48: 316-322.
- Azmir J., Zaidul I. S. M., Rahman M. M., Sharif K.M., Mohamed A., Sahena F., Jahurul M. H. A., Ghafoor K., Norulaini N. A. N., Omar A. K. M. 2013. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: a review. *Journal of Food Engineering*. 117: 426 – 436.
- Brand-Williams W., Cuvelier M. E. Berset C. 1995. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *Lebensmittel-Wissenschaft & Technologie*. 28: 25 – 30.
- Cerón I. X. 2013. Design and Evaluation of Processes to Obtain Antioxidant-Rich Extracts from tropical fruits cultivated in Amazon, Caldas and Northern Tolima Regions (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia.

Cetin E. S., Altinoz D., Tarcan E., Baydar N. G. 2011. Chemical composition of grape canes. *Industrial Crops and Products*. 34: 994–998.

Da Porto C., Porretto E., Decorti D. 2013. Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. *Ultrasonics Sonochemistry*. 20: 1076–1080.

Demirbas A. 2010. Fuels from biomass. *Biorefineries for biomass upgrading facilities*. pp. 33-74. Londres: Springer.

Deng Q., Penner M. H., Zhao Y. 2011. Chemical composition of dietary fiber and polyphenols of five different varieties of wine grape pomace skins. *Food Research International*. 44: 2712–2720.

Harborne J. B., Simmonds N. W. 1964. *Biochemistry of phenolic compounds*. pp 101. London: Academic Press.

Harborne J. B. 1989. General procedures and measurement of total phenolics. *Methods in Plant Biochemistry, vol 1, Plant Phenolics*. pp 1–28. London: Academic.

Ignat I., Volf I. Popa V. I. Analytical methods of phenolic compounds. 2013. En K. G. Ramawat, J. M. Merillón, *Natural Products*. pp. 2061-2092. Berlin: Springer.

Lagha-Benamrouche S., Madani K. 2013. Phenolic contents and antioxidant activity of orange varieties (*Citrus sinensis* L. and *Citrus aurantium* L.) cultivated in Algeria: Peels and leaves. *Industrial Crops and Products*. 50: 723–730.

Lattanzio V. Phenolic compounds: Introduction. 2013. En K. G. Ramawat, J. M. Merillón, *Natural Products*. pp. 1543-1580. Berlin: Springer.

Liazid A., Palma M., Brigui J., Barroso C. G. 2007. Investigation on phenolic compounds stability during microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*. 1140:29–34.

López de Lerma N., Peinado J., Peinado R. A. 2013. In vitro and in vivo antioxidant activity of musts and skin extracts from off-vine dried *Vitis vinifera* cv. “tempranillo” grapes. *Journal of Functional Foods*. 5: 914-922.

Quideau S., Deffieux D., Douat-Casassus C., Pouységú L. 2011. Plant polyphenols: chemical properties, biological activities, and synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*. 50:586–621.

Rockenbach I. I., Gonzaga L. V., Rizelio V. M., Gonçalves A. E. S. S., Genovese M. I., Fett R. 2011. Phenolic compounds and antioxidant activity of seed and skin extracts of red grape (*Vitis*

vinifera and *Vitis labrusca*) pomace from Brazilian winemaking. *Food Research International*. 44: 897–901.

Routray W., Orsat V. 2012. Microwave-assisted extraction of flavonoids: a review. *Food Bioprocess Technol.* 5(2):409–424.

Routray W., Orsat V. Preparative extraction and separation of phenolic compounds. 2013. En K. G. Ramawat, J. M. Merillón, *Natural Products*. pp. 2013-2045. Berlin: Springer.

Santos L. P., Morais D. R., Souza N. E., Cottica S. M., Boroski M., Visentainer J. V. 2011. Phenolic compounds and fatty acids in different parts of *Vitis labrusca* and *V. vinifera* grapes. *Food Research International* 44: 1414–1418.

Serna-Cock L., Torres-León C. 2015. Potencial agroindustrial de cáscaras de mango (*Mangifera indica*) variedades Keitt y Tommy Atkins. *Acta Agronómica*. 64(2): 110-115.

Silva L. M., Figueiredo E. A., Ricardo N. M., Vieira I. G., Figueiredo R. W., Brasil I. M., Gomes C. L. 2014. Quantification of bioactive compounds in pulps and by-products of tropical fruits from Brazil. *Food Chemistry*. 143: 398 – 404.

Siracusa L., Ruberto G. Plant polyphenol profiles as a tool for traceability and valuable support to biodiversity. 2014. En R. R. Watson, *Polyphenols in Plants: Isolation, Purification and Extract Preparation*. pp. 15-33. San Diego: Elsevier.

Spatafora C., Barbagallo E., Amico V., Tringali C. 2013. Grape stems from Sicilian *Vitis vinifera* cultivars as a source of polyphenol-enriched fractions with enhanced antioxidant activity. *Food Science and Technology*. 54: 542-548.

Unad, Clasificación, composición, propiedades y toxicidad de compuestos organofosforados, cianuros, fenoles. 2014. http://datateca.unad.edu.co/contenidos/358025/material_online/leccin_10_clasificacin_composicin_propiedades_y_toxicidad_de_compuestos_organofosforados_cianuros_fenoles.html [Consulta: Febrero 5 de 2015].

Vermerris W., Nicholson R. Families of phenolic compounds and means of classification. 2006. En *Phenolic Compound Biochemistry*. pp. 1-34. Dordrecht: Springer.

4 Análisis económico-ambiental

4.1 Resumen

La evaluación económica y ambiental se realiza con la finalidad de obtener información sobre la viabilidad de procesos productivos. De esta manera es más fácil y seguro tomar decisiones sobre los procesos que se evalúan. El presente capítulo se desarrolla en tres etapas. En la primera etapa se simulan tres procesos termoquímicos: Combustión, pirolisis y gasificación, y un proceso de extracción de fenólicos totales, en el cual se estudiaron dos casos: Con recirculación y sin recirculación de solvente. Las simulaciones se realizan en el programa Aspen Plus®, empleando los resultados obtenidos en los capítulos anteriores. En la segunda etapa, todos los procesos simulados se analizan ambientalmente empleando el programa WAR GUI®. En este análisis se obtiene que la gasificación es el proceso termoquímico con menor potencial de impacto ambiental. En el proceso de extracción, el caso de estudio con recirculación es el más amigable con el ambiente. Con base en los resultados ambientales, en la última etapa se analiza económicamente los procesos de gasificación y extracción, utilizando el programa Aspen Icarus Process Evaluator®. En los resultados del análisis económico, la gasificación presenta los costos de capital, costos de operación y costos de producción más bajos. Sin embargo el extracto de compuestos fenólicos que se produce en el caso 2 muestra un margen de ganancia mayor que los otros productos, cuando se compara el costo de producción obtenido, con el precio comercial. En conclusión, el proceso de extracción de compuestos fenólicos con recirculación de solvente es un proceso atractivo por medio del cual se puede dar valor agregado a los residuos de uva. Sin embargo, es necesario el estudio de alternativas de procesos de extracción, por medio de los cuales se pueda encontrar un mejor equilibrio entre el impacto ambiental y el valor económico.

4.2 Revisión del tema

La simulación es una herramienta ampliamente utilizada por medio de la cual es posible representar procesos y analizar diferentes escenarios, con la finalidad de tener información sobre el comportamiento que sigue un proceso. De esta manera es más fácil y menos riesgoso tomar decisiones. Con los resultados de los análisis que se realizan en los capítulos anteriores es posible simular procesos donde se utilicen los residuos de uva como materia prima y evaluar su viabilidad ambiental y económica. De esta manera se pueden identificar los

procesos que presentan mayor viabilidad económica y menor impacto ambiental. A continuación se muestra una revisión del tema que se desarrolla en el presente capítulo.

4.2.1 Procesos termoquímicos

Existen tres métodos termoquímicos principales para la conversión de la biomasa lignocelulósica: Combustión directa, pirólisis y gasificación. Los productos principales que se obtienen de estos procesos pueden ser gases, líquidos, carbón vegetal o energía térmica, lo cual depende de la tecnología de conversión que se utilice (Pérez, 2009). A continuación se presenta una descripción de los procesos termoquímicos mencionados.

▪ Combustión

La combustión es una reacción exotérmica entre el oxígeno y los hidrocarburos de la biomasa. En este proceso la biomasa es convertida principalmente en dos compuestos estables: H₂O y CO₂ (Basu, 2010a). Este proceso genera gases a muy alta temperatura que pueden usarse en los intercambiadores de calor de las calderas para calentar el agua y producir vapor (Pérez, 2009), es por esto que las principales formas de energía derivadas de la biomasa son el calor y la electricidad (Basu, 2010a). La biomasa es utilizada como combustible independiente o como un suplemento a los combustibles fósiles en una caldera. Esta última opción es cada vez más común ya que es una opción rápida y menos costosa para la disminución de la emisión de dióxido de carbono de una planta de combustibles fósiles existentes (Basu, 2010a).

▪ Pirólisis

La pirólisis es la degradación térmica de la biomasa (desvolatilización) en ausencia de agentes oxidantes, de la cual se obtiene una mezcla de gas, líquido y sólido, cuyas proporciones dependen de las condiciones del proceso (Pérez, 2009). La temperatura, la presión, la tasa de calentamiento y el tiempo de reacción pueden emplearse para determinar las proporciones y características de los productos (Pérez, 2009). Los procesos pirolíticos que se han desarrollado se agrupan principalmente en tres categorías (Basu, 2010a): Torrefacción o pirólisis leve, pirólisis lenta y pirólisis rápida.

En la torrefacción, la biomasa es calentada entre 230 y 300 °C en ausencia de oxígeno. La estructura química del material es alterada y se produce dióxido de carbono, monóxido de carbono, agua, ácido acético y metanol. En este proceso se aumenta la densidad energética de la biomasa, y se reduce considerablemente su peso, así como su naturaleza higroscópica. En la pirólisis lenta se producen algunos gases y carbón y en la pirólisis rápida se generan principalmente un combustible líquido, conocido como bio-oil o bioaceite (Basu, 2010a).

