



ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“ESTUDIO CINÉTICO POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO
EN LA DEGRADACIÓN TÉRMICA EN RESIDUOS DE CÁSCARA
DE NARANJA, GENERADOS EN EL CANTÓN CALUMA”**

Trabajo de Titulación

Tipo: Proyecto de Investigación

Presentado para optar al grado académico de

INGENIERO QUÍMICO

AUTOR: ERICK RAFAEL ESPINOZA DUCHI

DIRECTOR: ING. CÉSAR ARTURO PUENTE GUIJARRO

Riobamba-Ecuador

2020

©2020, Erick Rafael Espinoza Duchi

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento, siempre y cuando se reconozca el Derecho de Autor.

Yo, Erick Rafael Espinoza Duchi, declaro que el presente trabajo de titulación es de mi autoría y los resultados del mismo son auténticos. Los textos en el documento que provienen de otras fuentes están debidamente citados y referenciados.

Como autor asumo la responsabilidad legal y académica de los contenidos de este trabajo de titulación. El patrimonio intelectual pertenece a la Escuela Superior Politécnica de Chimborazo.

Riobamba, 14 de julio de 2020



Erick Rafael Espinoza Duchi

CI: 060474138-9

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DE CHIMBORAZO
FACULTAD DE CIENCIAS
CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

El Tribunal de Trabajo de titulación certifica que: El trabajo de titulación tipo proyecto de investigación, ESTUDIO CINÉTICO POR ANÁLISIS TERMOGRA VIMÉTRICO EN LA DEGRADACIÓN TÉRMICA EN RESIDUOS DE CÁSCARA DE NARANJA, GENERADOS EN EL CANTÓN CALUMA de responsabilidad del señor Espinoza Duchi Erick Rafael ha sido minuciosamente revisado por los Miembros del Tribunal de Trabajo de Titulación, quedando autorizada su presentación.

FIRMA

FECHA

ING. PAUL GUSTAVO PALMAY PAREDES
PRESIDENTE DEL TRIBUNAL



Firmado electrónicamente por:
PAUL GUSTAVO
PALMAY PAREDES

2020-07-14

ING. CÉSAR ARTURO PUENTE GUIJARRO
DIRECTOR DEL TRABAJO
DE TITULACIÓN

CESAR
ARTURO
PUENTE
GUIJARRO

Firmado digitalmente por CESAR
ARTURO PUENTE GUIJARRO
DN: cn=CESAR ARTURO PUENTE
GUIJARRO, o=EC o=SECURITY
DATA S.A., 1 cu=ENTIDAD DE
CERTIFICACION DE
INFORMACION
Molivo Soy el autor de este
documento
Ubicación:
Fecha: 2020-08-03 12:12:05:00

2020-07-14

ING. MAYRA PAOLA ZAMBRANO VINUEZA
MIEMBRO DE TRIBUNAL



Firmado electrónicamente por:
MAYRA PAOLA
ZAMBRANO
VINUEZA

2020-07-14

DEDICATORIA

A Dios por brindarme fortaleza para seguir adelante a pesar de las adversidades en estos años de estudio, por brindar de salud a mis padres y hermano y tenerlos todavía a mi lado para poder compartir este gran logro en mi vida.

A mis abuelitos: César Alberto y Ángela Victoria, que, aunque no estén aquí conmigo físicamente son mi motivación para seguir adelante. A mi madre Gladys y a mi padre Rafael por ser mi inspiración durante toda mi vida, les dedicó este gran logro en mi vida, y por todo el cariño y apoyo que me han brindado siempre. A mi hermano: Edwin, que siempre ha estado junto a mi brindándome su cariño.

Erick Rafael

AGRADECIMIENTO

Agradecer a mis padres, a mi hermano, a mis tíos y a mis primos por su total e incondicional apoyo para cumplir esta meta en mi vida, son parte fundamental de este gran logro que he conseguido y espero que no sea el último que podamos compartir en familia.

Al Ing. César Puente y a la Ing. Mayra Zambrano quienes con su conocimiento, enseñanza y colaboración permitieron el desarrollo del presente trabajo.

Al Ing. Paul Palmay un agradecimiento total por la colaboración, apoyo y asesoramiento brindado durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Y finalmente pero no menos importante agradecer a mis amigos y amigas, con los cuales he compartido momentos memorables en estos años de estudio en la Epoch y que siempre me han apoyado a nunca rendirme y seguir adelante, pero un agradecimiento especial aquellos que me ayudaron en el desarrollo del trabajo de titulación Jefferson Tierra y Santiago Aguiar

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE GRÁFICOS.....	xiii
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xiv
RESUMEN.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
INTRODUCCIÓN.....	1

CAPÍTULO I

1.	MARCO TEÓRICO REFERENCIAL.....	5
1.1.	Antecedentes de la Investigación.....	5
1.2.	Bases conceptuales.....	6
1.2.1.	<i>Problemática de los residuos.....</i>	6
1.2.2.	<i>Clasificación de residuos.....</i>	7
1.2.3.	<i>Naranja.....</i>	8
1.2.4.	<i>Porcentaje en peso de las diferentes secciones de una naranja.....</i>	11
1.2.5.	<i>Biomasa.....</i>	11
1.2.6.	<i>Biomasa lignocelulósica.....</i>	12
1.2.7.	<i>Biomasa como potencial combustible energético.....</i>	12
1.2.8.	<i>Capacidad energética de biomasa.....</i>	13
1.2.9.	<i>Análisis elemental de la biomasa.....</i>	15
1.2.10.	<i>Análisis termogravimétrico de la biomasa.....</i>	15
1.2.11.	<i>Análisis inmediato de la biomasa.....</i>	15

CAPÍTULO II

2.	MARCO METODOLÓGICO.....	17
2.1.	Tipo y diseño de investigación.....	17
2.1.1.	<i>Tipo de investigación.....</i>	17
2.1.2.	<i>Diseño de la investigación.....</i>	18

2.2.	Unidad de análisis	19
2.3.	Población de estudio	19
2.4.	Tamaño de muestra	19
2.5.	Selección de muestra.....	19
2.6.	Identificación de variables	20

CAPÍTULO III

3.	MARCO DE RESULTADOS, DISCUSIÓN Y ANÁLISIS.....	21
3.1.	Cálculos y resultados	21
3.2.	Análisis de la Biomasa	21
3.2.1.	<i>Humedad</i>	21
3.2.2.	<i>Carbono fijo</i>	21
3.2.3.	<i>Cenizas</i>	22
3.2.4.	<i>Compuestos volátiles</i>	22
3.3.	Análisis inmediato.....	23
3.3.1.	<i>Análisis elemental de las biomosas</i>	23
3.3.2.	<i>Poder calorífico superior</i>	24
3.3.3.	<i>Análisis termogravimétrico de la biomasa</i>	24
3.3.4.	<i>Modelado cinético</i>	26
3.3.5.	<i>Calculo del modelo cinético</i>	28
3.3.6.	<i>Reducción del error mediante análisis estadístico</i>	38
3.4.	Modelo propuesto.....	39
3.4.1.	<i>Validación estadística del modelo propuesto</i>	41
3.5.	Discusión de resultados.....	41
3.5.1.	<i>Análisis inmediato</i>	41
3.5.2.	<i>Análisis elemental de la biomasa</i>	42
3.5.3.	<i>Poder calórico superior (PCS)</i>	42
3.5.4.	<i>Análisis termogravimétrico de la biomasa</i>	42
3.5.5.	<i>Modelado cinético</i>	43
	CONCLUSIONES.....	45

RECOMENDACIONES	46
------------------------------	----

BIBLIOGRAFÍA

ANEXOS

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

A:	Factor pre exponencial (s^{-1})
C:	Carbono
DTG:	Termogravimétrica Diferencial
Ea:	Energía de Activación (kJ/mol)
H:	Hidrogeno
INEC:	INSTITUTO NACIONAL DE ESTADÍSTICAS Y CENSOS
K:	Constante cinética de la reacción (s^{-1})
MAE:	Ministerio de Ambiente
N:	Nitrógeno
O:	Oxígeno
PCS:	Poder calorífico superior ($\frac{KJ}{mol}$)
Phum:	Peso muestra húmeda
Ps:	Peso muestra seca
R:	Constante universal de los gases (kJ/mol)
S:	Azufre
T:	Temperatura absoluta
TG:	Termogravimétrica
TGA:	Análisis Termogravimétrico
% CF:	Porcentaje de carbono fijo
% S:	Porcentaje de azufre (%)
%C:	Porcentaje de carbono (%)
%Cn:	Porcentaje de cenizas (%)
%H:	Porcentaje de hidrogeno (%)
%N:	Porcentaje de nitrógeno (%)
%O:	Porcentaje de oxígeno (%)
%W:	Porcentaje de humedad en base seca (%)
β:	Tasa de calentamiento (K/s)

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Porcentaje en Peso.....	11
Tabla 2-1: Poder Calórico Superior de combustibles	14
Tabla 3-1: Poder calórico de diferentes biomásas.....	14
Tabla 1-3. Resultados del análisis inmediato	23
Tabla 2-3. Análisis elemental de cáscara de naranja.....	23
Tabla 3-3. Poder Calórico Superior.....	24
Tabla 4-3. Resultados Pectina, Celulosa, Hemicelulosa, Lignina.....	24
Tabla 5-3: Valores por etapa, modelo 1	32
Tabla 6-3: Valores por etapa, modelo 2	37
Tabla 7-3: Parámetros cinéticos ajustados para Cáscara de Naranja	39
Tabla 8-3: Comparación de modelos cinéticos de diferentes biomásas y el modelo propuesto para cáscara de naranja	40
Tabla 9-3: Comparación de los resultados estadísticos del Modelo Inicial frente al Modelo Propuesto.....	41

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-1. Superficie de Caluma	8
Figura 2-1. Naranja Valenciana	9
Figura 3-1. Naranja Washington.....	9
Figura 4-1. Naranja Agria	10
Figura 5-1. Naranja Lima.....	10
Figura 6-1. Naranja Pomelo	11
Figura 7-1. Procesos de valorización de biomasa	13
Figura 8-1: Curva termogravimétrica para el análisis inmediato de combustibles sólidos.....	16
Figura 1-2. Diagrama de flujo del procedimiento para el análisis de las biomosas.	18

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1-3: Análisis TGA.....	25
Gráfico 2-3: Conversión en función del tiempo.....	25
Gráfico 3-3: DTG en función de la temperatura - Cáscara de Naranja.....	26
Gráfico 4-3: Modelo Coast Redfern Etapa 1.....	29
Gráfico 5-3: Modelo Coast Redfern Etapa 2.....	29
Gráfico 6-3: Modelo Coast Redfern Etapa 3.....	30
Gráfico 7-3: Modelo Coast Redfern Etapa 4.....	30
Gráfico 8-3: Modelo Coast Redfern Etapa 5.....	31
Gráfico 9-3: Modelo Coast Redfern Etapa 6.....	31
Gráfico 10-3: Resultado Modelo 1: dX/dt en función de la temperatura.....	32
Gráfico 11-3: Modelo Isoconversión Etapa 1.....	34
Gráfico 12-3: Modelo Isoconversión Etapa 2.....	34
Gráfico 13-3: Modelo Isoconversión. Etapa 3.....	35
Gráfico 14-3: Modelo Isoconversión Etapa 4.....	35
Gráfico 15-3: Modelo Isoconversión Etapa 5.....	36
Gráfico 16-3: Modelo Isoconversión Etapa 6.....	36
Gráfico 17-3: Resultado Modelo 2: dX/dt en función de la temperatura.....	37
Gráfico 18-3: Minimización del error. Coast-Redfern.....	38
Gráfico 19-3: Minimización del error. Isoconversión.....	38
Gráfico 20-3: dX/dt Modelo Propuesto vs Experimental en función del tiempo.....	40

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO A: ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO

ANEXO B: DATOS CINÉTICOS OBTENIDOS A PARTIR DEL ESTUDIO
TERMOGRAVIMÉTRICO

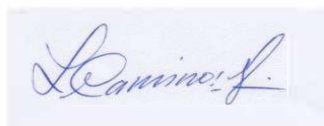
RESUMEN

En este proyecto de investigación se realizó el estudio cinético del proceso de degradación térmica de residuos de cáscara de naranja, mediante un análisis de la variación de masa en función del tiempo. En primer lugar, se procedió a caracterizar la biomasa, por medio de un análisis elemental y cálculo de poder calorífico, esta caracterización reveló un porcentaje de humedad menor al máximo recomendado, y un poder calorífico de 17,30 (MJ/Kg) factores que muestran la viabilidad de esta investigación, a continuación, con ayuda de una termobalanza se efectuó un ensayo termogravimétrico de la degradación térmica de la muestra, a una velocidad de calentamiento establecida en 25°C/min. Con los datos obtenidos de la prueba termogravimétrica y aplicando la Ecuación de Arrhenius se plantearon 2 modelos cinéticos Coast- Redfern y el modelo de Isoconversión, ajustado para un modelo integral de primer orden. Para cada modelo se realizó un ajuste de parámetros cinéticos, Energía de activación y Factor Preexponencial, mediante minimización de error entre valores experimentales y calculados, con el objetivo de disminuir errores. Con la ayuda del Solver de la hoja de cálculo de Excel, se encontró una ecuación, que cumple con las restricciones aplicadas al estudio y muestra los parámetros cinéticos más ajustados con una Energía de Activación de 75.82 kJ/mol, y un Factor pre exponencial de = 0.502 1/s; y la constante cinética para la degradación térmica de la cáscara de naranja fue de 3.40 1/s. Los resultados obtenidos permiten concluir que, gracias a las características fisicoquímicas, la cáscara de naranja es una biomasa con un alto potencial energético, apta para su utilización como materia prima para la obtención de biocombustibles; y el modelo cinético planteado explica el comportamiento de la cáscara de naranja en procesos de degradación.

Palabras Clave: <INGENIERÍA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA> <ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO> <MODELADO CINÉTICO> <CÁSCARA DE NARANJA> <ECUACIÓN DE ARRHENIUS> <DEGRADACIÓN TÉRMICA> <BIOMASA>

CESAR
ARTURO
PUENTE
GUIJARRO

Firmado digitalmente por CESAR
ARTURO PUENTE GUIJARRO
DN: cn=CESAR ARTURO
PUENTE GUIJARRO o=EC
o=SECURITY DATAS.A.1
ou=ENTIDAD DE
CERTIFICACION DE
INFORMACION
Motivo: Soy el autor de este
documento
Ubicación:
Fecha: 2020-08-03 10:55:05:00



17-06-2020

0059-DBRAI-UPT-2020

Abstract

In this research project, the kinetic study of the thermal degradation process of orange peel residues was carried out, through an analysis of the variation in mass as a function of time. First, the biomass was characterized through elemental analysis and calculation of calorific value. This characterization revealed a percentage of humidity lower than the maximum recommended, and calorific value of 17.30 (MJ / Kg) factors showing the viability of this investigation, then, with the help of a thermobalance, a thermogravimetric test of the thermal degradation of the sample was carried out, at a heating rate established at 25 ° C / min. With the data obtained from the thermogravimetric test and applying the Arrhenius equation, 2 Coast-Redfern kinetic models and the Isoconversion model were set, adjusted for a first-order integral model. For each model, an adjustment of kinetic parameters, activation energy, and pre-exponential factor was performed, by minimizing the error between experimental and calculated values, to reduce errors. An equation was found with the help of the Solver gives the Excel spreadsheet, which complies with the restrictions applied to the study and shows the tightest kinetic parameters with an Activation Energy of 75.82 kJ / mol, and a pre-exponential Factor of = 0.502 1 / s; and the kinetic constant for the thermal degradation of the orange peel was 3.40 1 / s. The results obtained allow us to conclude that thanks to the physicochemical characteristics, the orange peel is biomass with a high energy potential, suitable for use as raw material for obtaining biofuels; and the proposed kinetic model explains the behavior of the orange peel in degradation processes.

Keywords: <ENGINEERING AND CHEMICAL TECHNOLOGY>
<THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS> <KINETIC MODELING> <ORANGE PEEL>
<ARRHENIUS EQUATION> <THERMAL DEGRADATION> <BIOMASS>.

INTRODUCCIÓN

Las nuevas tecnologías para el desarrollo y producción de combustibles y algunos productos químicos de origen biológico son esenciales para substituir progresivamente a combustibles fósiles, y a la vez, se reduce los impactos ambientales asociados con gases de efecto invernadero.

Los desechos vegetales sólidos obtenidos a partir de un proceso agroindustrial generan acumulación y causan contaminación ambiental, pues no existe una cultura ambiental para la reutilización, hoy en día se buscan alternativas para valorizar estos residuos, que en su mayoría son desechados sin tratamiento, y no son utilizados en otros procesos industriales.

Entre los diferentes desechos agroindustriales generados durante la cosecha o el procesamiento industrial resaltan los cítricos, en especial cáscaras de naranja, que son una fuente de energía renovable, económica y con una alta disponibilidad.

Estos desechos no tienen aplicaciones comerciales, y generalmente se extienden en áreas de suelo adyacentes a las industrias de jugo de naranja, se usan como compost, para la alimentación animal o simplemente se queman en campos abiertos.

La problemática radica en el manejo, recolección, almacenamiento y disposición final de estos residuos, proveniente del crecimiento exponencial de la población, al mismo tiempo del aumento de la producción agrícola quienes se ven obligados a crear nuevas formas de obtener ganancias con el mínimo esfuerzo, en varias ocasiones, sin importarles el daño causado al ambiente. Por lo tanto, estos desechos, son un desperdicio inevitable de las industrias, lo que implica serias preocupaciones ambientales.

Uno de los grandes inconvenientes con los que se enfrenta la sociedad actual es el uso de combustibles fósiles y de la falta de aplicación de combustibles amigables con el ambiente, el interés en la utilización de fuentes renovables como biomasa, ha aumentado, debido a que el efecto del CO₂ producido es neutral y menos tóxico al ambiente.

En Ecuador se produce una gran cantidad de naranja, según datos del INSTITUTO NACIONAL DE ESTADÍSTICAS Y CENSOS (INEC, 2017), sólo en la provincia de Bolívar se produjo aproximadamente 50.891 toneladas de naranja en el año 2017, de las cuales el 28% corresponde a la cáscara.

Actualmente nos encontramos frente a una crisis energético-ambiental, por tal motivo, se presenta la necesidad de evaluar nuevas fuentes energéticas que minimicen la dependencia del petróleo y combustibles fósiles en general.

Para ello se han desarrollado procesos bioquímicos (digestión anaerobia, fermentación de etanol, recuperación de flavonoides y productos químicos) como alternativas viables para la valorización de los diferentes desechos de agroindustrias.

Sin embargo, cada técnica tiene sus ventajas y desventajas, y la pirólisis y la pirólisis específicamente rápida, se ha utilizado ampliamente para convertir biomasa y residuos orgánicos en diversos productos (bio-petróleo, gas y carbón).

La gran parte de estudios de pirólisis en biomasa se han enfocado en desechos lignocelulósicos, que están compuestos principalmente por hemicelulosa, celulosa y lignina, la composición química de las cáscaras de naranja además cuenta con un contenido significativo de pectina.

La pectina es un constituyente primario en la estructura de la pared celular de las plantas terrestres, y se descompone a temperaturas más bajas (entre 150 y 250 ° C) que la hemicelulosa o celulosa, que se descomponen entre 220 y 315 ° C y entre 315 y 400 ° C, respectivamente. Por lo tanto, el comportamiento de degradación térmica de productos que contienen pectina serán diferentes de los comúnmente obtenidos en la pirólisis de materiales lignocelulósicos.

Las cascaras de naranja al ser una biomasa con gran contenido lignocelulosico es un excelente candidato para su aprovechamiento energético por medio de pirólisis y serviría como fuente de combustible alternativa al petróleo, por esta razón se propone el estudio de cinético mediante aplicación de modelos matemáticos basados en la Ecuación de Arrhenius

Planteamiento del Problema

A partir de las características físicas y químicas de la cáscara de naranja se identificó la interrogante del problema:

¿Los residuos de cáscara de naranja pueden generar biocombustibles de tercera generación que mitiguen en cierta parte el consumo de combustibles fósiles?

Justificación de la Investigación

Los residuos de la agricultura son adecuados para someterse a un análisis termogravimétrico, del cual se obtiene un perfil cinético que ayuda al diseño final de un reactor de pirolisis para aprovechar estos residuos y convertirlos en combustible de tercera generación, el cual representaría una alternativa a los combustibles fósiles, eficaz y amigable para el ambiente.

Con el “ESTUDIO CINÉTICO POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO EN LA DEGRADACIÓN TÉRMICA EN RESIDUOS DE CÁSCARA DE NARANJA, GENERADOS EN EL CANTÓN CALUMA”, se desea determinar la cinética de degradación de las cáscaras de naranja tomando en cuenta su reacción frente al calor y tiempo de permanencia, lo cual instaura el primer paso para la implementación de un potencial diseño y construcción de un reactor que aproveche las características aquí señaladas y generar un bio-combustible de tercera generación que resulte amigable con el ambiente.

Utilizando desechos de la elaboración de productos en base de naranjas, en este caso en particular, cáscara de naranja, se pretende obtener datos e información que ayude a un posterior diseño de equipos que logren convertir los residuos en combustibles que a la vez que reducen el consumo de combustibles derivados del petróleo, reduce su emisión de contaminantes.

Objetivos de la Investigación

Objetivo general

- Realizar el estudio cinético por análisis termogravimétrico en la degradación térmica de residuos de cáscara de naranja generados en el cantón Caluma.

Objetivos Específicos

- Caracterizar la cáscara de naranja, con el propósito de garantizar un estudio más eficaz
- Determinar un análisis TGA en condiciones dinámicas con atmosfera inerte.
- Establecer las constantes cinéticas a partir de los resultados.

CAPITULO I

1. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

1.1. Antecedentes de la Investigación

Los estudios realizados anteriormente sobre el estudio cinético por análisis termogravimétrico en base a la obtención de un combustible de tercera generación constituyen un modelo muy significativo que permite al investigador conocer varios aspectos de dichos estudios a la par de su metodología y resultados obtenidos ya que servirán como punto de partida para el desarrollo de la presente investigación.

Cabe mencionar que a nivel nacional e internacional no se han desarrollado estudios cinéticos para residuos de cáscara de naranja, por lo cual se tomarán como apoyo aquellos estudios que asemejen el estudio en otras sustancias lignocelulósicas, y estudios de pirolisis de desechos de naranja (pulpa y semillas), que servirán como base de datos para la siguiente investigación las cuales se detallan a continuación:

Según Quesada-González, Alfonso-Martínez y Torres-García, (2016) en su proyecto: “Estudio cinético de la pirólisis de la cáscara de naranja” describen que la pirolisis de cáscara de naranja es un proceso complejo que involucra reacciones químicas simultaneas, y por tal motivo la dificultad de la realización de un estudio cinético de dicho material, proponen utilizar expresiones cinéticas como Coats (integral), Shap and Achar e Isoconversión con ayuda de dichas expresiones se pretende lograr una mayor representatividad de los mismos, el cual resulta importante en el tratamiento de los mismos.

Por otro lado, Muñoz et al., (2015) en su estudio: “Determinación de parámetros cinéticos para la pirólisis rápida de aserrín de pino pátula” recomienda, para biomásas lignocelulósicas, utilizar los modelos cinéticos no isotérmicos, el diferencial de Friedman y el integral de Coats cuyos resultados valores son muy similares y servirán para una comparación y modelamiento más exacto.

De acuerdo a Gao et al. (2012). En su estudio: “Kinetic study on Pyrolysis of tobacco residues from the cigarette industry” describen que las biomásas con un gran contenido de material

lignocelulosico son prometedoras para llevar a cabo pirólisis térmica antes de su posterior procesamiento en biocombustibles.

Las curvas TG y DTG se obtuvieron a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y con un rango de temperatura de 25°C a 700°C. Permitiendo el cálculo de la cinética mediante diferentes modelos de reacción, el trabajo se dividió en tres procesos: deshidratación, devolatilización principal y devolatilización continua. Se concluyó que el tabaco es un material prometedor para llevar a cabo la pirólisis antes de su posterior procesamiento en biocombustibles.

Según Saldarriaga, (2015). En su proyecto: “Avances en el modelado de la combustión de biomasa en spouted bed cónico” describe un estudio en el que se desarrolla una metodología para la caracterización rápida de la biomasa como combustible basada en el análisis termogravimétrico, la deconvolución de la señal TGA y el empleo de correlaciones empíricas. Esta metodología permite predecir con una notable precisión los resultados de los análisis habituales obtenidos empleando la normativa específica como alternativa a la vía instrumental analítica habitual.

Alvarez et al. (2018) en su estudio de “Valorización de Residuos Cítricos por Pirólisis Rápida en un Reactor de Lecho Cónico” compara estudios realizados a biomásas lignocelulósicas con los residuos de cáscara de naranja, estos últimos al poseer un contenido en mayor proporción de pectina, producen un bioaceite con más metanol y menos especies fenólicas, lo cual representa un hecho alentador para su estabilidad y valoración por craqueo catalítico o reformado con vapor.

1.2. Bases conceptuales

1.2.1. Problemática de los residuos

Los residuos generados por industrias agrícolas cuentan con un alto potencial para ser aprovechados en diferentes procesos que incluyen generación de biocombustibles, agregación de valor a productos originales, recuperación de condiciones ambientales alteradas, y elaboración de productos químicos.

En base a los datos obtenidos en el Programa Nacional de Gestión Integral de Desechos Sólidos (PNGIDS) realizado por el Ministerio de Ambiente (MAE) en el 2017 Ecuador produjo cerca de 5,4 millones de Tm/año, por lo que es necesario la investigación de alternativas de valorización de residuos domésticos e industriales, con el fin de generar alternativas para la disposición final a desechos de este tipo.

1.2.2. Clasificación de residuos

En términos generales, se habla de basura o desecho cuando se desea identificar a materiales sobrantes que aparentemente no pueden ser utilizados nuevamente, mientras que se habla de residuo cuando se requiere identificar aquellos materiales que pueden tener valor en sí mismos o al ser reutilizados.

Según Mazzeo (2012, p. 12), los residuos se clasifican en:

- **Industriales:**
Resultan de los procesos de fabricación, de transformación, de utilización, de consumo, de limpieza o de mantenimiento generados por la actividad industrial
- **Sanitarios:**
U hospitalarios son aquellos generados en las actividades sanitarias. Buena parte de ellos se encuentran potencialmente contaminados con sustancias o líquidos biológicos, al haber sido utilizados en tiramientos clínicos. Este tipo de residuos, de tratamiento especial
- **Sólidos urbanos:**
Generados en los domicilios particulares, comercios, oficinas y servicios, así como todos aquellos que no tengan la calificación de peligrosos y que por su naturaleza o composición puedan asimilarse a los producidos en los anteriores lugares o actividades.
- **Agrícolas**
Tal como su nombre lo manifiesta los residuos agrícolas corresponden a cualquier residuo proveniente de la actividad agrícola, que gracias a su contenido celulósico los biocombustibles pueden ser producidos a partir de ellos (Almada et al. 2015, pp. 18-58), y pueden ser utilizados en calefacción, cocción de alimentos, calentamiento de agua, producción de electricidad, y como combustibles para el transporte.

Ecuador es un país productor de biomasa de los cuales se puede obtener suficiente materia orgánica para producir energía limpia y renovable. Según el Ministerio de Electricidad y Energía Renovable en su Atlas Bioenergético del Instituto Nacional de Preinversión (2014, p. 87), se menciona que el sector con mayor potencial energético es el agrícola con productos como el arroz, banano, cacao, café, caña de azúcar, palma africana, entre otros, pero no menciona el potencial que posee la naranja en especial su cascara que de la cual se obtiene gran cantidad de residuos aprovechables en el ámbito energético, pues posee una gran cantidad de material celulósico aprovechable.

1.2.3. Naranja

La producción de naranja en Ecuador es importante y se produce en distintos lugares del país, es uno de los productos con más importancia económica en el territorio nacional, el manejo de su cosecha lo hace merecedor de una productividad de alrededor de 15 mil naranjas al año. (Monteros et al., 2018, p.16).

Para Medrano (2008, p 13), en Ecuador la naranja abarca una superficie de cultivo de aproximadamente 56 000 hectáreas, de las cuales 1 639 hectáreas corresponden a la producción de naranja de la provincia de Bolívar y 2. 50 hectáreas forman parte del cantón Caluma.

La naranja es el producto insigne del cantón Caluma, provincia de Bolívar, pues se estima que alrededor del 60% de la producción nacional proviene de este lugar.



Figura 1-1. Superficie de Caluma

Fuente: INEC, 2016

Variedades de naranja

Hay dos tipos de variedades comerciales de naranja: dulce y ácida, las naranjas dulces han alcanzado una gran popularidad entre frutos cítricos, utilizadas tanto para el consumo fresco como para la industrialización de su jugo. Las naranjas ácidas en su mayoría se utilizan como plantas ornamentales o para la extracción de aceites esenciales.

En Ecuador la producción de naranja más común es la de la naranja dulce de ella la naranja blanca es la más comercializada, a este tipo de naranjas se las conoce popularmente como Valencia. En el cantón Caluma, las variedades cultivadas comúnmente son: Valencia común, Washington, Naranja lima, Valencia tadía, Naranja agria, Valencia delta y Naranja pomelo.