Los productos de la pirólisis se utilizan en gran variedad de aplicaciones. El carbón se usa para la producción de carbón activado o como combustible en sistemas de combustión directa. El gas se emplea en la generación de energía eléctrica y calor, o mediante síntesis para producir

metanol. Los líquidos (alquitranes pesados) se emplean como combustible para motores de combustión interna alternativos o en sistemas de combustión para generar energía eléctrica o térmica (Pérez, 2009).

▪ Gasificación

La gasificación es la transformación parcial o total de un combustible sólido en gas, la cual se lleva a cabo a altas temperaturas en presencia de un agente oxidante que puede ser oxígeno puro, vapor, aire, dióxido de carbono, hidrógeno o combinaciones de éstos (Hernández *et al.*, 2013). El producto de la gasificación es un gas combustible, denominado gas de síntesis, conformado principalmente por CO, H₂, CO₂, CH₄, N₂, vapor de agua, algunos hidrocarburos en muy baja cantidad y contaminantes como las partículas de carbono, alquitrán y cenizas volantes. La concentración de cada uno de los gases obtenidos depende de las condiciones de la biomasa, el tipo de gasificador y la presión y temperatura del proceso (Couto *et al.*, 2013). El poder calorífico del gas de la gasificación está en función principalmente de la naturaleza y cantidad del agente gasificante usado. En la Tabla 4.1 se observa que el poder calorífico de los gases es mayor empleando el hidrógeno como agente gasificante, seguido por el oxígeno y vapor. El bajo poder calorífico obtenido con el aire se debe a que el nitrógeno diluye el producto (Basu, 2010b).

Tabla 4.1 Poder calorífico de los gases de la gasificación, basado en el agente gasificante (Basu, 2010b; Pérez, 2009).

Agente gasificante	Poder calorífico (MJ/Nm ³)
Aire	4 – 7
Vapor	10 – 18
Oxígeno	12 – 28
Hidrógeno	> 30

Un proceso de gasificación típico de biomasa incluye: secado, descomposición térmica o pirólisis, combustión parcial de algunas grasas, vapor y char, y gasificación o descomposición de productos, como se muestra en la Figura 4.1. Al inicio del proceso, la biomasa se calienta (secado) y luego se somete a la degradación térmica o pirólisis. Los productos de la pirólisis (la fase sólida, gaseosa y líquida) reaccionan entre sí, junto con el medio de gasificación para formar el producto de gasificación final. En la Tabla 4.2 se presentan las reacciones de gasificación más utilizadas.

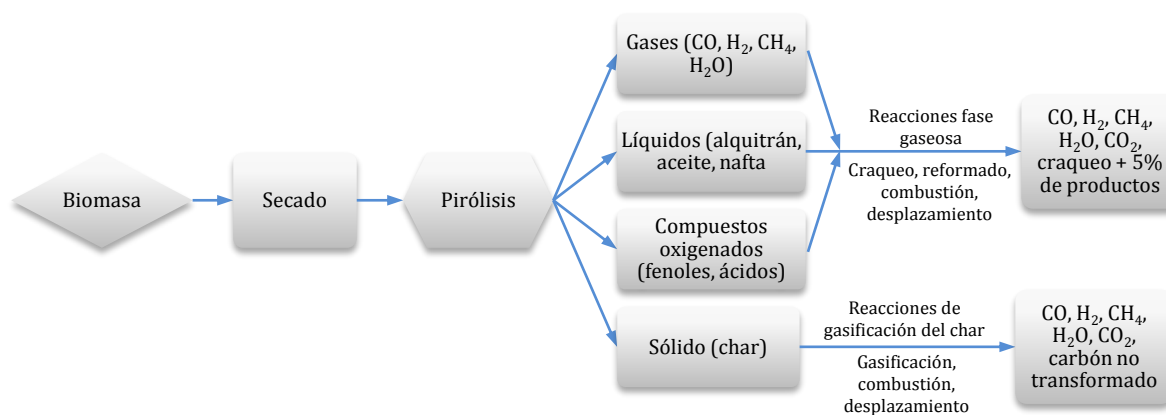


Figura 4.1 Proceso típico de gasificación (Basu, 2010a)

Tabla 4.2 Reacciones típicas de gasificación a 25 °C (Basu, 2010b).

Tipo de reacción	Reacción
Reacciones de carbono	
R1 (Boudouard)	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 172 \text{ KJ/mol}$
R2 (Agua-gas o vapor)	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 + 131 \text{ KJ/mol}$
R3 (hidrogasificación)	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 - 74,8 \text{ KJ/mol}$
R4	$C + 0,5 O_2 \rightarrow CO - 111 \text{ KJ/mol}$
Reacciones de oxidación	
R5	$C + O_2 \rightarrow CO_2 - 394 \text{ KJ/mol}$
R6	$CO + 0,5 O_2 \rightarrow CO_2 - 284 \text{ KJ/mol}$
R7	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O - 803 \text{ KJ/mol}$
R8	$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O - 242 \text{ KJ/mol}$
Reacciones de desplazamiento	
R9	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 - 41,2 \text{ KJ/mol}$
Reacciones de metanización	
R10	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 - 247 \text{ KJ/mol}$
R11	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O - 206 \text{ KJ/mol}$
R12	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O - 165 \text{ KJ/mol}$
Reacciones de reformado con vapor	
R13	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 + 206 \text{ KJ/mol}$
R14	$CH_4 + 0,5 O_2 \rightarrow CO + 2H_2 - 36 \text{ KJ/mol}$

La gasificación y combustión son procesos termoquímicos estrechamente relacionados, pero la diferencia más importante entre ellos es que la gasificación reúne la energía en los enlaces químicos del producto (gas), mientras que la combustión rompe esos enlaces para liberar la

energía (Basu, 2010b). La gasificación de la biomasa se realiza con cuatro propósitos principales (Basu, 2010a): 1. Aumentar el poder calorífico de la biomasa, eliminando componentes que no son combustibles como el nitrógeno y el agua. 2. Eliminar el azufre y el nitrógeno con la finalidad de minimizar el impacto ambiental. 3. Reducir la relación másica carbono/hidrógeno (C/H) en la biomasa y 4. Remover el oxígeno de la biomasa para incrementar su densidad energética.

4.2.2 Análisis ambiental

Tradicionalmente, el diseño de los procesos químicos se realizaba enfocado principalmente en la minimización de costos, con la finalidad de maximizar las ganancias de las industrias. En la actualidad, el impacto ambiental que generan dichos procesos químicos ha cobrado relevancia, gracias a la concientización y las normativas que se han desarrollado con la finalidad de cuidar el medio ambiente. Por este motivo, en el diseño de los procesos químicos también debe tenerse en cuenta el esquema de producción limpia para reducir la generación de residuos y su impacto ambiental (Alvarado, 2011).

Uno de los métodos más desarrollados en el análisis del impacto ambiental de los procesos industriales, es el análisis de ciclo de vida (LCA, por sus siglas en inglés), el cual consiste en un mapeo sistemático y evaluación de los impactos ambientales a lo largo de todo el ciclo de vida del producto (Modahl *et al.*, 2009). Otra herramienta empleada para la generación de indicadores ambientales para procesos químicos es el algoritmo de reducción de desecho (Waste reduction, WAR), desarrollado por el National Risk Management Research Laboratory de la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) (Montoya *et al.*, 2006). El algoritmo se basa en la determinación del potencial de impacto ambiental (PEI), que es una cantidad conceptual que representa el impacto que las emisiones de materia y energía producirían en el ambiente si fueran descargados fuera del proceso. Dado que esta definición implica que el impacto es una cantidad aún no realizada, el PEI es de naturaleza probabilística (Marticorena *et al.*, 2010). El algoritmo WAR calcula el PEI de un proceso con base a cuatro categorías de impacto generales, que a su vez se subdividen en dos categorías de impacto (Barrett *et al.*, 2011), como se muestra en la Tabla 4.3.

En el análisis ambiental de las industrias químicas, el algoritmo WAR evalúa dos clases de potencial de impacto ambiental: El PEI emitido en el proceso y el PEI generado en el proceso. La medición de ambos potenciales se realiza por medio de dos índices principales: Índice de impacto total de salida y el índice de impacto por masa de producto (Montoya *et al.*, 2006). El índice total de salida se utiliza para resolver preguntas acerca de la eficiencia ambiental externa del proceso, es decir, la habilidad de la planta para generar productos a un mínimo potencial de impacto ambiental de descarga. La importancia del índice de impacto por masa de producto radica en la determinación de la eficiencia ambiental interna del proceso, es decir, cuánto PEI se está generando o consumiendo en el proceso. Entre más pequeño sea el valor de estos índices, el proceso es más eficiente ambientalmente. Dado que este valor depende de la

capacidad de la planta, debe usarse el índice por masa de producto si se desea evaluar el potencial de impacto ambiental independientemente del tamaño de la planta, lo cual es muy útil para efectos de comparación entre diferentes plantas o configuraciones tecnológicas de un proceso (Montoya *et al.*, 2006).

Tabla 4.3 Parámetros evaluados en el algoritmo WAR (Barret *et al.*, 2011).

Categoría de impacto general	Categoría de impacto	Medida de la categoría de impacto
Toxicidad humana	Ingestión	LD ₅₀
	Inhalación/dérmica	OSHA PEL
Toxicidad ecológica	Toxicidad acuática	Fathead Minnow LC ₅₀
	Toxicidad terrestre	LD ₅₀
Impacto global atmosférico	Potencial de calentamiento global	GWP
	Potencial de agotamiento de ozono	ODP
Impacto regional atmosférico	Potencial de acidificación	AP
	Potencial de oxidación fotoquímico	PCOP

4.3 Metodología del análisis económico-ambiental

Con los resultados de los análisis próximo, último, termogravimétrico y poder calorífico de las briquetas de la mezcla 1 (BM1), realizados en el capítulo 2, se simulan tres procesos termoquímicos: Combustión, pirólisis y gasificación, empleando el programa Aspen Plus® V.8.2. Por otra parte, se emplean los resultados de los compuestos fenólicos totales de las semillas y hollejos para simular un proceso de extracción de compuestos fenólicos por medio de solventes, donde se proponen dos casos de estudio: 1. Sin recirculación de solvente, 2. con recirculación de solvente. Una vez obtenidos los balances de materia y energía en el simulador, la información es importada al programa WAR GUI 1.0, donde se analiza el potencial de impacto ambiental que tiene cada uno de los procesos. Con los resultados de las simulaciones y la evaluación ambiental, se selecciona el proceso de extracción y de gasificación, los cuales se analizan económicamente empleando el programa Aspen Icarus Process Evaluator® V.8.0. A continuación se presenta la metodología que se utiliza en el presente capítulo.