- **Valencia:**

Esta variedad de naranja es una de las especies con mayor demanda en el mundo, y por tal motivo es una de las especies más cultivadas en Ecuador. Las características que más se aprecian de esta naranja es su peculiar tamaño, y su piel gruesa y firme comparada por agricultores como a la del cuero.

Este tipo de naranja otorga de entre cuatro a seis semillas por fruta, tiene un gran contenido de jugo, es así que la producción de ésta naranja va destinada, en su mayoría, a las industrias que se dedican a la extracción y comercialización de jugos y zumos. Una característica muy importante es que tiene una gran tolerancia frente a cambios climáticos llegando además a poder adaptarse muy bien a los mismos.



Figura 2-1. Naranja Valenciana

Fuente: Sijimonsma, 2016

- **Washington:**

Normalmente esta especie no presenta semillas y su jugo es menor cantidad que del tipo Valencia, son mayores en tamaño que las naranjas comunes, tienen una forma de ombligo, se venden en forma fresca pues poseen una considerable cantidad de limonina, que otorga un sabor ácido después de su procesamiento, es así que no es considerada para la extracción y producción de jugos y zumos.



Figura 3-1. Naranja Washington

Fuente: picamon fruits, 2018.

- **Naranja agria:**

Es utilizada, en su mayoría, para aceites esenciales, perfumes, saborizantes, como medicina, utilizada también como aliño para alimentos, su corteza puede ser utilizada para elaborar bebidas alcohólicas, conocida como naranja amarga.



Figura 4-1. Naranja Agria

Fuente: bio trendies, 2018

- **Naranja lima**

Tiene un tamaño pequeño, cuenta con una coloración verdosa o amarillenta. El sabor de este tipo varía entre amarga, acida dulce y en ocasiones agridulce, dependiendo de la variedad. No contiene semillas o las tiene en cantidades pequeñas. Sus gajos guardan una cantidad alta de jugo, es bastante aromática lo que la distingue de otros cítricos.



Figura 5-1. Naranja Lima

Fuente: pxhere, 2018.

- **Naranja pomelo**

Similar a la toronja posee un tamaño superior a la naranja común, con un sabor más dulce y un abundante contenido de agua, cerca del 90%, lo que le otorga la capacidad de satisfacer y refrescar al consumidor.



Figura 6-1. Naranja Pomelo

Fuente: La Mejor Naranja, 2017

1.2.4. Porcentaje en peso de las diferentes secciones de una naranja

En la Tabla 1-1 se puede observar el contenido aprovechable que posee una naranja para la obtención de una biomasa rica en material celulósico capaz de generar, mediante procesos de transformación, combustibles de tercera generación capaces de mitigar el uso desmesurado que se ha otorgado a los combustibles fósiles.

Tabla 1-1: Porcentaje en Peso.

Sección	% peso
Jugo	45
Bagazo	22.30
Semilla	0.7
cáscara	32.00
total	100

Fuente: Bustos M. Diana, 2013

Realizado por: Espinoza, Erick 2020

1.2.5. Biomasa

La biomasa se define como el conjunto de materia orgánica renovable de origen vegetal, animal o procedente de la transformación natural o artificial de la misma. Es actualmente una de las materias primas de mayor interés como origen de energía renovable en el contexto del cambio climático y mitigación de impactos medioambientales. (Saldarriaga Elorza, 2015, P. 99).

1.2.6. Biomasa lignocelulósica.

Es la biomasa vegetal compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, se excluyen la biomasa constituida por almidón, proteínas y azúcares, como por ejemplo os granos, cereales, mieles y otros, es el material orgánico más abundante en la tierra, sus fuentes son bosques cultivos agrícolas, residuos de cosechas entre otros. (Navarro y Abril 2016, p.17).

Es la materia prima más abundante para la producción de biocombustibles La biomasa lignocelulósica puede clasificarse ampliamente en biomasa virgen, biomasa residual y cultivos energéticos.

1.2.7. Biomasa como potencial combustible energético.

Las primeras aplicaciones de la biomasa lignocelulósica fueron como combustible, en la construcción y alimento animal, en la actualidad se la puede encontrar en industrias como la del papel, obtención de productos químicos, combustibles y otros. (Navarro y Abril 2016, p.17).

La biomasa puede proporcionar energía mediante su transformación en materiales sólidos, líquidos y gaseosos (Figura 3). Los productos procedentes de la biomasa que se utilizan para fines energéticos (térmicos y eléctricos) se denominan biocombustibles.

Ante la crisis de la energía fósil, y amenazas del calentamiento global, el empleo de la biomasa como fuente de energía aporta una serie de posibles ventajas, como el balance positivo de CO₂ y de energía, la utilidad de suelos anteriormente no productivos, reducción de riesgos de incendios forestales y de plagas de insectos, creación de empleo rural o las mejoras en la balanza de pagos de los países con déficit en energía. (Romero Salvador, 2010, p 3)

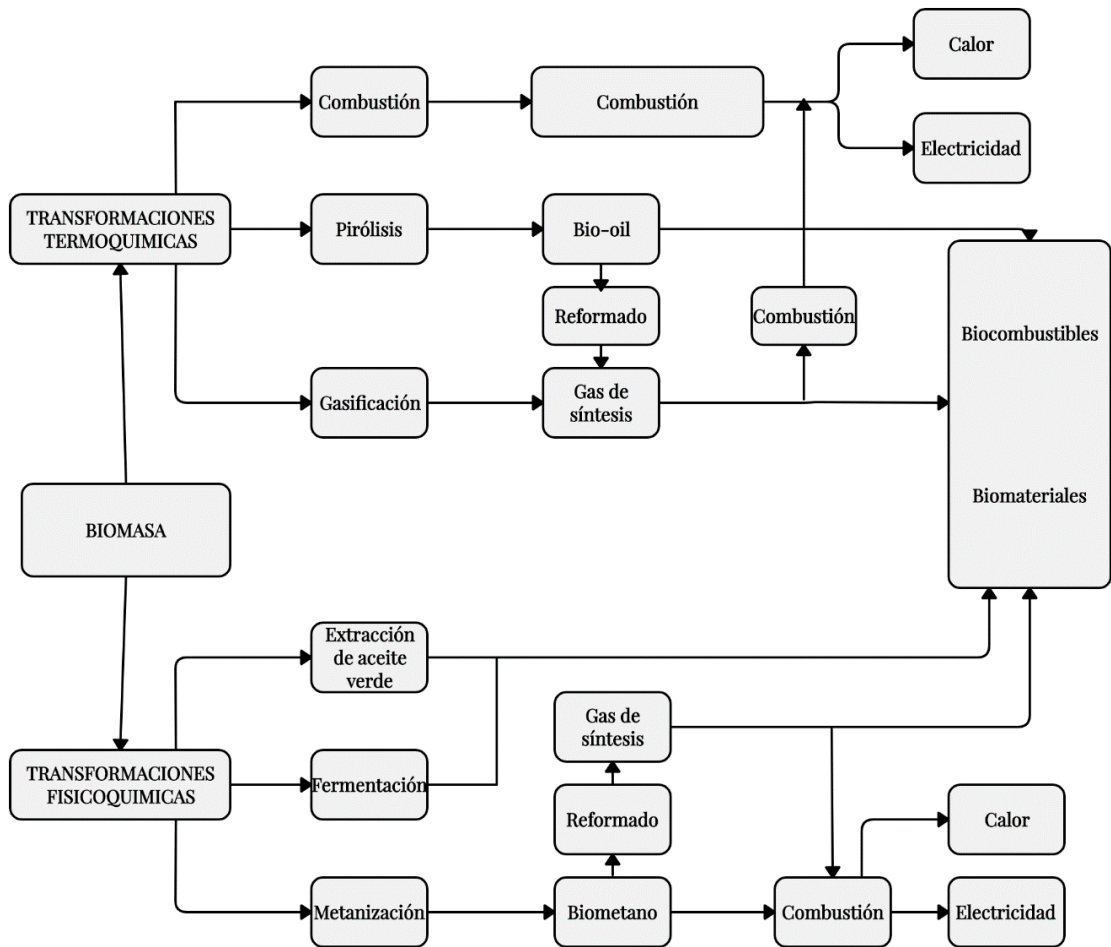


Figura 7-1. Procesos de valorización de biomasa

FUENTE: Viterbo, 2011

1.2.8. Capacidad energética de biomasa

La capacidad energética de la biomasa está contenida en el Poder Calórico Superior, esta propiedad determina la energía disponible en la biomasa y está relacionada directamente con el contenido de humedad. Se expresa como el contenido energético liberado por un material cuando este es quemado en aire (López, 2013, p 16). El poder calorífico se puede expresar de dos formas:

El Poder Calórico Superior (PCS) es el calor desprendido por un kilogramo de biomasa forestal, su valor se mide en la bomba calorimétrica. La combustión se realiza a volumen constante y el agua de combustión se recoge de forma líquida. Su valor depende de la humedad de la muestra.

Poder Calórico Inferior (PCI) es el calor desprendido por un kilogramo de combustible, en una combustión en la que el agua del combustible se desprende en forma de vapor. Por lo tanto, el

PCI resulta ser menor que el PCS y a mayor humedad del combustible mayor resulta ser esta diferencia. (Herguedas et al. 2012).

En la Tabla 2-1, se observan los valores de poder calórico de ciertos combustibles, con la finalidad de establecer una comparación con los valores reportados para biomasa en la Tabla 3-1 se detallan varios ejemplos de biomásas con sus respectivos poderes calóricos, en donde se observa que la capacidad energética aumenta cuando la biomasa está seca, debido que no se pierde energía en la evaporación del agua.

Tabla 2-1: Poder Calórico Superior de combustibles

Combustible	Poder Calórico Superior (kJ/kg)
Gas Natural	44.000
Gasolina	46.890
Biodiesel	37.500
GLP	51.000
Carbón	33.700

FUENTE: Universidad Católica de Temuco- Ingeniería Ambiental, 2014

Realizado por: Espinoza, Erick 2020

Tabla 3-1: Poder calórico de diferentes biomásas

Biomasa	Poder Calórico Inferior (kJ/kg)
Bagazo húmedo	10.500
Bagazo Seco	19.200
Cáscara de Cacahuete	17.800
Cascarilla de arroz	13.800
Cosetas de caña	4.600
Madera seca	19.000
Madera verde	14.400
Paja seca de Trigo	12.500
Paja seca de cebada	13.400

Serrín húmedo	8.400
Viruta seca	13.400
	Poder Calórico Superior (kJ/kg)
Cáscara de almendras	36.800
Cáscara de nueces	32.000
Cáscara de arroz	15.300
Cáscara de pipa de girasol	17.500
Cáscara de trigo	15.800
Corteza de Pino	20.400
Corcho	20.930
Orujillo de aceituna	17.900
Orujo de uva	19.126
Cáscara de naranja	19.340
Papel	17.500

FUENTE: Universidad Politécnica de Zacatecas, 2012

Realizado por: Espinoza, Erick 2020

1.2.9. Análisis elemental de la biomasa.

Es una técnica de análisis cuantitativo el cual permite establecer el contenido total de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) presente en muestras orgánicas e inorgánicas, tanto sólidas como líquidas, que no posean calcio ni fósforo. (Regalado y Marín, 2017, p. 34).

Este análisis permitirá conocer el contenido de estos elementos en la muestra estudiada, lo cual es fundamental para el desarrollo de este estudio, pues a partir de estos valores y mediante aplicación de ecuación se conocerá el poder calorífico real de la biomasa.

1.2.10. Análisis termogravimétrico de la biomasa.

El Análisis Termogravimétrico pertenece a un grupo de estudios térmicos que fueron desarrollados para lograr medir e identificar los cambios fisicoquímicos que experimentan los materiales cuando estos son expuestos a ambientes de temperatura controlada. Con este análisis se puede obtener una curva denominada curva termogravimétrica o de pérdida de masa y su

respectiva curva derivativa, al mismo tiempo permite realizar un análisis elemental y cinético del material cuando éste se encuentra en combustión. (Fernandez et al., 2019, pp. 11-12).

1.2.11. Análisis inmediato de la biomasa.

Corresponde a un conjunto de ensayos que tienen como objetivo determinar los porcentajes de Humedad, Cenizas, Carbón fijo, Material Volátil.

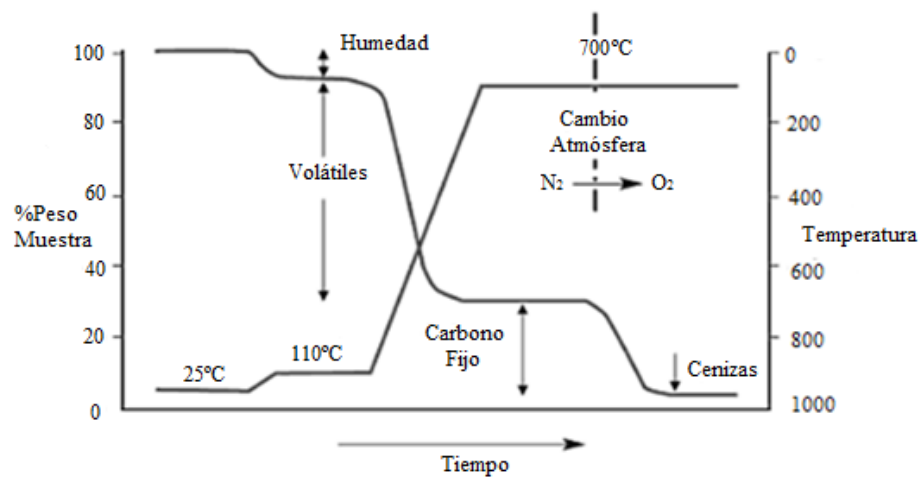


Figura 8-1: Curva termogravimétrica para el A.I. de combustibles sólidos

Fuente: Nogués, 2010

En la Figura 8-1 se puede visualizar los contenidos de las diferentes composiciones para una muestra cualquiera y las zonas de temperatura en las que se descompone.

CAPITULO II

2. MARCO METODOLÓGICO

2.1. Tipo y diseño de investigación

2.1.1. Tipo de investigación

- **Método deductivo:** Gracias a éste método se puede realizar estudios desde varios puntos de vista, es decir se los puede realizar desde lo general hacia lo particular, debido a esta característica se puede cuantificar el poder calorífico que se generará, dato que resulta importante para el desarrollo de esta investigación y rendimiento del futuro biocombustible.

La caracterización que se realizará a la biomasa permite garantizar el cumplimiento de estándares de calidad estipulados en la normativa INEN 2482 (2013), en la cual se establecen los requisitos para biocombustibles. Los valores dentro de la norma avalan el procedimiento a realizarse dentro de este proyecto investigativo.

- **Método experimental:** este método requiere la intervención de elementos tecnológicos e instrumentos específicos que faciliten la obtención de valores empíricos al momento de realizar los ensayos de caracterización del producto o la materia prima, con el único objetivo de corroborar que dichos elementos se encuentren dentro de la norma correspondiente. Con este método se facilita el diseño del procedimiento que se va a seguir para obtener el producto final con los parámetros preestablecidos deseados.