4.3.1 Simulación de procesos termoquímicos

Empleando el programa Aspen Plus® V.8.2 se simulan tres procesos termoquímicos: Combustión, pirólisis y gasificación. En los tres procesos termoquímicos se utiliza como materia prima las BM1 que están constituidas de Sarmientos 32,7%, escobajos 18,7 %, hollejos 21,5% y semillas 27,1%. Estas briquetas se seleccionan debido a que la proporción de

escobajos, hollejos y semillas que se utiliza para su elaboración, es la misma a la que se obtiene en los residuos del proceso de producción de pulpa de uva. De esta manera, los residuos no necesitan ser sometidos a operaciones de separación, lo cual se traduce en disminución de costos y reducción de tiempo en la producción de briquetas.

▪ Combustión

El proceso de combustión se simula empleando el modelo termodinámico Redlich-Kwong-Soave con modificaciones de Boston-Mathias. Dado que el simulador no tiene en la base de datos un compuesto con las características de la biomasa empleada como materia prima, esta es simulada como un componente orgánico no convencional. La estimación de las propiedades físicas y químicas de la biomasa se calculan en Aspen al ingresar al análisis elemental y el poder calorífico de las BM1 (Tabla 2.5 del capítulo 2).

El proceso de combustión se divide en tres etapas: Alimentación, descomposición y combustión, como se observa en la Figura 4.2. La biomasa ingresa al proceso con un flujo de 100 kg/h, a un reactor de rendimientos, RYield, con la finalidad de simular su descomposición. En esta etapa, la biomasa es convertida en sus componentes principales de acuerdo al análisis último y próximo (C, H, O, N, S, humedad, cenizas). Posteriormente, se asume que la combustión sigue el equilibrio de Gibbs y se utiliza un reactor de Gibbs, RGibbs, donde se lleva a cabo la combustión. Como posibles productos de la reacción se señalan los compuesto: H_2O , O_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 , NO , N_2O , S , SO_2 y SO_3 . La temperatura que se utiliza en el reactor de rendimientos y en el reactor de Gibbs es 314,8 y 426,4 °C, estos valores se tomaron de las curvas TG-DTG de las BM1 que se presentan en el capítulo 2. El flujo de aire que ingresa al proceso de combustión se determina por medio de un análisis de sensibilidad, donde se busca la mayor producción de H_2O y CO_2 en la corriente de salida del proceso.

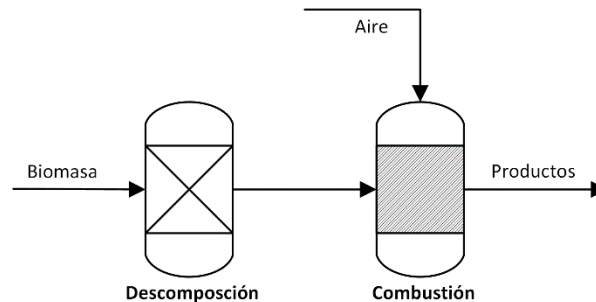


Figura 4.2 Diagrama de flujo del proceso de combustión.

▪ Pirólisis

En la simulación de la pirólisis se emplea el modelo termodinámico Redlich-Kwong-Soave con modificaciones de Boston-Mathias. Los componentes de la biomasa se ingresan al simulador con las mismas condiciones que se mencionan en la combustión. El proceso consiste de cuatro etapas principales: Alimentación, descomposición, pirólisis y separación, como se muestra en

la Figura 4.3 La alimentación se realiza con un flujo de 100 kg/h a un reactor de rendimientos, RYield, con la finalidad de simular su descomposición. Posteriormente, la corriente ingresa a un reactor de Gibbs, RGIBBS, donde se lleva a cabo la pirólisis, asumiendo que las reacciones del proceso siguen el equilibrio de Gibbs. Como posibles productos de reacción se señala H_2O , N_2 , H_2 , S, C, CH_4 , CO, NO, NO_2 , SO_2 , SO_3 . Se asume que el C representa el char que se forma en el proceso. La pirólisis se lleva a cabo a 1000 °C, debido a que se busca producir un gas con alto valor energético. El flujo de nitrógeno se define mediante un análisis de sensibilidad donde se busca que la concentración de H_2 y CO en la corriente de salida de los gases sume 80 %. La corriente de salida de la pirólisis ingresa a un ciclón, SSplit, con el objetivo de separar los gases del carbón y las cenizas.

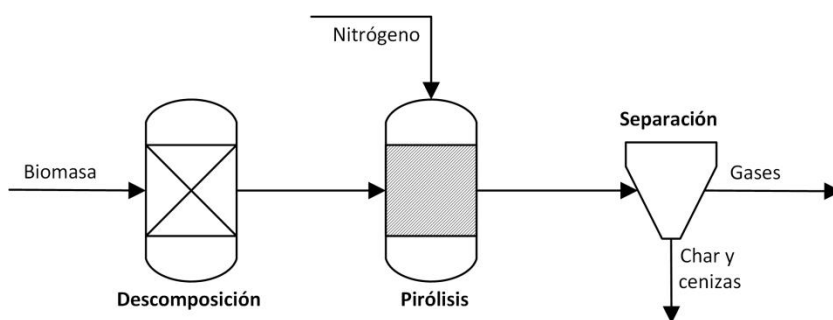


Figura 4.3 Diagrama de flujo del proceso de pirólisis.

▪ Gasificación

La simulación del proceso de gasificación se realiza siguiendo el modelo propuesto por Durán y Aguillón (2013). Debido a que Aspen no tiene un equipo de gasificación, el proceso se divide en diferentes reactores donde cada uno de ellos representa una fase del proceso, como se observa en la Figura 4.4. Básicamente, la simulación consta de cinco etapas: Alimentación, descomposición, pirólisis, reacciones de desplazamiento y reformado, y gasificación. La alimentación, descomposición y pirólisis siguen las mismas características del proceso de pirólisis descrito en el ítem anterior, con la diferencia que al reactor de Gibbs no se ingresa la corriente de nitrógeno. La fase gaseosa y líquida que se obtiene del reactor de pirólisis ingresa a un reactor de equilibrio, REquil, donde se llevan a cabo las reacciones heterogéneas (4.1) y (4.2). En esta etapa ingresa el vapor de agua como agente oxidante. Las condiciones en las que ingresa el vapor se determinan mediante análisis de sensibilidad, en el cual se busca obtener una alta concentración de H_2 y CO. La última etapa de la gasificación se realiza en un reactor estequiométrico, REstoic, donde se gasifica el carbón sólido que no fue consumido en la pirólisis. Las reacciones que se asignan a este reactor se muestran en las ecuaciones (4.3) y (4.4).

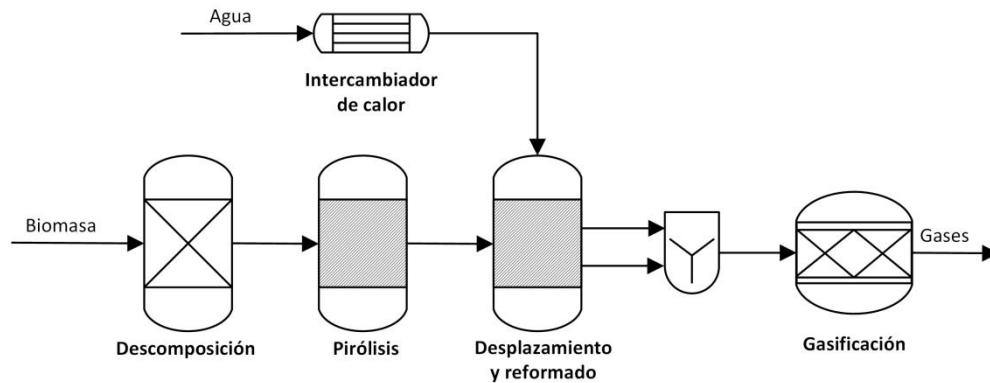
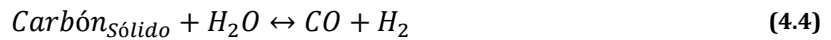


Figura 4.4 Diagrama de flujo del proceso de gasificación.

4.3.2 Simulación del proceso de extracción de compuestos fenólicos

La simulación de la extracción con solventes de compuestos fenólicos a partir de los Ho y Sm obtenidos como residuos en la producción de pulpa de uva, se realiza utilizando el simulador de procesos Aspen Plus®. Para el proceso de extracción se selecciona como materia prima los Ho y Sm debido a que son ampliamente comercializados por los beneficios que tiene en la salud (Villani *et al.*, 2015; Perestrelo *et al.*, 2012). En el desarrollo de la simulación se analizan dos casos de estudio, el caso 1 corresponde a la extracción de compuestos fenólicos sin recuperación del solvente y el caso 2 a la extracción de compuestos fenólicos con recuperación del solvente, como se puede observar en la Figura 4.5 y Figura 4.6, respectivamente. El objetivo de analizar estos dos casos de estudio es generar los balances de materia y energía para establecer los requerimientos de insumos y energía en el tratamiento de 100 kg/h de materia prima.

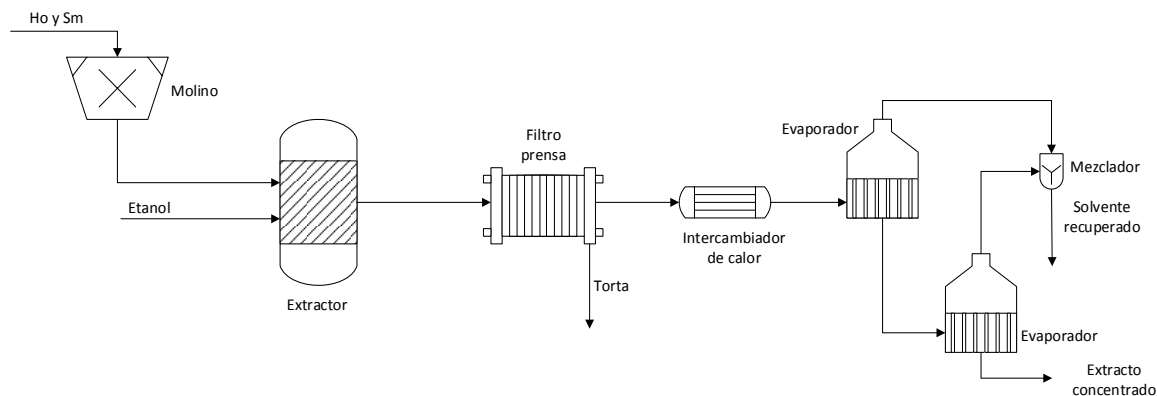


Figura 4.5 Proceso de extracción de compuestos fenólicos con solventes, sin recuperación del solvente (Caso 1).

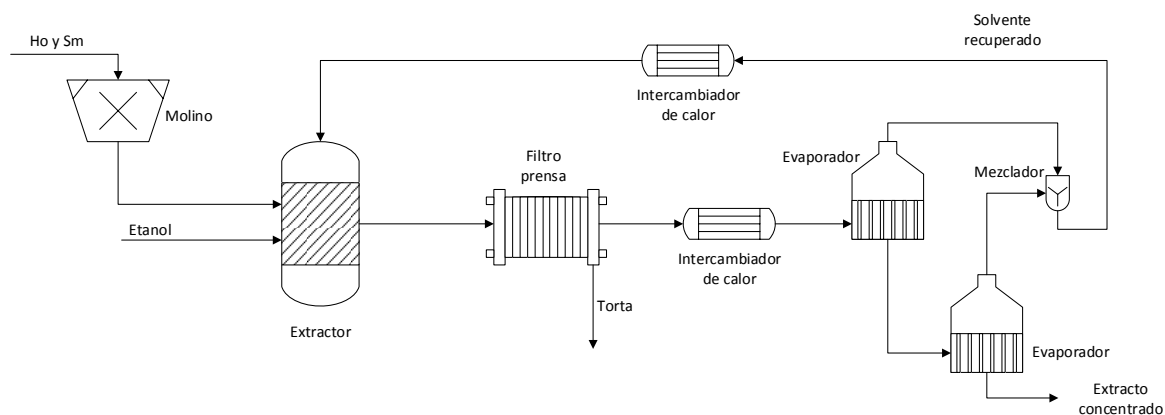


Figura 4.6 Proceso de extracción de compuestos fenólicos con solventes, con recuperación del solvente (Caso 2).

El proceso de extracción se divide básicamente en tres etapas: Acondicionamiento, extracción y concentración. En el acondicionamiento, los Ho y Sm se someten a molienda en un molino de martillos con la finalidad de reducir el tamaño de la biomasa y aumentar el área de contacto con el solvente. La etapa de extracción sólido-líquido se realiza en un extractor donde se pone en contacto el residuo molido con el solvente etanol-agua (80%) a una relación de 1:6,67 sólido a líquido, esta etapa se lleva a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica. En el proceso se selecciona etanol como solvente debido a que en el extracto que se produce, queda una fracción de solvente el cual no debe presentar riesgos sobre la salud humana. Para la concentración del extracto se separa la mayor cantidad de agua y etanol del extracto mediante dos evaporadores al vacío, empleando una temperatura y presión de 60°C y 0,4 bares y 60 °C y 0,37 bares, en el primero y segundo evaporador, respectivamente.

La composición de la corriente de entrada de la materia prima (Ho y Sm) al proceso de extracción simulado se muestra en la Tabla 4.4. Los componentes y porcentajes de

participación de la tabla se calculan normalizando los datos de la composición química presentados en la Tabla 1.7 del capítulo 1, los resultados de los compuestos fenólicos totales del capítulo 3 y datos de la literatura (Deng *et al.*, 2011; Santos *et al.*, 2011). El modelo termodinámico que se emplea es UNIFAC Dortmund. En el desarrollo de la simulación se tienen en cuenta las siguientes consideraciones:

- Los azúcares de la materia prima están representados por glucosa, los lípidos por ácido linoleico y las proteínas por el aminoácido leucina.
- Los compuestos fenólicos se ingresan al simulador como ácido gálico y la concentración se calcula a partir de los resultados de los análisis experimentales de compuestos fenólicos totales presentados en la Tabla 3.3 del capítulo 3.
- Los sólidos hemicelulosa y lignina se ingresan al simulador por el modo Usuario empleando las propiedades reportadas por Wooley y Putsche (1996).
- Las cenizas se ingresan como sólidos no convencionales.
- Los residuos son secados previamente al ambiente. El contenido de humedad de los Ho y Sm se toma de datos experimentales realizados a residuos previamente secados a 45°C, donde se encontró que el porcentaje de humedad de los Ho y Sm es de 9,7 y 5.8%, respectivamente.

Tabla 4.4 Composición de la materia prima del proceso de extracción de compuestos fenólicos.

Compuesto %	Ho	Sm	Total
Agua	3,06	3,97	7,03
Azúcares	18,77	0,54	19,31
Proteínas	0,29	4,38	4,67
Lípidos	0,10	6,91	7,02
Compuestos fenólicos	0,23	0,68	0,90
Celulosa	3,31	8,53	11,84
Hemicelulosa	5,00	12,14	17,14
Lignina	0,00	30,06	30,06
Cenizas	0,82	1,22	2,04
Total	31,58	68,42	100

4.3.3 Análisis ambiental

El desempeño ambiental de los procesos termoquímicos (combustión, pirólisis y gasificación) y del proceso de extracción de compuestos fenólicos, se realiza empleando el algoritmo de

reducción de residuos (algoritmo WAR). Inicialmente se simulan los procesos en el programa Aspen Plus®, con la finalidad de obtener los balances de materia y energía de los procesos. Mediante el programa WAR GUI® es posible importar los resultados de la simulación del proceso que se realiza en Aspen, de tal manera que los datos sobre las sustancias involucradas en el proceso y los flujos másico del mismo son tomados directamente del simulador.

4.3.4 Análisis económico

El análisis económico se realiza al proceso de gasificación y a los dos casos de estudio del proceso de extracción de fenoles, empleando el evaluador de procesos Aspen Icarus Process Evaluator® V.8.0. Este evaluador posee una interfaz con el paquete Aspen Plus® que permite transferir los resultados de la simulación, la cual se utiliza en este trabajo. El análisis económico se estima en dólares para un periodo de 15 años, una tasa de interés de 16 % anual, un valor de salvamento del 20%, el método de depreciación de línea recta y un impuesto de renta de 38,5% (Montoya *et al.*, 2005). Los precios y las condiciones económicas tomadas para este análisis se muestran en la Tabla 4.5, para una tasa de cambio de 2500 pesos/US. En la evaluación de los costos de capital se tiene en cuenta los costos de los equipos y su instalación, los cuales se determinan con base en el dimensionamiento de los equipos de acuerdo a los resultados de la simulación.

Tabla 4.5 Información económica utilizada para el análisis de factibilidad.

Descripción	Unidad	Precio
Biomasa ^a	US/kg	0,15
Etanol ^b	US/kg	0,976
Agua ^c	US/kg	0,0005
Electricidad ^d	US/KWh	0,13
Vapor (690 kPa) ^d	US/Ton	8,18
Operario ^d	US/h	2,14
Supervisor ^d	US/h	4,29

^aIglesias, 2007. ^bAsocaña, 2014. ^cAcuavalle, 2014. ^dEpsa, 2015.
^dMontoya, 2005.

4.4 Resultados y discusión

La evaluación técnica, económica y ambiental del presente capítulo se realiza empleando los programas Aspen Plus®, WAR GUI® y Aspen Icarus Process Evaluator®. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

4.4.1 Combustión

La combustión de las BM1 se realiza con un flujo de aire de 646,05 kg/h, debido a que en el análisis de sensibilidad indica que empleando este flujo se produce la mayor cantidad de CO₂ y H₂O y la menor concentración de gases contaminantes de tipo NO_x y SO_x. En el Anexo 4.A se muestran los resultados del análisis de sensibilidad. El balance de masa que se obtiene de la simulación se presenta en la Tabla 4.6. Aquí se puede observar que el dióxido de azufre es el gas contaminante que se produce en mayor proporción. En la corriente de salida se encuentran trazas de óxido de azufre y óxido de nitrógeno. Como se esperaba, los requerimientos energéticos del proceso que se presentan en la Tabla 4.7, muestran que en la descomposición de la biomasa se llevan a cabo reacciones endotérmicas, mientras que en la combustión hay liberación de energía, la cual corresponde a 776,52 MJ/h.

Tabla 4.6 Principales corrientes del proceso de la simulación de combustión.

Corrientes	Corrientes de entrada		Corriente de salida	
	Biomasa	Aire	Gases	Cenizas
Temperatura, °C	25,00	25,00	426,40	426,40
Presión, Bar	1,01	1,01	1,01	1,01
Flujo másico, kg/h	100,00	646,05	742,15	3,91
Porcentaje másico, %				
Agua	-	-	8,89	-
O ₂	-	23,29	Trazas	-
N ₂	-	76,71	66,97	-
H ₂	-	-	0,03	-
CH ₄	-	-	0,00	-
NO ₂	-	-	-	-
NO	-	-	Trazas	-
SO ₂	-	-	0,03	-
SO ₃	-	-	Trazas	-
CO	-	-	0,06	-
CO ₂	-	-	24,02	-
Cenizas	-	-	-	100,00
Biomasa	100,00	-	-	-

Tabla 4.7 Requerimientos energéticos de la simulación del proceso de combustión.