2.1.2. Diseño de la investigación

Esta investigación es de tipo no experimental debido a que se va a realizar la caracterización de la biomasa, llevando a cabo la experimentación a partir de una tasa de calentamiento establecida, con un tiempo de estadía de la biomasa determinado por la velocidad de calentamiento.

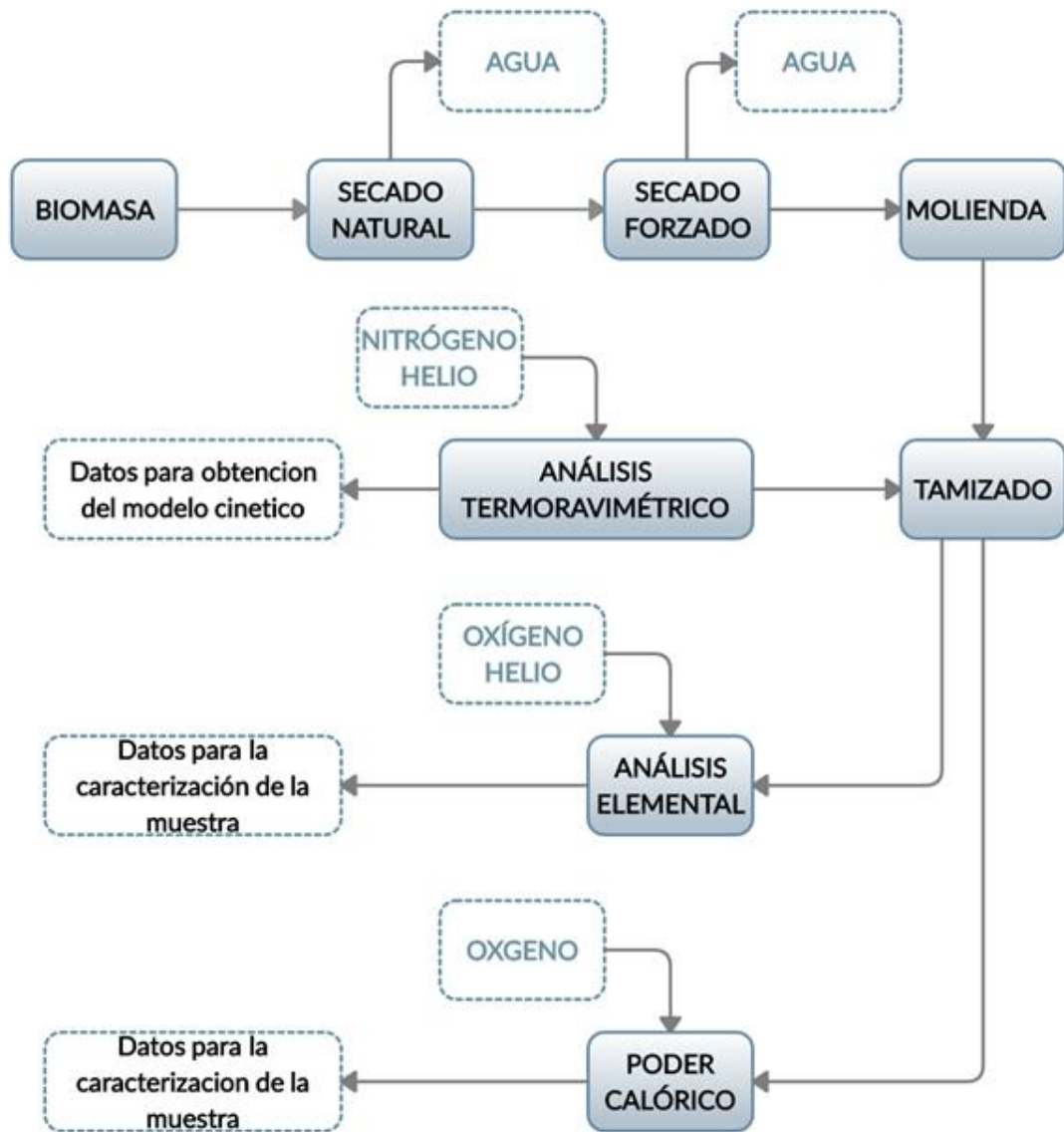


Figura 1-2. Diagrama de flujo del procedimiento para el análisis de las biomosas.

Realizado por: Espinoza, Erick 2020

2.2. Unidad de análisis

Para la presente investigación la unidad de análisis será la cáscara de naranja, de diversas variedades utilizadas como unidad, a la cual se le realizarán el estudio termogravimétrico para obtener una degradación térmica de la cáscara, posteriormente un análisis elemental para así conocer su composición para determinar sus características.

2.3. Población de estudio

La población de estudio constituirá los residuos de cáscara de naranja obtenidos en el cantón Caluma, provincia de Bolívar, diariamente de los pequeños vendedores que se encuentran en puestos de venta de jugos alrededor y dentro del mercado central del cantón y de pequeñas y medianas empresas que utilizan a la naranja como materia prima y desechan las cáscaras desconociendo el valor que ellas poseen.

2.4. Tamaño de muestra

Para realizar la experimentación que permita realizar el estudio cinético se trabajará bajo tratamientos con muestras no mayores a 2.5 gramos con una mezcla de toda variedad de naranjas producidas en el cantón Caluma, con el fin de obtener resultados más precisos sin necesidad de separar a las naranjas por su tipo. Del total de la población se escogerá por un muestreo aleatorio simple. Debido a que el estudio es un proceso dinámico con nitrógeno, se realizará con una tasa de calentamiento de 15 °C/min con una temperatura máxima de 500 °C

2.5. Selección de muestra

a) Obtención de la cáscara de naranja

Para el presente estudio la biomasa seleccionada fue cáscara de naranja, (*Citrus x sinensis*), del cantón Caluma, la cual presenta una cantidad importante de bagazo transcendental para el desarrollo de pruebas termogravimétricas.

El proceso requiere minimizar la pérdida de materia prima para ello se optará por la utilización de métodos mecánicos, para la separación de cáscara, manteniendo intactas las propiedades de la

naranja. El lote de biomasa deberá ser almacenado en bolsas herméticas y mantenido a temperaturas óptimas para evitar su descomposición.

b) Troceado de la cáscara de naranja

La cáscara de naranja deberá ser reducida a tamaños inferiores que faciliten el desarrollo de la prueba termogravimétrica.

c) Adecuación de la biomasa

Para la caracterización la biomasa el material debe tener un porcentaje de humedad bajo, para ello se debe efectuar ensayos que permitan la reducción de humedad.

d) Condiciones de análisis

Los datos serán tomados con una tasa de calentamiento de 25 °C, con un incremento de temperatura de 5°C cada 20 segundos, alcanzando una temperatura final de 500°C.

2.6. Identificación de variables

- Variable Independiente:

Corresponde al Rendimiento, volatilidad, contenido de humedad y ceniza,

- Variable Dependiente

Corresponde a la Temperatura, Energía de Activación, constante cinética y el tiempo de residencia, este último como variable interviniente del proceso general.

CAPÍTULO III

3. MARCO DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

3.1. Cálculos y resultados

Siguiendo el esquema indicado en la Figura 9-3, para la determinación de resultados de análisis termogravimétrico, elemental y poder calorífico se tiene las siguientes deducciones.

3.2. Análisis de la Biomasa

3.2.1. *Humedad*

Es la cantidad de agua contenida en una masa, para procesos de conversión energética es primordial que le porcentaje de ésta no supere el 30%. (Nogués 2010, p. 43)

Se calcula mediante la ecuación:

$$\%W = \left(\frac{P_{hum.} - P_s}{A} \right) * 100$$

Donde:

%W= Porcentaje de humedad (base seca)

Phum= Peso muestra húmeda

Ps= Peso muestra seca

3.2.2. *Carbono fijo*

Considerado como la cantidad de masa que actúa como combustible, quemándose, a partir de la salida de volátiles. Para calcular el porcentaje de carbón fijo se utiliza la siguiente ecuación:

$$CF = 100 - (\%W + \%Cn + \%MV)$$

Donde:

% CF = Porcentaje de carbono fijo

% Cn = Porcentaje de cenizas

% MV = Porcentaje de material volátil

3.2.3. *Cenizas*

Indica la cantidad de material sólido no combustible, son los residuos inorgánicos después de la combustión del carbón fijo. Se calcula mediante la ecuación:

$$\%Cn = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \cdot 100$$

Donde

%Cn = Porcentaje de cenizas

m_f = Peso de cenizas

m_i = Peso inicial de la muestra

3.2.4. *Compuestos volátiles*

Es el porcentaje de combustible liberado en forma de hidrocarburos al descomponerse térmicamente la materia que compone la masa. Indica la reactividad y facilidad de ignición de la muestra.

Se calcula mediante la ecuación:

$$\%MV = P - \%W$$

$$P = \left(\frac{m - m_1}{m} \right)$$

Donde:

%MV = Porcentaje de Material Volátil

P = Porcentaje de pérdida de peso

m = Peso de la muestra

m_1 = Peso de la muestra después de la combustión

3.3. Análisis inmediato

En la tabla 6-4 se muestran los resultados del análisis inmediato, mediante la utilización de las ecuaciones anteriormente mencionadas.

Tabla 1-3. Resultados del análisis inmediato

% HUMEDAD	% MATERIAL VOLÁTIL	% CARBONO FIJO	% CENIZAS
9,20	77,70	13,10	2,94

Fuente: Espinoza Erick. 2020

3.3.1. Análisis elemental de las biomásas

En la tabla 2-3 se presenta los datos de la biomasa obtenidos en bibliografía, en comparación con los obtenidos mediante experimentación:

Tabla 2-3. Análisis elemental de cáscara de naranja

Autor	%C	%H	%S	%N	%O
Bustos Diana, 2013	39,71	6,20	0,6	0,46	53,03
Pinzón & Cardona, 2008	44,43	6,10	-	0,89	-
Alvarez et. al 2018	42,7	6,4	-	1,0	47,6
Espinoza, Erick, 2020	44,29	5,74	0,05	1,03	46,33

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Como se puede observar en la tabla anterior los datos obtenidos por experimentación, se encuentran en concordancia frente a los datos obtenidos en bibliografía, por esta razón se continuará con la utilización de los datos para los próximos cálculos.

3.3.2. Poder calorífico superior

Mediante la utilización de la ecuación establecida por Gaur-Reed para condiciones estándar se obtiene el valor de poder calorífico (MJ/Kg), partiendo de la composición elemental de la biomasa.

$$PCS = 0,3491 \cdot C + 1,1783 \cdot H + 0,1005 \cdot S - 0,1034 \cdot O - 0,0151 \cdot N - 0,0211 \cdot Cn$$

Donde C, H, S, N, O, Y Cn son porcentajes en peso base seca de carbón, hidrógeno, azufre, oxígeno, nitrógeno y cenizas respectivamente.

En la tabla 3-3 se muestra el valor del Poder calorífico superior calculado mediante la aplicación de la ecuación de Gaur-Reed frente a valores obtenidos en bibliografía, en la cual se puede observar que el valor calculado se encuentra en concordancia con valores ahí mencionados.

Tabla 3-3. Poder Calórico Superior

Referencia	PCS (MJ/Kg)
Bustos, Diana 2018	16,39
Universidad Politécnica de Zacatecas	19,43
Álvares, 2018	19,40
Espinoza, Erick 2020	17,36

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

3.3.3. Análisis termogravimétrico de la biomasa

En la tabla 4-3 se muestran los porcentajes de los componentes de la biomasa,

Tabla 4-3. Resultados Pectina, Celulosa, Hemicelulosa, Lignina

% Pectina	% Hemicelulosa	% Celulosa	% lignina
35,3	16,6	17,1	28,7

Fuente: Alvarez et All, 2018

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

3.3.3.1. Obtención de datos para el modelado cinético

En el Gráfico 1-3 se observa las curvas obtenidas después del análisis termogravimétrico realizado a la cascara de naranja, con atmosfera inerte, a una tasa de calentamiento de $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se puede presenciar dos curvas: la de color negro corresponde a la curva experimental, mientras que la curva de color gris corresponde a la derivada de la misma.

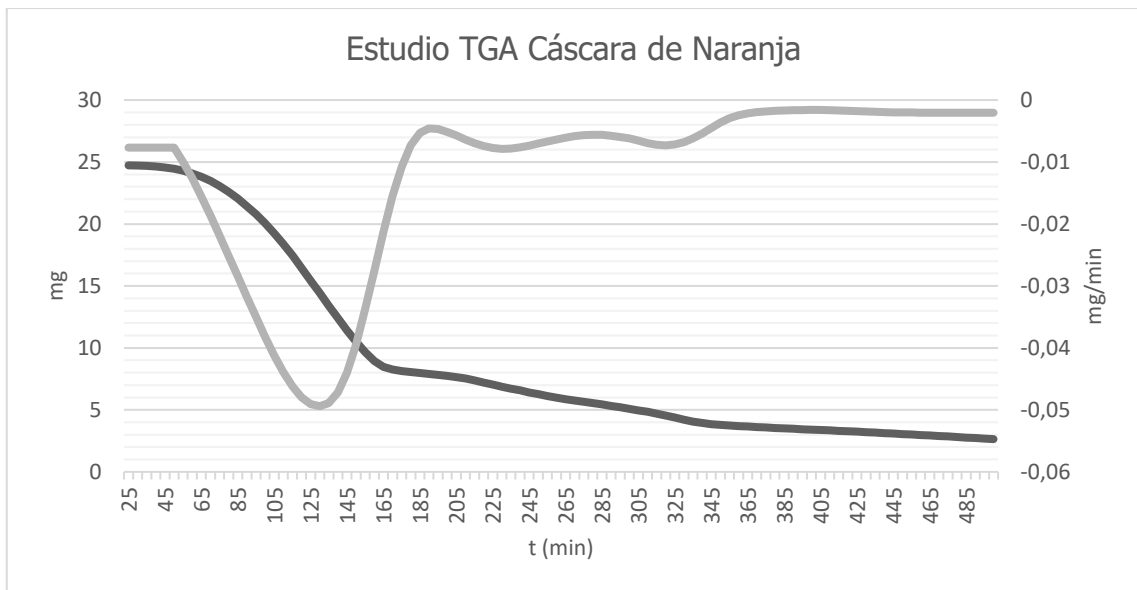


Gráfico 1-3: Análisis TGA.

Fuente: Facultad de Ingeniería Química. Universidad Central del Ecuador, 2020

Para una mejor comprensión de la gráfica se utilizará los datos presentados en el ANEXO B, para graficar la curva Concentración vs Tiempo en la cual se analizará a detalle cada etapa.