Etapas	MJ/h
Descomposición	1334,70
Combustión	-2111,22
Total	-776,52

4.4.2 Pirólisis

La pirólisis de las BM1 se simula con un flujo de N₂ de 15,26 kg/h, debido a que según el análisis de sensibilidad que se presenta en el Apéndice 4.A, con este flujo se obtiene una concentración de 80% entre la suma de los gases H₂ y CO. En la Tabla 4.8, donde se presenta el balance de materia del proceso, se observa que los gases se producen en mayor cantidad que el char. La composición de los gases muestra que es rico en CO y como se esperaba la producción de gases tipo NO_x y SO_x es baja. Los requerimientos energéticos de la Tabla 4.9 indican que la pirólisis requiere de 1434,82 MJ/h.

Tabla 4.8 Balance de materia del proceso de pirólisis.

Corrientes	Corrientes de entrada		Corriente de salida	
	Biomasa	N ₂	Gases	Carbonizados
Temperatura, °C	25,00	25,00	1000,00	1000,00
Presión, Bar	1,01	1,01	1,01	1,01
Flujo másico, kg/h	100,00	15,26	90,99	24,27
Porcentaje másico, %				
Agua	-	-	0,36	-
O ₂	-	-	Trazas	-
N ₂	-	100,00	18,37	-
C	-	-	-	83,91
H ₂	-	-	8,28	-
S	-	-	0,11	-
CH ₄	-	-	0,29	-
NO ₂	-	-	Trazas	-
NO	-	-	Trazas	-
SO ₂	-	-	0,00	-
SO ₃	-	-	Trazas	-
CO	-	-	72,24	-
CO ₂	-	-	0,34	-
Cenizas	-	-	-	16,09
Biomasa	100,00	-	-	-

Tabla 4.9 Requerimientos energéticos de la simulación del proceso de pirólisis.

Etapa	MJ/h	MJ/kg ^a
Descomposición	1331,40	14,63
Pirólisis	103,42	1,14
Total	1434,82	15,77

^akg de producto.

4.4.3 Gasificación

En el proceso de gasificación se utiliza un flujo de vapor de agua de 30 kg/h con la finalidad de favorecer la concentración del CO y H₂ en la corriente de salida del proceso, como se muestra en los resultados del análisis de sensibilidad del Apéndice 4.A. En la Tabla 4.10 se presenta el balance de materia del proceso, con la respectiva composición de las corrientes de entrada y salida. En la tabla, las corrientes de salida muestran que gran parte de la biomasa se gasifica y una pequeña fracción sólida equivalente al 3,23% del total de las corrientes de salida queda en forma de char. El gas que se obtiene está constituido principalmente por CO, seguido en proporción por H₂. En la gasificación se busca que las concentraciones de CO y H₂ sean altas con el propósito de obtener un gas de síntesis, el cual puede ser utilizado en la producción de diferentes compuestos químicos. Los requerimientos energéticos del proceso que se muestran en la Tabla 4.11 indican que el proceso consume 1888,48 MJ/h

Tabla 4.10 Balance de materia del proceso de gasificación

Corrientes	Corrientes de entrada		Corrientes de salida	
	Biomasa	H ₂ O	Gases	Char
Temperatura, °C	25,00	25,00	1000,00	1000,00
Presión, Bar	1,01	1,01	1,01	1,01
Flujo másico, kg/h	100,00	30,00	125,79	4,21
Porcentaje másico, %				
Agua	-	100,00	-	-
N ₂	-	-	1,16	-
C	-	-	-	7,27
H ₂	-	-	8,74	-
S	-	-	0,03	-
CH ₄	-	-	0,002	-
SO ₂	-	-	0,10	-
CO	-	-	89,97	-
CO ₂	-	-	-	-
Cenizas	-	-	-	92,73
Biomasa	100,00	-	-	-

Con la finalidad de comparar la cantidad de energía demandada en los procesos de pirólisis y gasificación, con la energía contenida en los gases generados, se construye la Figura 4.7. La energía de los gases de salida de los dos procesos se determina con el poder calorífico inferior (LHV) que se presenta en la Tabla 4.12. En la figura se observa que hay una mayor diferencia entre la energía consumida y la energía generada en el proceso de gasificación, indicando que el rendimiento energético de este proceso es superior al de la pirólisis, al ser considerados únicamente los gases. Este resultado se esperaba ya que en el proceso de pirólisis, una parte de la energía contenida en la biomasa queda concentrada en el char.

Tabla 4.11 Requerimientos energéticos de la simulación del proceso de gasificación.

Etapa	MJ/h	MJ/kg ^a
Descomposición	1331,4	10,58
Pirólisis	103,42	0,82
Descomposición y reformado	200,51	1,59
Gasificación	253,15	2,01
Total	1888,48	15,01

^akg de producto.

Tabla 4.12 LHV de los gases generados en la pirólisis y gasificación (Gañan *et al.*, 2006)

Gas	LHV (MJ/kg)
H ₂	120,2
CH ₄	16,4
CO	9,4

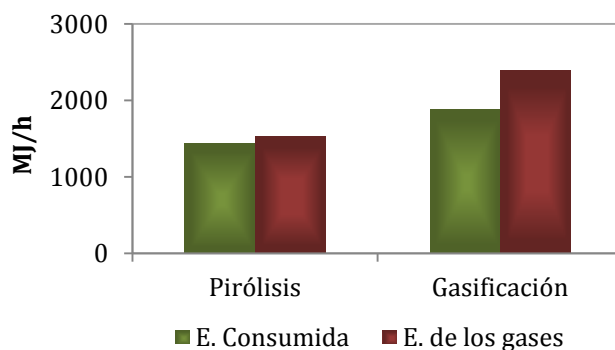


Figura 4.7 Comparación de la energía requerida y la energía de los gases producidos en el proceso de pirólisis y gasificación.

4.4.4 Proceso de extracción de compuestos fenólicos

En la extracción de compuestos fenólicos a partir de hollejos y semillas de uva se evalúan dos casos. En el caso 1 no se recircula el solvente y en el caso 2 hay recirculación de éste. La Tabla 4.14 muestra el balance de materia de los dos casos evaluados. En la tabla se observa que el flujo y la concentración del extracto de los dos casos son similares. En el primer caso, donde no hay recuperación del solvente, se obtiene 7,54 kg/h del extracto a una concentración de 21,51%, y en el caso 2 el flujo y concentración del extracto es de 7,63 kg/h y 21,25%, respectivamente. La tabla también muestra que se obtiene una torta rica en azúcares y

material lignocelulósico, que podría ser utilizada como materia prima de concentrado para animales o como combustible en procesos de obtención de energía.

Los requerimientos energéticos por kg de producto de cada una de las etapas del proceso de extracción, se obtienen del trabajo y calor que demandan los equipos empleados en la simulación. En la Tabla 4.13 se muestran los requerimientos energéticos de las tres etapas del proceso de extracción de compuestos fenólicos, de los dos casos estudiados. En la tabla se puede observar que el proceso está influenciado principalmente por los requerimientos de calentamiento de la etapa de concentración. La tabla también muestra que la demanda energética del primer caso es superior a la del segundo. Esto se debe a que el agua de enfriamiento del intercambiador de calor que se incluye en la etapa de concentración, se está calentando con la corriente del solvente recuperado y esto se traduce en entrega de energía al proceso, que puede ser aprovechada en el caso de hacer una integración energética.

Tabla 4.13 Requerimientos energéticos del proceso de extracción de compuestos fenólicos con solventes.

Etapa	MJ/kg	
	Caso 1	Caso 2
Acondicionamiento	0,025	0,025
Extracción	0,460	0,328
Concentración	844,214	3,964
Total	844,699	4,317

Tabla 4.14 Balance de materia del proceso de extracción de compuestos fenólicos.

Corrientes	Caso 1					Caso 2				
	Corrientes de entrada		Corrientes de salida			Corrientes de entrada		Corrientes de salida		
	Ho y Sm	Solvente	Torta	Solvente recuperado	Extracto concentrado	Ho y Sm	Solvente	Torta	Purga	Extracto concentrado
Temperatura, °C	25,00	25,00	25,00	53,00	60,00	25,00	25,00	25,00	25,00	60,00
Presión, Bar	1,01	1,01	1,01	0,23	0,23	1,01	1,01	1,01	1,01	0,23
Flujo másico, kg/h	100,00	666,83	110,86	648,43	7,54	100,00	50,37	110,30	32,43	7,63
Porcentaje másico										
Agua	7,958	20,000	5,099	20,459	39,952	7,958	14,730	5,094	20,458	40,928
Azúcares	24,338	-	20,856	Trazas	16,076	24,338	-	20,962	Trazas	15,878
Proteínas	4,046	-	3,650	-	-	4,046	-	3,668	-	-
Lípidos	4,074	-	3,675	-	-	4,074	-	3,694	-	-
Compuestos fenólicos	1,843	-	0,199	Trazas	21,515	1,843	Trazas	0,200	Trazas	21,250
Celulosa	15,289	-	13,791	-	-	15,289	-	13,861	-	-
Hemicelulosa	16,940	-	15,280	-	-	16,940	-	15,358	-	-
Lignina	22,283	-	20,100	-	-	22,283	-	20,202	-	-
Cenizas	3,230	-	2,914	-	-	3,230	-	2,928	-	-
Etanol	-	80,000	14,436	79,541	22,457	-	85,270	14,033	79,542	21,944

4.4.5 Análisis ambiental

El análisis ambiental de los procesos termoquímicos y el proceso de extracción de compuestos fenólicos se analiza empleando el programa WAR. En la Figura 4.8 y Figura 4.9 se muestran los resultados de los índices del potencial del impacto ambiental (PEI) total para cada proceso. En la Figura 4.8, donde se relaciona el PEI por tiempo, se observa que de los procesos termoquímicos, la pirólisis tiene el mayor PEI de salida, y entre los dos casos de extracción, el proceso sin recirculación presenta el PEI más alto. En la Figura 4.8 también se observa que a excepción de la pirólisis, los procesos tienen una generación de PEI negativa, lo cual indica que en estos procesos hay una disminución del impacto de las sustancias que ingresan, mediante su transformación en otras menos perjudiciales. La Figura 4.9 muestra un comportamiento similar al gráfico anterior, donde se observa que el mayor PEI por kg de producto en la salida se presenta en la pirólisis y el caso 1 de extracción. Con la finalidad de simplificar el análisis de impacto ambiental, a continuación se analizan los resultados del PEI por kg de producto.

En la Figura 4.10 se muestran todas las categorías de impacto consideradas por la metodología WAR. En esta figura se observa que las categorías que contribuyen en mayor proporción con el PEI de salida de los procesos termoquímicos son el potencial de toxicidad humana por ingestión (HTPI) y el potencial de toxicidad terrestre (TTP). En los dos casos del proceso de extracción las categorías más influyentes en el PEI son el HTPI, TTP y el potencial de oxidación fotoquímico (PCOP). Las categorías HTPI y TTP están estrechamente relacionadas entre sí, ya que ambas se calculan en función de la dosis letal a través de ingestión que mataría el 50% de una muestra de ratas (LD_{50}) (Montoya *et al.*, 2006). Casi todos los componentes involucrados en los procesos contribuyen a estas categorías, aunque unos en mayor proporción que otros. En cuanto al PCOP, este se encuentra relacionado con la reacción fotoquímica de hidrocarburos y óxido de nitrógeno, la cual conduce a la producción de polución atmosférica (smog). La alta producción de solvente como residuo en el caso 1 del proceso de extracción, hace que el PCOP sea alto.

En las otras categorías el PEI es menor, siendo en su orden el potencial de calentamiento global (GWO), el potencial de acidificación (AP), el potencial de oxidación acuática (ATP), el potencial de toxicidad humana por inhalación o exposición dérmica (HTPE) y el potencial deterioro de la capa de ozono (ODP). En esta evaluación cada una de las categorías evaluadas tienen la misma importancia. La asignación de pesos de importancia a cada categoría es una herramienta útil cuando se quiere determinar el potencial de impacto sobre una región específica. Esta ponderación generalmente se realiza cuando se determina la zona de ubicación de la planta y se quiere saber el nivel de impacto de acuerdo con las condiciones específicas del lugar (Montoya *et al.*, 2006)

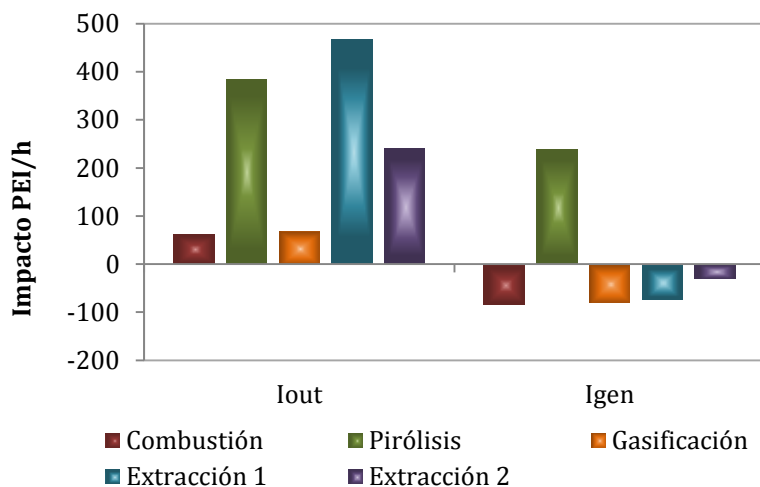


Figura 4.8 PEI por unidad de tiempo. I_{out}: PEI de salida. I_{gen}: PEI de generación.

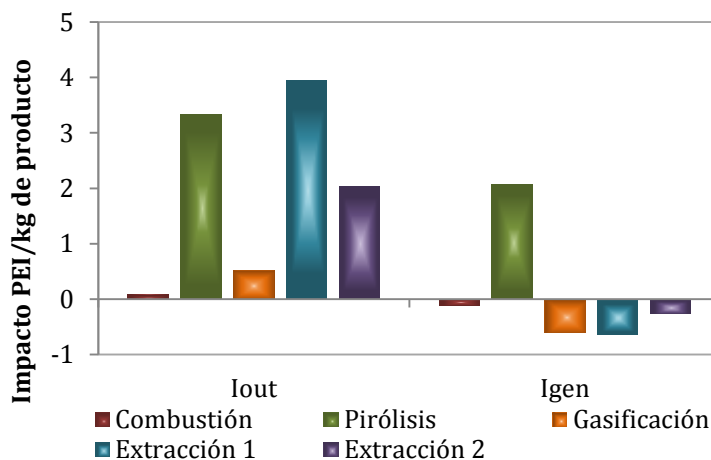


Figura 4.9 PEI por masa de producto.

En la Figura 4.11 se observa que el proceso de pirólisis y gasificación presentan la mayor generación de impacto al interior de la planta por kg de producto, representado en la categoría HTPI y TTP. Este resultado concuerda con el hecho que en estos procesos se generan gases tóxicos para el ser humano. Los valores negativos en las demás categorías representan una disminución de los potenciales de impacto, mediante la transformación de sustancias contaminantes a la entrada del proceso a otras menos contaminantes.

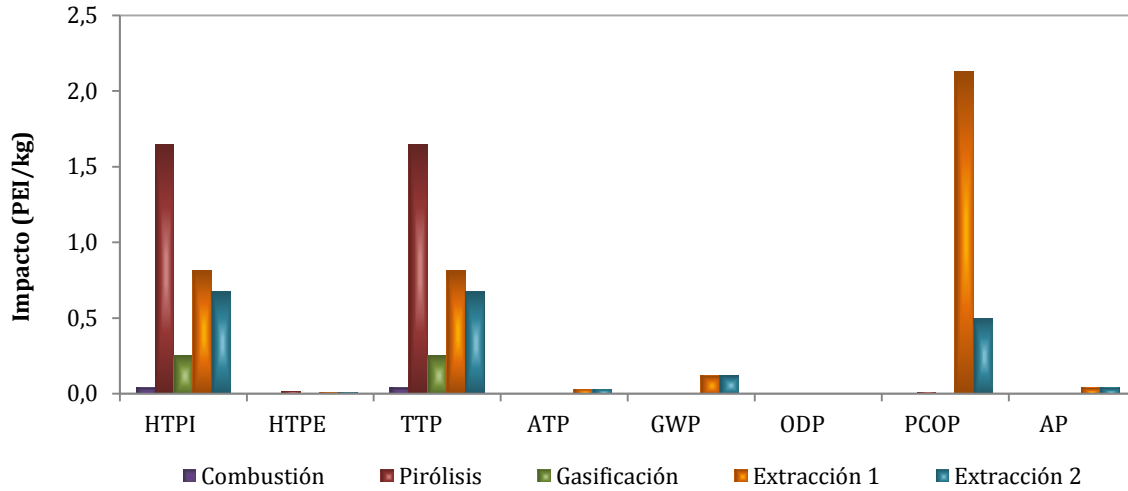


Figura 4.10 Potencial de impacto de salida por categoría.

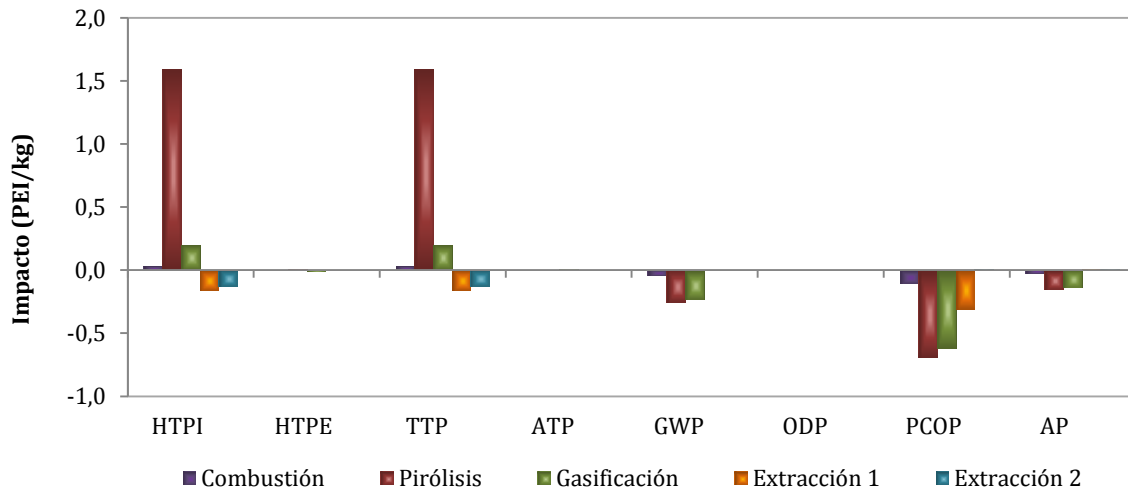


Figura 4.11 Potencial de impacto generado por categoría.

4.4.6 Evaluación económica

La evaluación económica se realiza al proceso de gasificación y a los dos casos de extracción con solvente, empleando el evaluador de procesos Aspen Icarus Process Evaluator® V.8.0. Los costos de producción por kg de producto de los dos casos de extracción y del proceso de gasificación se presentan en la Tabla 4.15. En la tabla se incluye el ítem subproductos, que representa la torta que se obtiene en la extracción de compuestos fenólicos. A este subproducto se le asigna el precio de US 0,098/kg (Montoya *et al.*, 2005) ya que puede ser comercializado como materia prima para la producción de alimentación animal. En la tabla se

puede observar que el principal costo en la producción del extracto fenólico es la materia prima, la cual está constituida por la biomasa y el solvente. En la gasificación el principal costo de producción está dado por la depreciación del capital, seguido por el costo de las materias primas. En el caso 1, el costo de la materia prima representa el 71,05% del costo total, mientras que en el caso 2 y en la gasificación este costo representa el 48,81 y 23,62%, respectivamente. Es importante considerar que el caso 1 representa el primer proceso que se realiza en la planta de extracción o el primer proceso que se lleva a cabo después de cambiar el solvente, lo cual indica que el flujo de entrada del solvente es mayor que el caso 2, donde la demanda de esta materia prima es cubierta en gran medida por la recirculación de ella misma. En la tabla también se puede observar que la torta que se obtiene como subproducto del proceso cubre parte de los costos de producción, ya que puede ser comercializada como materia prima en la elaboración de alimentación animal.