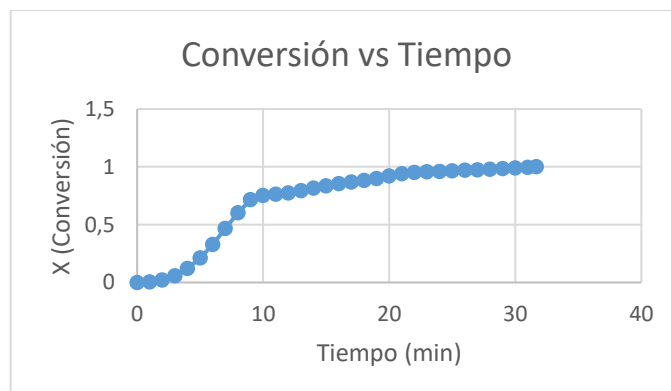


Gráfico 2-3: Conversión en función del tiempo

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

En el gráfico 2-3 se observa las curvas de conversión en función del tiempo para cáscara de naranja a una tasa de calentamiento de 25°C/min se puede observar que el intervalo en el que se presenta la mayor conversión es de 2 a 31 min, el cual presenta la pirólisis del material volátil, donde se pierde la mayor cantidad de peso.

En el gráfico 3-3 se muestra la curva DTG (Derivada de la curva de pérdida de masa) para cáscara de naranja, en el intervalo de 55°C a 190°C corresponde a la descomposición de celulosa y hemicelulosa, en el rango de 195 a 370°C se puede observar la presencia de sustancias volátiles que generan estos picos.

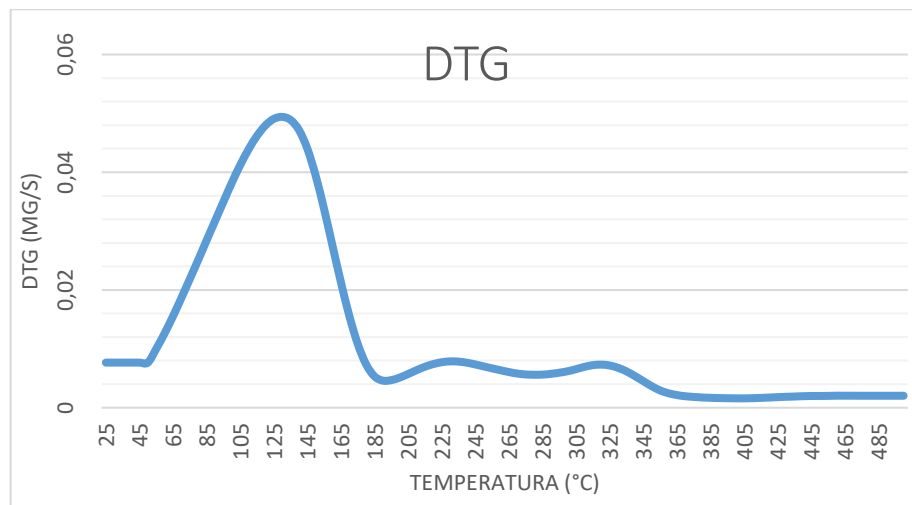
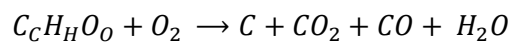


Gráfico 3-3: DTG en función de la temperatura - Cáscara de Naranja

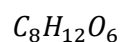
Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

3.3.4. Modelado cinético

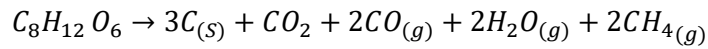
La biomasa se expresa de manera general como $C_cH_HO_o$ y su reacción de combustión de la siguiente manera:



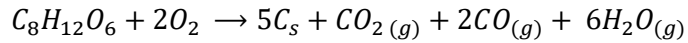
A partir del análisis elemental se ha determinado la fórmula mínima, obteniendo $C_{1,27}H_{1,88}O_1$ para cáscara de naranja. Debido a que la celulosa es el componente principal de la biomasa se puede tomar como base su contenido de carbono para obtener una fórmula empírica para cáscara de naranja



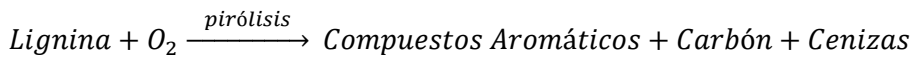
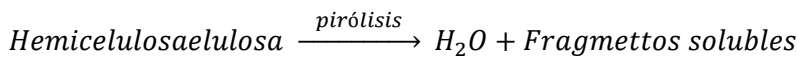
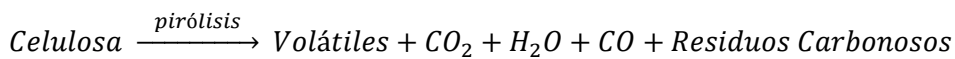
Igualando la ecuación de combustión a partir de la fórmula empírica recientemente calculada, se obtiene la ecuación de pirólisis de la cáscara de naranja:



Y su reacción de combustión, igualada, es expresada de la siguiente manera:



Gracias a que existen diferentes mecanismos de reacción para la degradación térmica de los principales componentes de la biomasa, se pueden formar múltiples productos a partir de la degradación térmica de cada uno. (García, 1993, pp. 25-31)



El modelado cinético implica la expresión en términos matemáticos Energía de Activación (E_a) y Factor preexponencial (A), para determinar estos parámetros se ha tomado en cuenta diferentes modelos Coast-Redfern e Isoconversión.

Para observar de mejor manera la degradación térmica de la biomasa se ha optado por realizar el estudio por etapas, posteriormente se presenta una gráfica dX/dt en la cual se puede presenciar de mejor manera el comportamiento del modelo cinético aplicado a la cáscara de naranja.

3.3.5. *Calculo del modelo cinético*

Para encontrar el modelo cinético de una reacción se debe partir por el cálculo de la velocidad de una reacción heterogénea, la ecuación primordial de la cual se partirá es la ec.1, pues describe la dependencia de la velocidad de la reacción con respecto al progreso de la reacción.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \cdot f(\alpha) \quad (ec. 1)$$

Donde:

t: tiempo

T: temperatura absoluta

A: factor pre exponencial

Ea: Energía de activación

R: constante de los gases

$f(\alpha)$: modelo cinético de la reacción

3.3.5.1. *Modelo 1. Coast Redfern*

De acuerdo a Lopez, Velazquez (2013, p. 170), a partir de la ecuación 1 (ec.1), se obtiene la ecuación del modelo de Coast Redfern, ecuación 2 (ec.2),

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{A \cdot R}{\beta \cdot Ea} \right) - \frac{Ea}{R \cdot T} \quad (ec. 2)$$

Graficando el miembro izquierdo frente a $1/T$, de la pendiente resultante se obtiene Ea y A , para mejores resultados a los datos obtenidos del estudio TGA se los ha dividido en etapas correspondientes a deshidratación, degradación de celulosa, degradación de hemicelulosa, degradación de lignina y degradación de compuestos volátiles y cenizas, esto se lo ha realizado con el fin de eliminar errores establecidos por la presencia de materiales ajenos a los componentes de la cáscara de naranja, en la gráfica se los puede observar como picos que no son más que una representación gráfica de la estabilización de la muestra. Al identificar cada etapa se logra eliminar dichos errores y obtener una gráfica dX/dt más ajustada. Aplicando la función diferencial de Crecimiento unimolecular (F1) se tiene:

$$\ln \frac{(-\ln(1-\alpha))}{T^2} = \ln \left(\frac{Z \cdot R}{\beta \cdot Ea} \right) - \frac{Ea}{R \cdot T} \quad (ec. 3)$$

Etapa 1

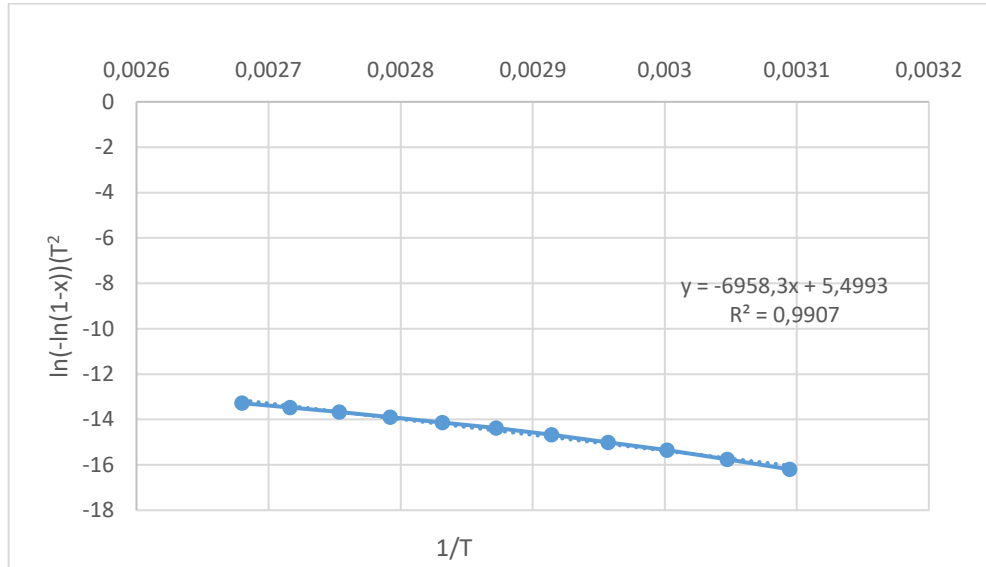


Gráfico 4-3: Modelo Coast Redfern Etapa 1

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Etapa 2

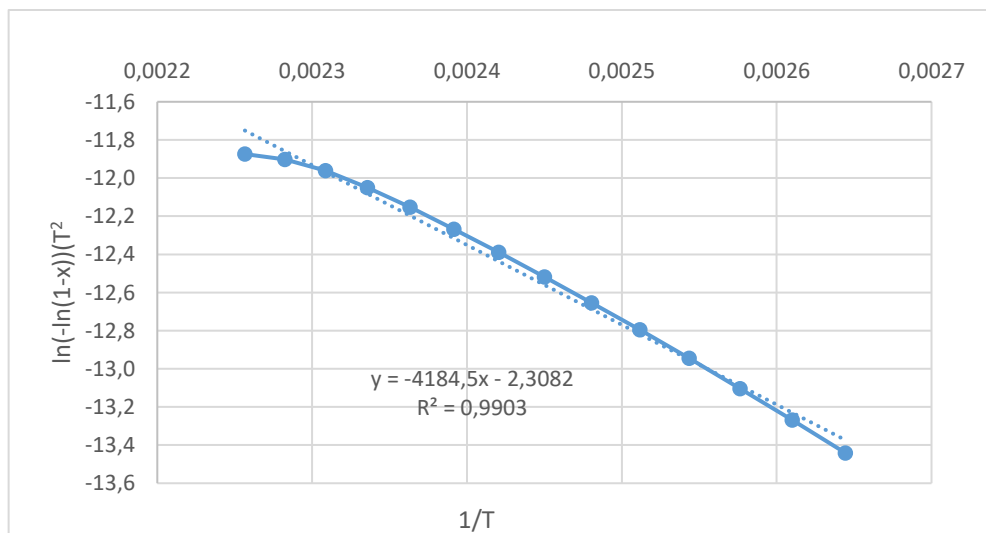


Gráfico 5-3: Modelo Coast Redfern Etapa 2

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Etapa 3

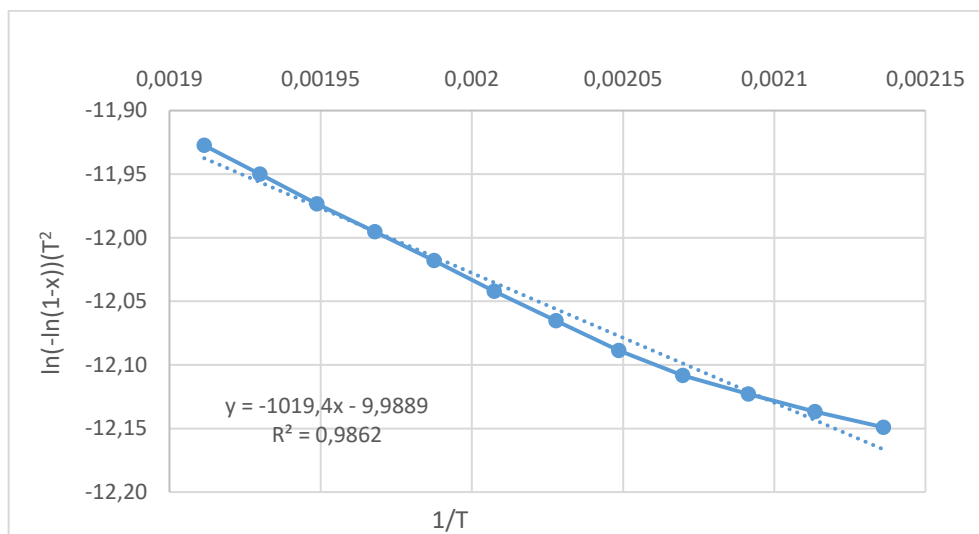


Gráfico 6-3: Modelo Coast Redfern Etapa 3

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Etapa 4

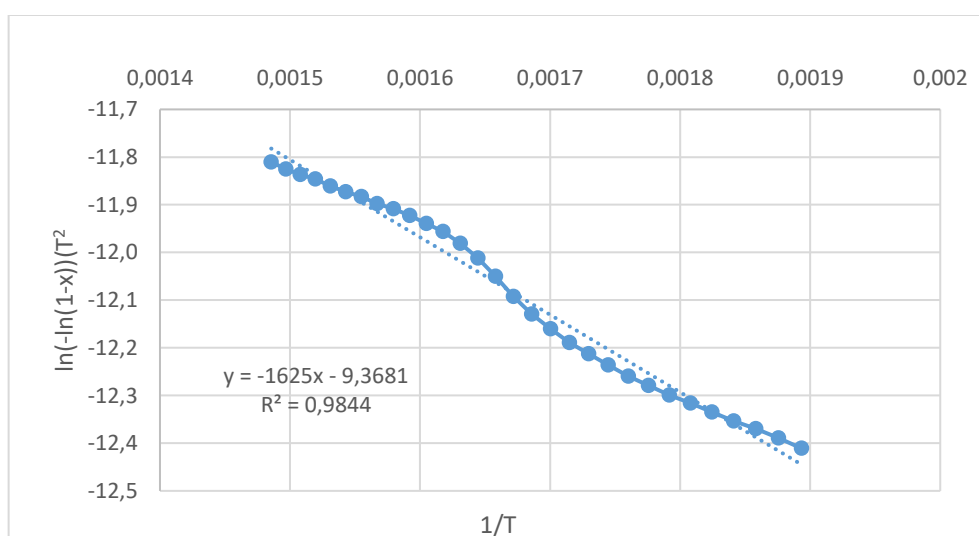


Gráfico 7-3: Modelo Coast Redfern Etapa 4

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Etapa 5

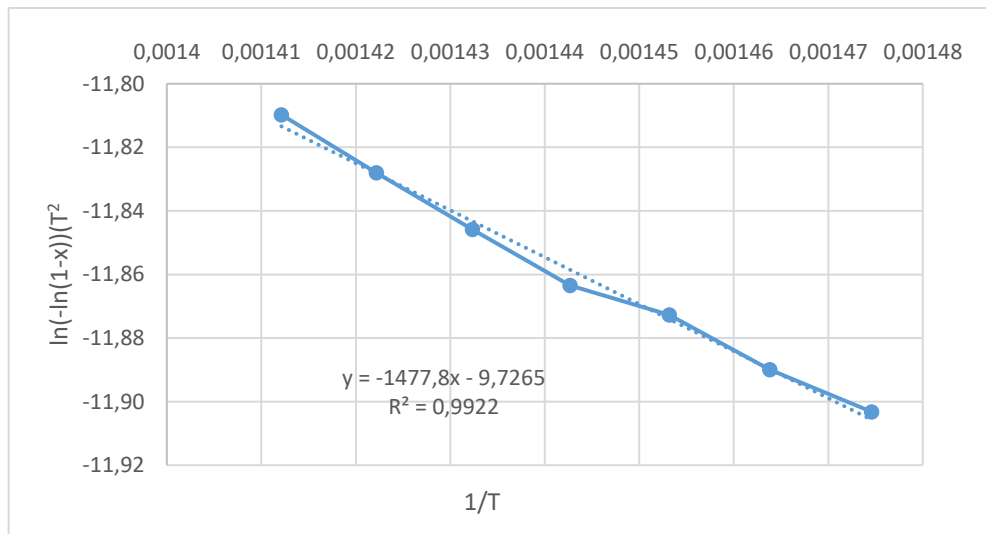


Gráfico 8-3: Modelo Coast Redfern Etapa 5

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Etapa 6

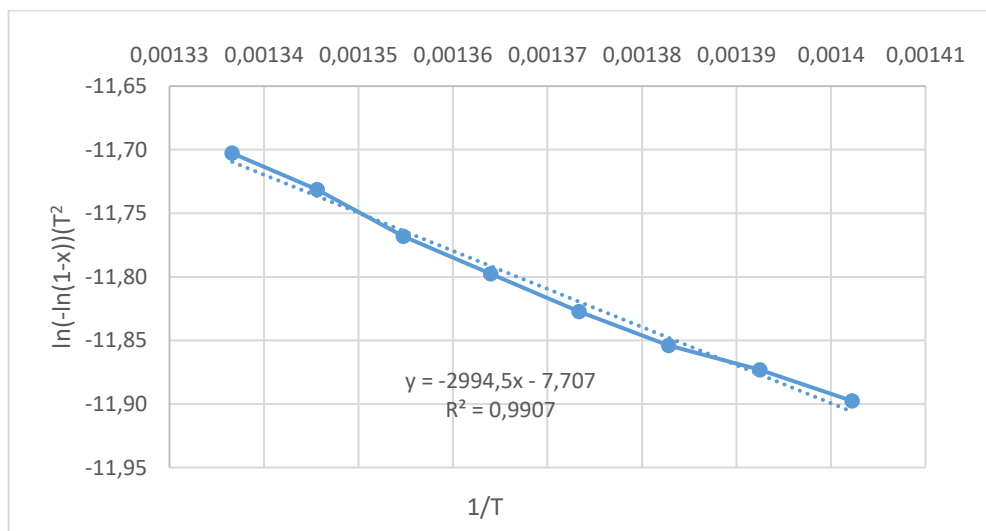


Gráfico 9-3: Modelo Coast Redfern Etapa 6

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Los valores de Energía de activación (E) y factor preexponencial para cada etapa se muestran en la tabla 5-3

Tabla 5-3: Valores por etapa, modelo 1

Etapa	Regresión Lineal	R ²	Ea(KJ/mol)	A(s ⁻¹)
1	$\ln \frac{(-\ln(1-\alpha))}{T^2} = -6958,3 \cdot \frac{1}{T} + 5,4993$	0,9907	57,8513062	794107,4191
2	$\ln \frac{(-\ln(1-\alpha))}{T^2} = -4184,5 \cdot \frac{1}{T} - 2,3082$	0,9903	34,789933	219,9684488
3	$\ln \frac{(-\ln(1-\alpha))}{T^2} = -1019 \cdot \frac{1}{T} - 9,9889$	0,9862	8,4752916	-0,73892709
4	$\ln \frac{(-\ln(1-\alpha))}{T^2} = -1625 \cdot \frac{1}{T} - 9,3681$	0,9844	13,51025	0,337166474
5	$\ln \frac{(-\ln(1-\alpha))}{T^2} = -1477,8 \cdot \frac{1}{T} - 9,7265$	0,9922	12,2864292	0,883038601
6	$\ln \frac{(-\ln(1-\alpha))}{T^2} = -2994,5 \cdot \frac{1}{T} - 7,707$	0,9907	24,896273	1,0991E-07

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Al reducir los errores en cada etapa se obtiene una gráfica más ajustada. En el Gráfico 10-3 se observa la curva dX/dt para una velocidad de calentamiento 25°C/min, para cáscara de naranja obtenidas mediante la aplicación de la ecuación 3 (ec.3) y los parámetros cinéticos determinados para el modelo Coast-Redfern.

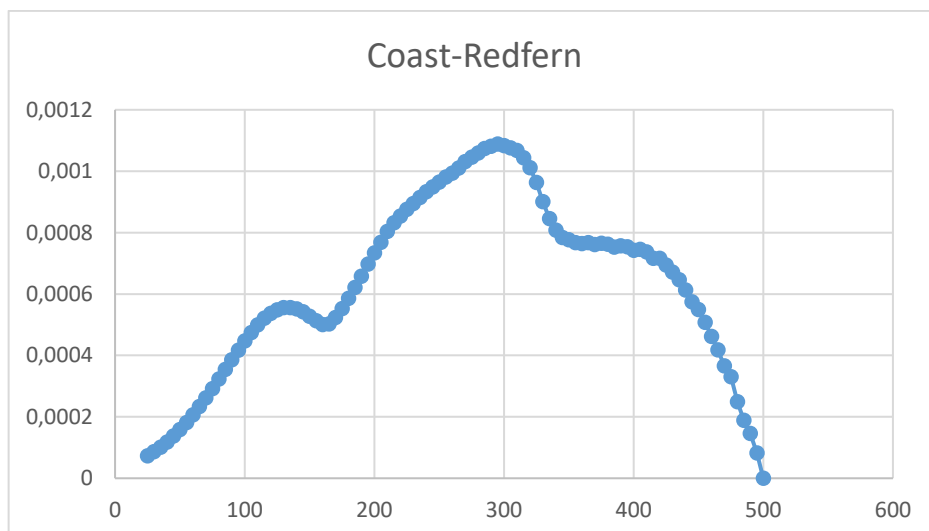


Gráfico 10-3: Resultado Modelo 1: dX/dt en función de la temperatura

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

3.3.5.2. Modelo 2. ISOCONVERSIÓN (modelo integral de primer orden)

Se lo conoce también como cinética libre, pues permite precisa la dependencia de la energía de activación en función de alfa, sin determinar el modelo cinético que mejor se ajusta a los datos experimentales.

Tomando la ecuación de Arrhenius, donde k es la constante de descomposición cinética, A es la constante preexponencial, Ea es la energía de activación, R es la constante universal de gases y T la temperatura.

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right) \quad (ec. 4)$$

Se puede establecer la ecuación para variación de masa:

$$\frac{d \alpha}{dT} = k \cdot f(\alpha) \quad (ec. 5)$$

Debido a que el proceso no es estacionario y la temperatura varia con respecto a la tasa de calentamiento beta, la ecuación se transforma en

$$\frac{d \alpha}{(1-\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right) \cdot dT \quad (ec. 6)$$

Según Ozawa (1965) esta última presenta numerosos métodos para su resolución en este trabajo se utilizará el modelo integral de primer orden, integrando ambos miembros de la ecuación

$$-\ln(1-\alpha) = \left(\frac{A}{\beta}\right) \left(\frac{R \cdot T^2}{Ea}\right) \exp - \left(\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \quad (ec. 7)$$

finalmente aplicando logaritmo neperiano en ambos lados:

$$-\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln\left(\frac{A \cdot R \cdot T^2}{\beta \cdot Ea}\right) - \frac{Ea}{R \cdot T} \quad (ec. 8)$$

Graficando la porción izquierda frente a 1/T se obtiene Ea y A de la pendiente resultante, al igual que el modelo 1 se ha realizado el estudio por etapas minimizando el error.