En el proceso de extracción del caso 1, el costo de producción por kg de extracto es de US 78,27/kg y en el caso 2 es de US 14,49/kg. Teniendo en cuenta que el precio comercial de extractos con una concentración entre 20 - 25 % de compuestos fenólicos a partir de partes de la uva es de aproximadamente US 53,99/kg (Bioactive-net, 2008), se observa que el caso 2 puede generar un margen de ganancia de aproximadamente el 70%, si logra ser comercializado con un precio similar al mencionado. Por otra parte, el costo de los gases producidos en la gasificación es de US 0,55/kg. Aunque este gas no tiene las características del gas de síntesis, debido a que no se encuentra en una relación de 1:2 H₂ a CO (Pei *et al.*, 2014). Si se comparan los costos de producción entre el gas obtenido y el gas de síntesis producido a partir de gas natural, se observa que el costo de producción del gas de la biomasa es mucho mayor, ya que el singas a partir de gas natural tiene un costo en un rango de 24,25 – 90,09 dólares por cada 1000 m³ (Pei *et al.*, 2014).

Tabla 4.15 Costos de producción en dólares por kg de producto.

Costo/kg de producto	Caso 1	%	Caso 2	%	Gasificación	%
Materia prima	71,05	90,78	7,12	48,81	0,129	23,62
Fluidos de servicio	1,52	1,95	1,55	10,61	0,058	10,65
Otros costos de operación	1,47	1,87	1,43	9,82	0,077	14,08
Depreciación del capital	5,66	7,23	5,91	40,53	0,282	51,64
Subproductos	-1,43	-1,83	-1,42	-9,76	0,00	0,00
Total	78,27	100,00	14,59	100,00	0,55	100,00

4.5 Conclusiones

En el presente trabajo se realiza una evaluación técnica y ambiental a tres procesos termoquímicos: Combustión, pirólisis y gasificación, y a un proceso de extracción de compuesto fenólicos en el que se incluyen dos casos de estudio. Adicionalmente se realiza un

análisis económico al proceso de gasificación. De los resultados obtenidos se puede concluir que el proceso de pirólisis y el proceso de extracción de compuestos fenólicos tienen el potencial de impacto ambiental por kg de producto y por unidad de tiempo más alto. En el caso de la pirólisis este impacto ambiental se debe a que en transcurso del proceso se generan compuestos con alto potencial de toxicidad humana y de toxicidad terrestre. En el proceso de extracción el alto potencial de impacto ambiental está representado por el potencial de toxicidad humana, toxicidad terrestre y el potencial de oxidación fotoquímica, lo cual está relacionado con la naturaleza de las materias primas empleadas específicamente el solvente. La combustión y la gasificación se identificaron como los procesos con menor impacto ambiental.

En la evaluación económica, el proceso de gasificación presenta los costos de producción más bajos, lo cual se justifica principalmente porque las materias primas de este proceso son más económicas. Sin embargo, al comparar el costo por kg de producto de los tres procesos con los precios comerciales aproximados, se concluye que el extracto de compuestos fenólicos con recirculación de solvente, es el proceso más atractivo por medio del cual se puede dar un valor agregado a los residuos de uva.

4.6 Referencias

Acuavalle, Tarifas segundo trimestre 2014 municipio de Guacarí. 2014, <http://www.acuavalle.gov.co/archivosgenerales/tarifas-segundo-trimestre-2014.pdf> [Consulta: Febrero 21 de 2015].

Alvarado E. A. 2011. Propuesta metodológica para la reducción de desperdicios en la empresa "Us Technologies". Tesis de maestría. Instituto Técnico Nacional. México.

Asocaña, Estadísticas de asocaña con índices de precios de azúcar y precio de alcohol en el mercado nacional a diciembre de 2014. 2014, <http://www.asocana.org/modules/documentos/10267.aspx> [Consulta: Febrero 21 de 2015].

Barrett W. M., Batenb J., Martin T. 2011. Implementation of the waste reduction (WAR) algorithm utilizing flowsheet monitoring. *Computers and Chemical Engineering*. 35: 2680-2686.

Basu P. 2010a. Introduction. *Biomass Gasification and Pyrolysis*. pp. 1-25. Oxford: Elsevier.

Basu P. 2010b. Gasification theory and modeling of gasifiers. *Biomass Gasification and Pyrolysis*. pp. 117-165. . Oxford: Elsevier.

Bioactive-net. Manual de compuestos bioactivos a partir de residuos del procesado de la uva. 2008.

Couto N., Rouboa A., Silva V., Monteiro E., Bouziane K. 2013. Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas. *Energy Procedia*. 36: 596-606.

Deng Q., Penner M. H., Zhao Y. 2011. Chemical composition of dietary fiber and polyphenols of five different varieties of wine grape pomace skins. *Food Research International*. 44: 2712-2720.

Durán E. J., Aguillón J. E.. 2013. Simulación en aspen plus de la generación de alquitranes obtenidos en la gasificación de biomasa. *Memorias del xix congreso internacional anual de la somim*. México.

Epsa, Tarifas para el mercado no residencial EPSA / Febrero 16 de 2015. 2015, <http://www.epsa.com.co/clientes/empresas/informe-de-tarifas/2015/febrero> [Consulta: Febrero 21 de 2015].

Gañán J., Al-Kassir A., Cuerda E. M., Macías-García A. 2006. Energetic exploitation of vine shoot by gasification processes A preliminary study. *Fuel Processing Technology* 87: 891-897.

Hernández J. J., Ballesteros R., Aranda G. 2013. Characterisation of tars from biomass gasification: Effect of the operating conditions. *Energy*. 50: 333-342-

Iglesias D. 2007. Costos económicos por la generación y manejo de residuos sólidos en el municipio de Toluca, estado de México. *Equilibrio Económico*. 3(2):131-148.

Marticorena A. A., Mandagarán B. A., Campanella E. A. 2010. Análisis del impacto ambiental de la recuperación de metanol en la producción de biodiesel usando el algoritmo de reducción de desechos WAR. *Información Tecnológica*. 21(1): 23-30.

Modahl I. S., Brekke A., Raadal H. L. 2009. Life cycle assessment of cellulose, ethanol, lignin and vanillin from Borregaard, Sarpsborg. *Ostfoldforskning*. pp. 1-69.

Montoya M. I., Quintero J. A., Sánchez O. J., Cardona C. A. 2006. Evaluación del impacto ambiental del proceso de obtención de alcohol carburante utilizando el algoritmo de reducción de residuos.

Montoya M. I., Quintero J. A., Sánchez O. J., Cardona C. A. 2005. Evaluación económica del proceso de obtención de alcohol carburante a partir de caña de azúcar y maíz. *Revista Universidad Eafit*. 41: 76-87.

Pei P., Korom S. F., Ling K., Nasah J. 2014. Cost comparison of syngas production from natural gas conversion and underground coal gasification. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change*. Publicación online.

Perestrelo R., Lu Y., Santos S. A. O., Silvestre A. J. D., Neto C. P., Camara J. S., Rocha S. M. 2012. Phenolic profile of Sercial and Tinta Negra *Vitis vinifera* L. grape skins by HPLC–DAD–ESI–MSⁿ. Novel phenolic compounds in *Vitis vinifera* L. grape. Food Chemistry 135: 94-104.

Pérez J. F. 2009. Gasificación de biomasa: Estudio teórico-experimentales en lecho fijo equicorriente. Medellín: Universidad de Antioquia.

Santos L. P., Morais D. R., Souza N. E., Cottica S. M., Boroski M., Visentainer J. V. 2011. Phenolic compounds and fatty acids in different parts of *Vitis labrusca* and *V. vinifera* grapes. Food Research International 44: 1414–1418.

Villani T. S., Reichert W., Ferruzzi M. G., Pasinetti G. M., Simon J. E., Wu Q. 2015. Chemical investigation of commercial grape seed derived products to assess quality and detect adulteration. Food Chemistry. 170: 271-280.

Wooley R. J., Putsche V. 1996. Development of an Aspen plus physical property database for biofuels components. National renewable energy laboratory. NREL/MP-425-20685. Colorado.

4.A Anexo: Análisis de sensibilidad de los procesos termoquímicos

En el desarrollo de la simulación de los procesos termoquímicos se realizan análisis de sensibilidad con la finalidad de establecer condiciones de operación. A continuación se presentan los resultados de estos análisis.

▪ Análisis de sensibilidad del proceso de combustión

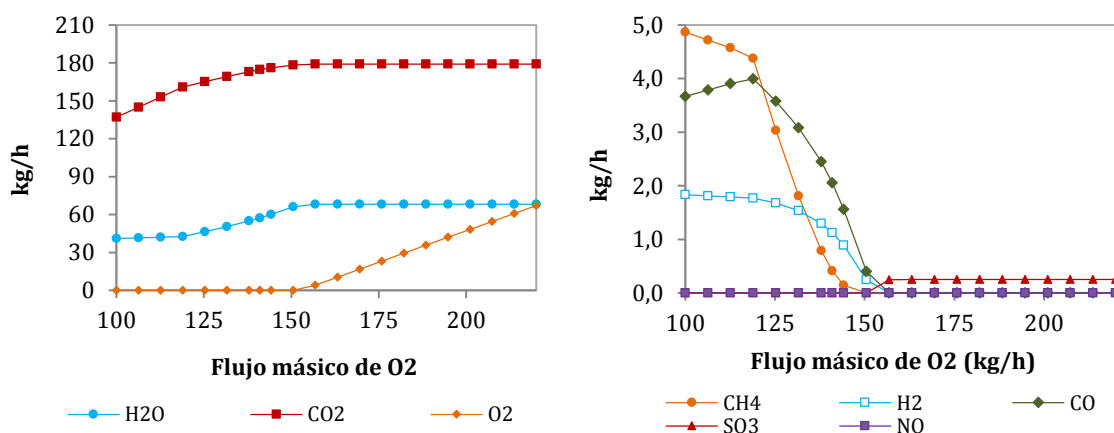


Figura 4.12 Análisis de sensibilidad de los flujos de los gases que se obtienen en el proceso de combustión a diferentes flujos de oxígeno.

▪ Análisis de sensibilidad del proceso de pirólisis

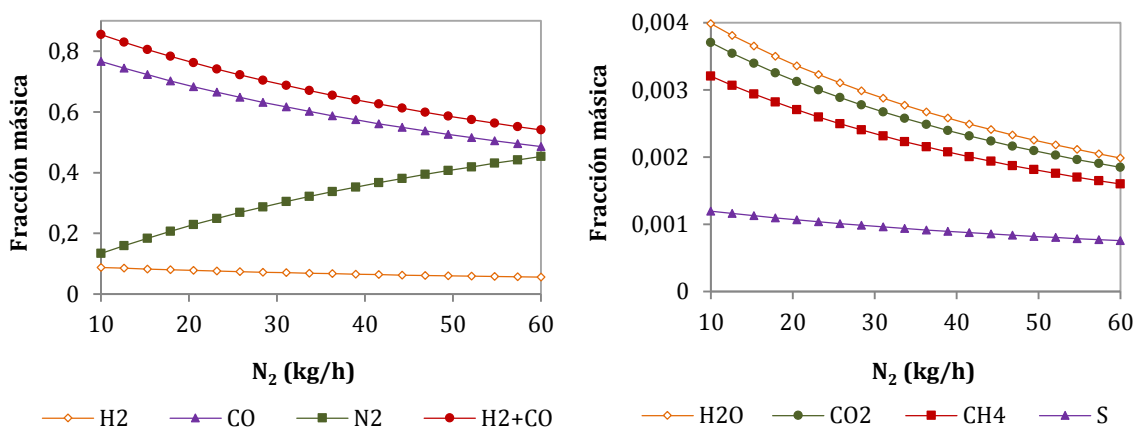


Figura 4.13 Análisis de sensibilidad de los flujos de los gases que se obtienen en el proceso de pirólisis a diferentes flujos de nitrógeno.

▪ **Análisis de sensibilidad del proceso de gasificación**

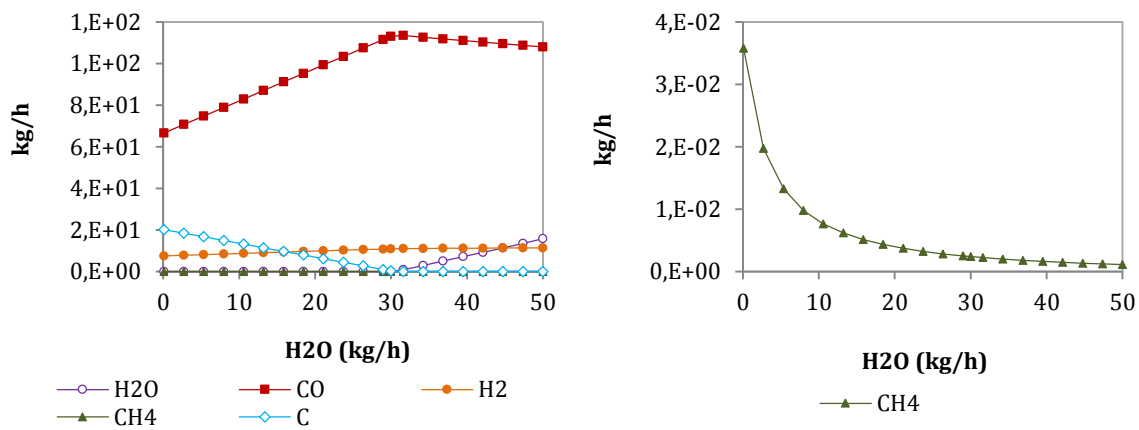


Figura 4.14 Análisis de sensibilidad de los flujos de los gases que se obtienen en el proceso de gasificación a diferentes flujos de vapor de agua.

5 Conclusiones y perspectivas

5.1 Conclusiones

El potencial energético y bioactivo de residuos provenientes de la poda (sarmientos) y producción de pulpa de uva isabella (*Vitis labrusca*) (escobajos, hollejos y semillas) se ha evaluado mediante caracterización química, análisis último, análisis próximo, poder calorífico, termogravimetría, determinación de compuestos fenólicos y actividad antioxidante, densificación y volatilización, simulaciones de procesos termoquímicos (combustión, pirólisis y gasificación) y extracción de compuestos fenólicos, y análisis económico y ambiental de la gasificación de briquetas y de extracción de compuestos fenólicos.

De la evaluación del potencial energético se concluye que las semillas y hollejos tienen las mejores características para ser utilizados como materia prima de procesos termoquímicos. Esto se debe a que las semillas y hollejos tienen mayor poder calorífico que los sarmientos y escobajos. La ventaja que tiene las semillas sobre los hollejos es que su poder calorífico es ligeramente superior. Por otra parte, los hollejos presentan diferentes ventajas sobre las semillas: 1. En la producción de pulpa de uva, los hollejos se genera en mayor proporción. 2. Los hollejos pueden ser densificados más fácilmente que las semillas, gracias a su composición química. 3. Los hollejos incrementan en mayor proporción su energía que el resto de residuos cuando son densificados. 4. En procesos de combustión, los hollejos entrega más rápido la energía que las semillas. En este punto también se concluye que las briquetas que se elaboran a partir de la mezcla 1 son una buena alternativa como materia prima de procesos termoquímicos, ya que además de ayudar a densificar las semillas, se puede obtener mayor energía de materiales como los escobajos y sarmientos que presentan poder calorífico menor al de las briquetas de la mezcla 1.

En la determinación del potencial bioactivo se concluye que las semillas y escobajos tienen las mejores características como materia prima en procesos de extracción de compuestos fenólicos totales. Esto se debe a que tanto la concentración como la actividad antioxidante es mayor en las semillas y escobajos que en los sarmientos y hollejos. En este tema, es fundamental realizar análisis específicos para identificar el tipo de compuestos que conforman los compuestos fenólicos de los extractos que se obtienen de los residuos. De esta forma se puede identificar mejor el valor económico que pueden tener.

Del análisis técnico, económico y ambiental de los procesos de gasificación y extracción de compuestos antioxidantes se concluye que la extracción de compuestos fenólicos totales es el proceso más atractivo para ser desarrollado con el objetivo de incrementar el valor económico de los escobajos, hollejos y semillas, debido al amplio margen de ganancia que puede generar. Ambientalmente, este proceso muestra un mayor potencial de impacto que la gasificación. Sin embargo, la integración o implementación de nuevos procesos como ultrasonido, microondas o extracción con fluidos supercríticos puede hacer que el potencial de impacto ambiental disminuya, ya que la relación solvente-residuo sería menor.

5.2 Perspectivas

Los temas que se desarrollan en el presente documento abren un considerable número de futuras investigaciones con diferentes enfoques. Con base en las conclusiones del potencial bioactivo y económico, la extracción de compuestos fenólicos es una alternativa atractiva para incrementar el valor económico de los residuos. Sin embargo, para llevar a cabo esta propuesta se necesita un conocimiento más específico de los componentes que constituyen el extracto, los cuales pueden ser identificados empleando equipos como HPLC o espectroscopia de masas. Referente a este mismo tema, también es necesario optimizar el proceso de extracción para cada residuo, al igual que estudiar el comportamiento de la extracción con mezclas de residuos, principalmente hollejos y semillas. Esta información es interesante porque estos dos residuos son difíciles de separar, debido a que los hollejos envuelven las semillas. Por tanto si se tienen buenos resultados podría omitirse la operación de separación de estos residuos.

Dadas las características de los residuos estudiados, en futuras investigación se puede plantear su aprovechamiento a través de una biorrefinería. La cual se enfoca principalmente a la producción de zumo, compuestos fenólicos, aceite y una torta que podría ser utilizada en alimentación animal, producción de energía, biofertilizantes o biogás.

6 Contribuciones

6.1 Documentos revisados en conferencias

Angela Viviana Ruales-Salcedo, Andrés Felipe Rojas-González y Carlos Ariel Cardona-Alzate. 2013. Análisis de la caracterización química de los residuos del cultivo y producción de zumo de uva como materia prima para la generación de energía. Presentación de postes. II Congreso Internacional de Investigación en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Alimentos – IICTA 2014. Facultad Nacional de Agronomía Medellín. Volume 29. Pages 1180 – 1182.

6.2 Presentaciones en conferencias y congresos

Angela Viviana Ruales-Salcedo, Andrés Felipe Rojas-González y Carlos Ariel Cardona-Alzate. 2013. Análisis de la caracterización química de los residuos del cultivo y producción de zumo de uva como materia prima para la generación de energía. Presentación de poster. II Congreso Internacional de Investigación en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Alimentos – IICTA 2014. May 27 – 30, 2014. Medellín, Colombia

Angela Viviana Ruales-Salcedo, Andrés Felipe Rojas-González y Carlos Ariel Cardona-Alzate. 2013. Evaluación energética de biomasa de uva por simulación de procesos térmicos. Presentación de poster. XXVII Congreso Interamericano y Colombiano de Ingeniería Química – CIIQ 2014. Oct 6 – 8, 2014. Cartagena, Colombia.

6.3 Documentos en evaluación

Angela Viviana Ruales-Salcedo, Andrés Felipe Rojas-González y Carlos Ariel Cardona-Alzate. Thermal and kinetic analysis of grape waste combustion by thermogravimetry. Fuel.

6.4 Documentos en etapa de redacción

Contenido fenólico y capacidad antioxidante de residuos generados en la producción de pulpa de uva.