Etapa 1

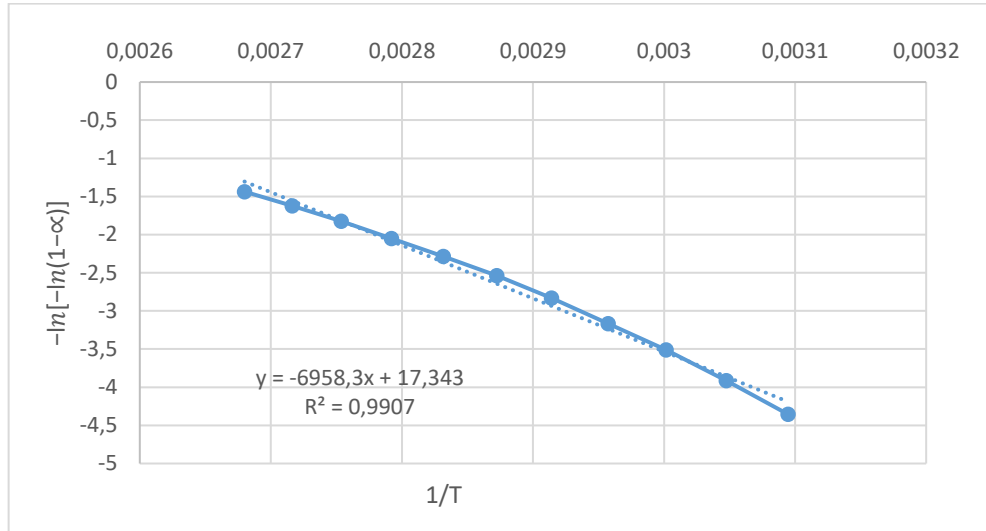


Gráfico 11-3: Modelo Isoconversión Etapa 1

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Etapa 2

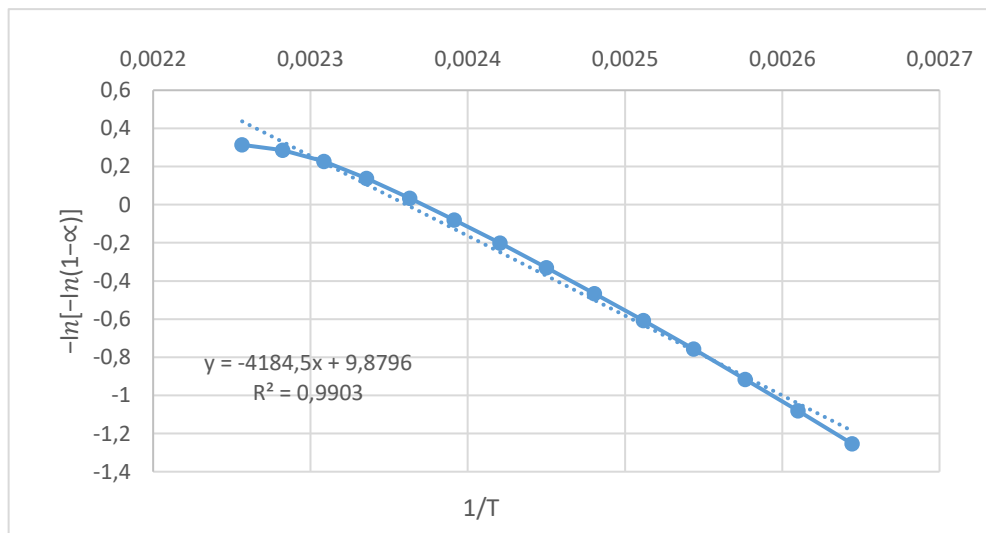


Gráfico 12-3: Modelo Isoconversión Etapa 2

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Etapa 3

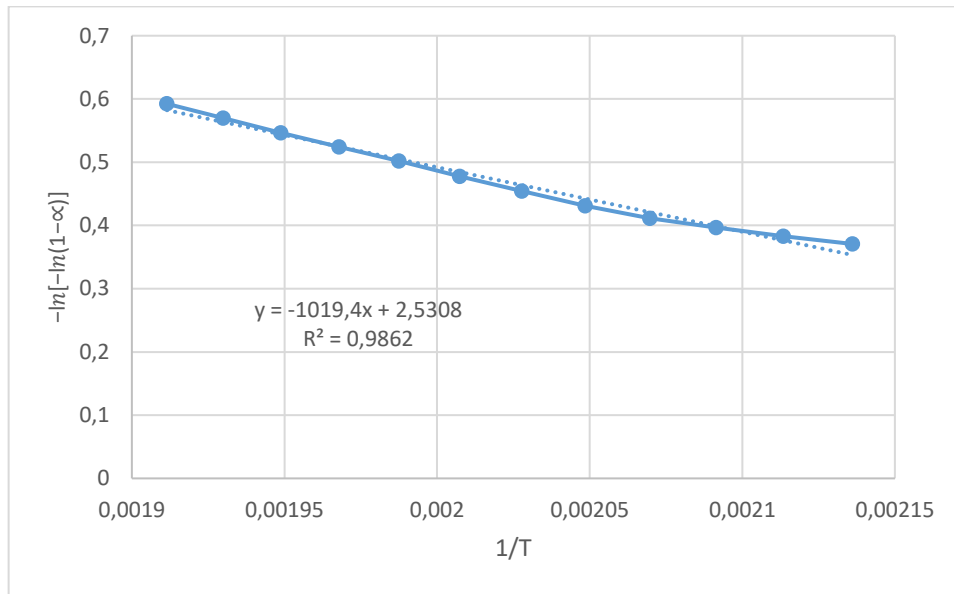


Gráfico 13-3: Modelo Isoconversión. Etapa 3

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Etapa 4

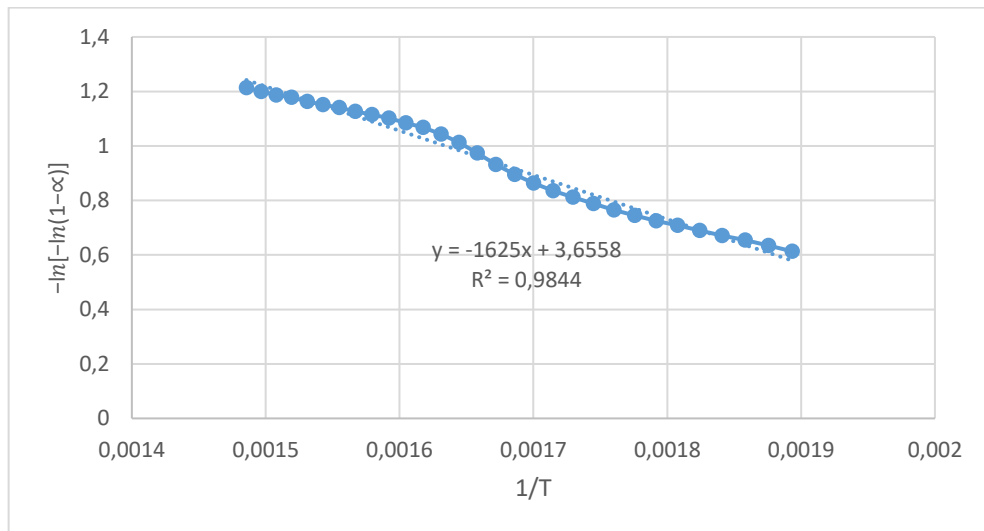


Gráfico 14-3: Modelo Isoconversión Etapa 4

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Etapa 5

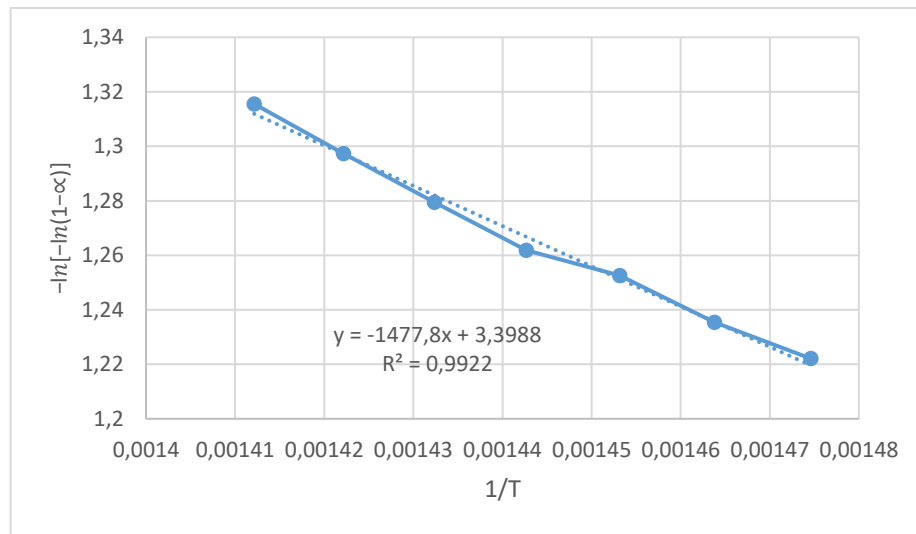


Gráfico 15-3: Modelo Isoconversión Etapa 5

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Etapa 6

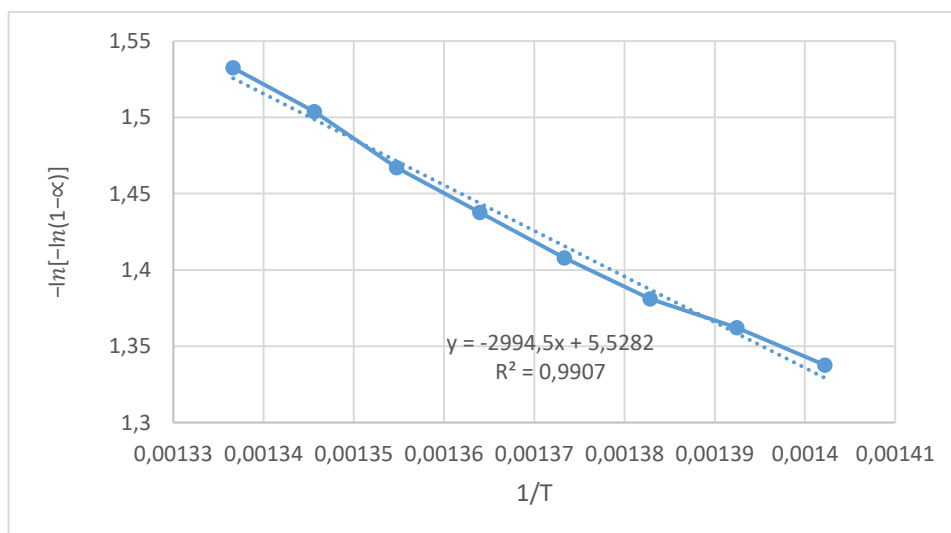


Gráfico 16-3: Modelo Isoconversión Etapa 6

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Los valores de Energía de activación (E) y Factor preexponencial (A) para cada etapa se muestran en la tabla 6-3

Tabla 6-3: Valores por etapa, modelo 2

Etapa	Regresión Lineal	R ²	Ea(KJ/mol)
1	$-\ln[-\ln(1-\alpha)] = -6958,3 \cdot \frac{1}{T} + 17,343$	0,9907	57,8545
2	$-\ln[-\ln(1-\alpha)] = -4184,5 \cdot \frac{1}{T} + 9,8796$	0,9903	34,7918
3	$-\ln[-\ln(1-\alpha)] = -1019,4 \cdot \frac{1}{T} + 2,5308$	0,9862	8,4767
4	$-\ln[-\ln(1-\alpha)] = -1625 \cdot \frac{1}{T} + 3,6558$	0,9844	13,5110
5	$-\ln[-\ln(1-\alpha)] = -1477,8 \cdot \frac{1}{T} + 3,3988$	0,9922	12,2971
6	$-\ln[-\ln(1-\alpha)] = -2994,5 \cdot \frac{1}{T} + 5,5282$	0,9907	24,8976

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Al reducir los errores en cada etapa se obtiene una gráfica más ajustada. En el Gráfico 17-3 se observa la curva dX/dt para una velocidad de calentamiento 25°C/min, para cáscara de naranja obtenidas mediante la aplicación de la ecuación 8 (ec.8) y los parámetros cinéticos determinados para el modelo de Isoconversión

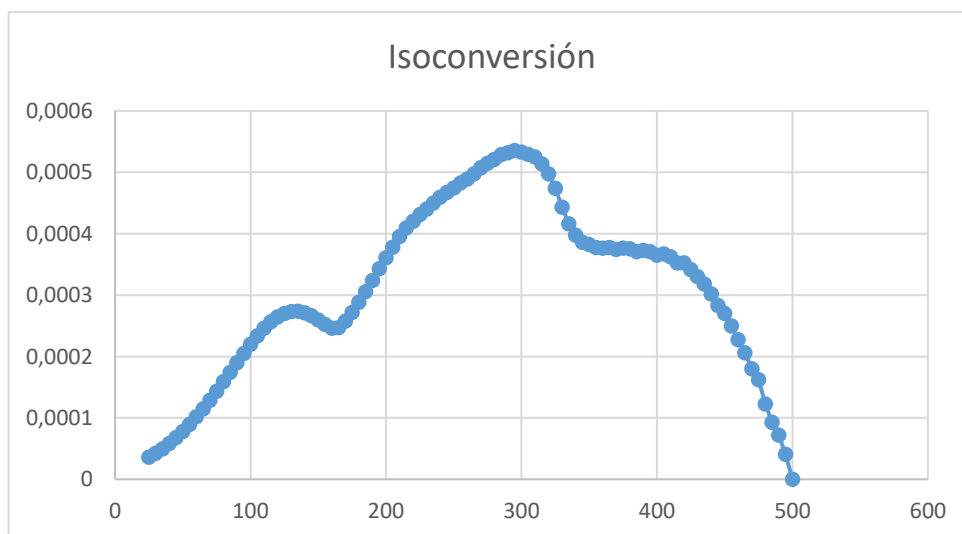


Gráfico 17-3: Resultado Modelo 2: dX/dt en función de la temperatura

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

3.3.6. Reducción del error mediante análisis estadístico

Para la realización del análisis estadístico se partirá por modelos que permitan la reducción del error de datos experimentales: Función Objetivo (FOE) y Prueba F de Fisher.

En los Gráficos 18-3 y 18-3 se puede visualizar las curvas correspondientes a los modelos Coast-Redfern e Isoconversión aplicando la reducción de error para cada modelo.

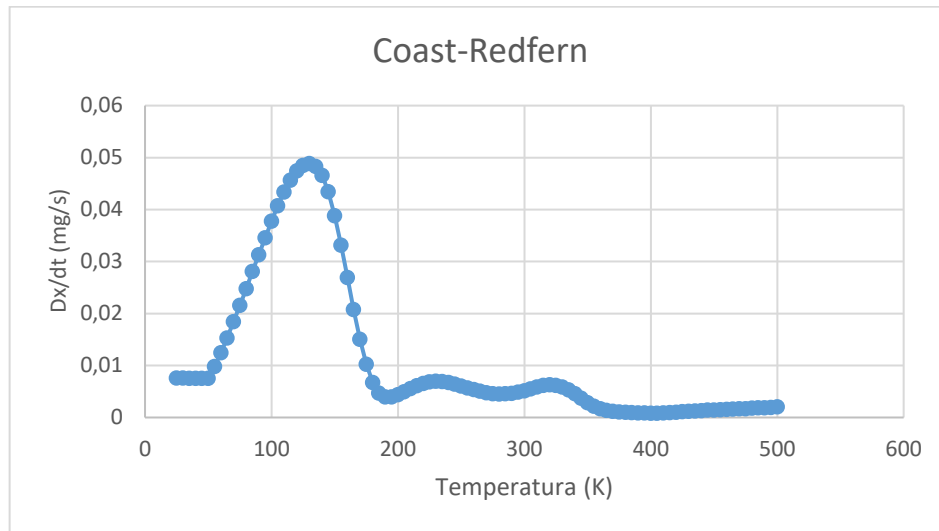


Gráfico 18-3: Minimización del error. Coast-Redfern

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

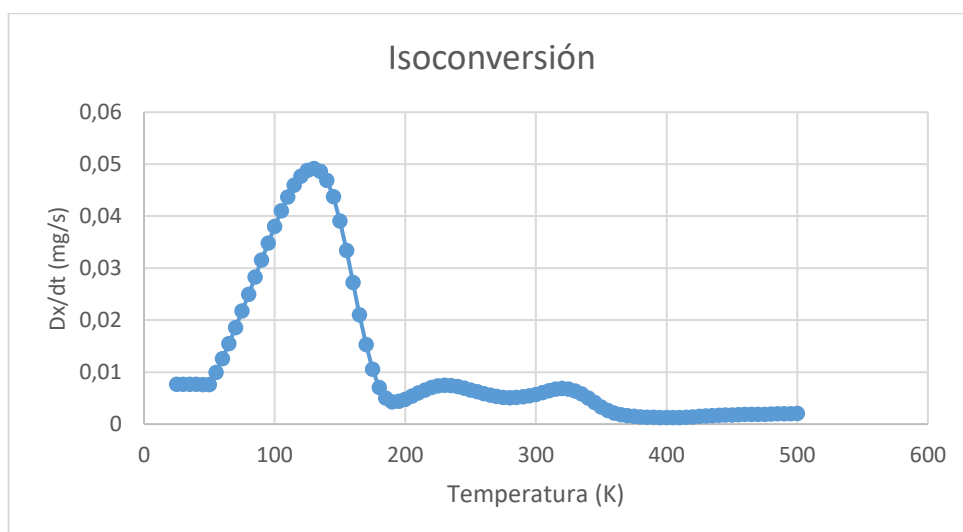


Gráfico 19-3: Minimización del error. Isoconversión

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

3.4. Modelo propuesto

En base a los resultados obtenidos mediante la aplicación de los modelos cinéticos, se determinó el ensayo que permite el mejor ajuste cinético, y con ayuda de la velocidad de calentamiento se plantea un nuevo modelo cinético.

Con el objetivo de disminuir el error de las curvas dX/dt calculada y experimental se realizó un ajuste de los valores de E_a y A con el propósito de expresar, de la forma más real posible, el modelado cinético de la descomposición térmica de la cáscara de naranja.

Para obtener los parámetros ajustados mediante el modelo propuesto se ha utilizado la herramienta Solver de Excel, aplicando sus debidas restricciones como son minimización FOE y el valor de dX/dt , tomando como datos de esta curva el pico más alto constante en un punto fijo de temperatura para la curva experimental y calculada

La ecuación obtenida que representa el proceso de descomposición térmica de la biomasa es:

$$\frac{dX}{dt} = A e^{\left[\frac{-E_a}{R(T)}\right]} \cdot (1 - x)^n \quad (\text{ec. 9})$$

Los parámetros obtenidos al ejecutar el ajuste del modelo propuesto se observan en la tabla 7-3. El gráfico 20-3 muestra el ajuste alcanzado entre los calores experimentales y calculados, en el cual se evidencia la similitud de las curvas dX/dt . Por tal motivo el modelo cinético planteado representa de manera correcta el proceso de degradación térmica de la cáscara de naranja.

Tabla 7-3: Parámetros cinéticos ajustados para Cáscara de Naranja

n	Ea (kJ/mol)	A (s⁻¹)	Ecuación Cinética
1	25,302	0,502	$\frac{dX}{dt} = 0,502 e^{\left[\frac{-25,302}{R(T)}\right]} \cdot (1 - x)$

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

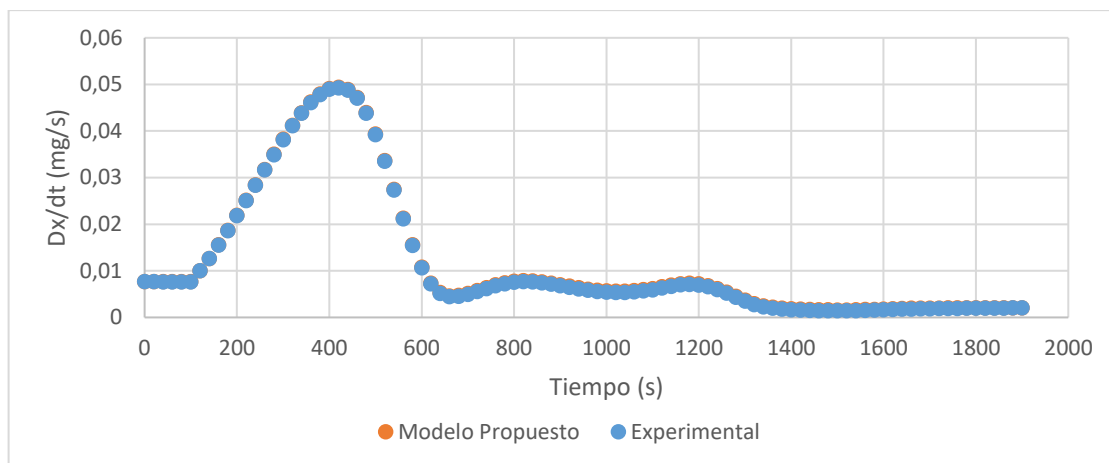


Gráfico 20-3: dX/dt Modelo Propuesto vs Experimental en función del tiempo

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

Con el fin de realizar un estudio comparativo en la Tabla 8-3 se muestra datos de n, Ea, A y Ecuación Cinética, obtenidos de bibliografía referente a la cinética de degradación térmica.

Tabla 4-3: Comparación de modelos cinéticos de diferentes biomásas y el modelo propuesto para cáscara de naranja

Autor	Biomasa	n	Ea (kJ/mol)	A (s-1)	Ecuación Cinética
Cabañero, I. (2011)	Cardo	1,7	75,82	$6,38 \times 10^3$	$\frac{dX}{dt} = (638000) \cdot \exp\left[-\frac{75820}{RT}\right] \cdot (1 - X)^{1.7}$
Espinoza, E. (2020)	Cáscara de Naranja	1	25,302	0,502	$\frac{dX}{dt} = (0,502) \cdot \exp\left[-\frac{25302}{RT}\right] \cdot (1 - X)$
Deng Na et al (2008)	Bastoncillos de algodón	1	84,45	$6,8 \times 10^4$	$\frac{dX}{dt} = (6,8 \cdot 10^4) \cdot \exp\left[-\frac{84450}{RT}\right] \cdot (1 - X)$
Gao et al. (2013)	Residuos de Tabaco	1,5	17,47	0,024	$\frac{dX}{dt} = (0,024) \cdot \exp\left[-\frac{17470}{RT}\right] \cdot (1 - x)^{1.5}$
Melgar et al. (2008)	Corteza de Pino	1	184,02	$2,1 \times 10^4$	$\frac{dX}{dt} = (2,1 \times 10^4) \cdot \exp\left[-\frac{184020}{RT}\right] \cdot (1 - X)$
Regalado y Marín, 2017	Raquis de Banano	2	25,2	0,014	$\frac{dX}{dt} = (0,014) \cdot e^{\left[-\frac{25200}{R(T-564)}\right]} \cdot (1 - x)^2$
Regalado y Marín, 2017	Tallos de Rosas	2	29,97	0,021	$\frac{dX}{dt} = (0,021) \cdot e^{\left[-\frac{29970}{R(T-592)}\right]} \cdot (1 - x)^2$
Soto et al. (2010)	Pino Ciprés	1	160,73	$8,3 \times 10^{12}$	$\frac{dX}{dt} = (8,3 \times 10^{12}) \cdot e^{\left[-\frac{160730}{RT}\right]} \cdot (1 - X)$
Wilson et al. (2010)	Cáscara de Café	1	370,8	330	$\frac{dX}{dt} = (330) \cdot e^{\left[-\frac{370800}{RT}\right]} \cdot (1 - X)$

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

3.4.1. Validación estadística del modelo propuesto

Al realizar un estudio estadístico entre los valores del modelo inicial frente al modelo propuesto en esta investigación se comprobó que el modelo propuesto se ajusta de mejor manera al modelo experimental pues reduce en gran medida los valores presentados por el modelo inicial.

Tabla 5-3: Comparación de los resultados estadísticos del Modelo Inicial frente al Modelo Propuesto

Parámetro	Modelo Inicial	Modelo Propuesto
V_i	0,0001968	0,0001964
$V_{e, int}$	1,11 x10-05	1,15 x10-06
V_t	1,45 x10-05	1,97 x10-06
C	1,88 x10-01	1,31 x10-01
F critico	1,71 x10-01	1,69 x10-01
FOE	1,14x10-2	1,6x10-4

Realizado por: Espinoza, Erick, 2020

En la Tabla 9-3 se observan los resultados de los parámetros estadísticos obtenidos, el modelo propuesto permitió disminuir significativamente los valores de varianza desde 1,45 x10-5 hasta 1,15 x10-06 siendo estos valores un indicador de que la dispersión entre los datos experimentales y calculados es mínima, además el FOE se redujo desde 1,14x10-2 hasta 1,6x10-4.

3.5. Discusión de resultados

3.5.1. Análisis inmediato

En la tabla 1-3 se muestra el resultado del análisis inmediato, en la cual se puede observar un porcentaje de humedad bajo, valor idóneo para procesos de conversión energética, proceso que no requiere de un porcentaje mayor a 30%; en cuanto al porcentaje de material volátil, es alto y el porcentaje de cenizas no mayor al 5%, y se puede inferir, mediante éste análisis, que la cáscara de naranja tiene un alto potencial para la obtención de biocombustibles

3.5.2. *Análisis elemental de la biomasa*

Los resultados mostrados en la tabla 2-3 permiten apreciar de mejor manera los valores, expresados en porcentaje, de Carbono, Hidrógeno, Azufre, Nitrógeno y Oxígeno, en comparación con valores tomados de bibliografía. Los resultados obtenidos mediante el Análisis Elemental de la cáscara de naranja se encuentran en concordancia con los datos ahí presentados, cabe recalcar que el porcentaje de azufre en la biomasa es menor al 0.5% y de nitrógeno menor al 1.5%, es decir que la combustión de la biomasa producirá una cantidad de óxidos de azufre (SO_x) y óxidos de nitrógeno (NO_x) en cantidades mínimas.

3.5.3. *Poder calórico superior (PCS)*

Como se puede observar en la tabla 2-3 el porcentaje de Carbono e Hidrogeno de la cáscara de naranja son valores altos, lo cual se refleja en el poder calórico de la biomasa, pues mientras más cantidad de Carbono e Hidrogeno mayor será su PCS.

Mediante la aplicación de la Ecuación de Gaur-Reed, utilizando los valores mostrados en la tabla 2-3, correspondiente al análisis elemental de la biomasa, y al compararlo con diferentes estudios aplicados a la misma biomasa se puede observar que el valor calculado se encuentra en concordancia con valores ahí mencionados, mostrando al mismo tiempo que existe un bajo porcentaje de error, expresando que el método de cálculo es válido.

3.5.4. *Análisis termogravimétrico de la biomasa*

Al analizar la cáscara de naranja se observó un porcentaje de celulosa y hemicelulosa, que, para la producción de biocombustibles, son considerados como idóneas para la producción, en cuanto al porcentaje lignina que representa el 28,7% puede ser considerado como un aspecto negativo, pues en el proceso de degradación térmica, éste se convertiría en poli aromáticos oxigenados, que, gracias a su gran contenido de oxígeno, son productos no deseados.

La cáscara de naranja pierde una considerable cantidad de masa, correspondiente a la degradación de celulosa y hemicelulosa, esto se puede evidenciar en el gráfico 3-3, en el cual se aprecia un incremento de temperatura comprendido entre 60 y 185°C, este pico representa la reducción de masa por efecto térmico.

La temperatura máxima en la que se ubica el pico principal es de 130°C alcanzando valores aproximados de 0,05mg/s, este valor implica que la cáscara de naranja se descompone a

temperaturas relativamente bajas, en otras palabras, esto significa que el proceso de degradación térmica para ésta biomasa necesita temperaturas de pirolisis bajas y velocidades de reacción lentas con su respectivo tiempo de permanencia en el reactor.

3.5.5. Modelado cinético

A partir del estudio realizado mostrado en el gráfico 1-3 y los datos obtenidos de los gráficos 2-3 y 3-3, que representan la variación de masa y temperatura se establecen modelos cinéticos diferentes, mismos que fueron validados mediante un análisis estadístico.

Con el fin de obtener resultados de las curvas dX/dt más ajustados se eliminó las interferencias correspondientes a las fluctuaciones de masas que se presentan al inicio y al final del estudio TGA, esto se lo realizó mediante el estudio por etapas de cada modelo cinético, los gráficos 18-3 y 19-3 muestran los modelos ajustados

A partir de los datos obtenidos de cada modelo cinético se realizó un reajuste de los parámetros cinéticos mediante un nuevo modelo que, con ayuda de Solver de la hoja de cálculo de Excel se obtuvo un nuevo modelo cinético que se ajusta de mejor manera al experimental, en el gráfico 20-3, se observa la curva del modelo propuesto en comparación con la curva experimental, como se aprecia en la gráfica se ha conseguido imitar el comportamiento de degradación térmica de la cáscara de naranja mediante representación matemática.

Como se puede observar en la Tabla 9-3, se usó el Test F de Fisher en el que se empleó un alfa de 0,05, con un valor de F menor que el F crítico se logra comprobar que el modelo propuesto representa la cinética de degradación térmica de la cáscara de naranja, con una confiabilidad del 95%.

Analizando la tabla 8-3 se puede notar los diferentes valores para n , E_a , A y Ecuación cinética para diferentes biombras, en la que modelos con orden de reacción 1 no necesitan de una temperatura de referencia para lograr un mejor ajuste cinético, mientras que los de orden 2 se ajustan a su respectivo modelo ayudándose de una temperatura de referencia.

En ésta tabla además se puede notar que la Energía de Activación de la cáscara de naranja es similar a las mostradas por Raquis de Banano y Tallo de Rosas (Regalado Castro y MarínVega, 2017. p. 70) aunque su orden de reacción difiere.

Con base a los resultados obtenidos y entendiendo a la discusión de los mismos, existe suficiente evidencia para sostener que mediante el estudio cinético por análisis termogravimétrico en la degradación térmica de residuos de cáscara de naranja, permite establecer que esta biomasa es un material prometedor para llevar a cabo una pirólisis antes de su procesamiento en biocombustible.

CONCLUSIONES

- Mediante la caracterización de la cáscara de naranja se determinaron las propiedades fisicoquímicas, que de acuerdo a la normativa empleada cumple parámetros establecidos de Humedad y de Poder Calorífico Superior, se obtuvo valores de Energía de activación (E), factor preexponencial (A) y orden de reacción (n), que minimizaron errores propios de sustancias ajenas al proceso, comprobando que la cáscara de naranja es una materia prima excelente para procesos de generación de energía.
- Se realizó un análisis TGA en condiciones dinámicas con atmosfera inerte, mediante la cual se estableció una curva TGA en la que se muestra la variación de masa, relacionados con la pérdida de componentes volátiles, este método permitió estudiar a detalle la descomposición de la biomasa y establecer los puntos críticos para la degradación térmica de los componentes de la biomasa como son lignina, hemicelulosa y celulosa.
- Por medio del estudio cinético, y apoyo del análisis elemental de la biomasa, se pudo establecer la constante cinética, que para una $E_a = 75.82 \text{ kJ/mol}$, con una temperatura de referencia, proporcionada por el pico más alto, $= 403.15 \text{ K}$, y un Factor Preexponencial $= 0.502 \text{ s}^{-1}$, la constante cinética para la degradación térmica de la cáscara de naranja es de 3.40 s^{-1} , para una velocidad de calentamiento de $25^\circ\text{C}/\text{min}$.
- Las deducciones obtenidas permiten concluir que los residuos de cáscara de naranja constituyen una biomasa con un gran potencial de aprovechamiento en procesos de degradación térmica con fines de generación de energía, mediante biocombustibles.
- Se realizó un estudio cinético por análisis termogravimétrico en la degradación térmica de residuos de cáscara de naranja, de la cual se obtuvo un modelo cinético que expresa matemáticamente el comportamiento de la cáscara de naranja en procesos de degradación.

RECOMENDACIONES

- Continuar la investigación variando la velocidad de calentamiento con el fin de obtener mejores resultados.
- Variar el tamaño de partícula de la biomasa, con la finalidad de demostrar la dependencia de la cinética con el tamaño de partícula.
- Desarrollar la investigación con otros tipos de naranja, o a su vez utilizar solo una especie de naranja, permitiendo aumentar el estudio de biomásas.
- Realizar ensayos con biomásas que sean comercializadas en el cantón y que no cuenten con un buen aprovechamiento de residuos.
- Ampliar el presente estudio mediante el diseño y fabricación de un reactor de pirólisis térmica para el aprovechamiento de estos residuos, para la obtención de un biocombustible.

BIBLIOGRAFÍA

ALMADA, M., et.al. Alimentación Y La Agricultura Oficina Regional Para America Latina Y El Caribe – RLC “ Estado del Arte y Novedades de la Bioenergía en el Paraguay ” . 2011. , pp. 0–54.

ALVARADO, C, et al. Ecuaciones del poder calorífico en función del contenido de humedad de cuatro especies leñosas de la zona norte y central de Honduras. *TATASCAN Revista Técnica Científica.*, 2018, vol. 27, no 1, p. 3-18.

ALVAREZ, J., et.al. Valorization of citrus wastes by fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Fuel* [en línea]. vol. 224, no. July 2017, pp. 111–120. ISSN 00162361. [Consulta: 17 Diciembre 2019]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.028>

ARANGO-MUÑOZ, M., ARENAS-CASTIBLANCO, E. y CORTES-CORREA, F. Determinación de parámetros cinéticos para la pirólisis rápida de aserrín de pino pátula. *Boletín del Grupo Español del Carbón* [en línea], no. 2172–6094. 2015. pp. 9–11. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5303065>

CHIROQUE MENDOZA, David Joel. Degradación térmica de vitamina C en pulpa de mango (*Mangifera indica* L.) variedad Haden y predicción microbiológica de vida útil mediante modelo Gompertz. 2017.

CUTIMBO M. Estudio exploratorio del proceso de co-combustión de carbón y biomasa mediante análisis termogravimétrico para su aprovechamiento en la generación de calor. *Ingeniería Química*, 2017.

DIEZ, O., CÁRDENAS, G. & MENTZ, Luis F. Poder calorífico superior de bagazo, médula y sus mezclas, provenientes de la caña de azúcar de Tucumán, R. Argentina. *Revista industrial y agrícola de Tucumán*, 2017, vol. 87, no 1, p. 29-38.

FERNANDEZ, C., CALVO, S. & AGUADO, A. *Estudio de impacto ambiental*. 2ª ed. Ávila - España. UCAV. E (EsIA), 2019, pp. 1–13.

GAO, W., et.al. Kinetic study on pyrolysis of tobacco residues from the cigarette industry.[en línea] *Industrial. Crops and Products*, 2016, vol. 44, pp. 152–157. [Consulta 02 febrero 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.10.032>

GONZÁLEZ, Andrés, RÍOS, Laura. Análisis Termogravimétrico y Estudio Cinético de la Pirólisis de Residuos Sólidos Veterinarios. *Ingeniería*, 2016, vol. 21, no 3, p. 2.

HERGUEDAS, A., TARANCO, C., RODRÍGUEZ, E. & PANIAGUA, P., *Biomasa, Biocombustibles Y Sostenibilidad.* Transbioma, vol. 13, no. 2, 2012, pp. 105–109.

INEC, 2017. *Programa Nacional de Estadística Y Censos.* [Consulta 25 abril 2020]. Disponible en https://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/web-inec/Normativas%20Estadisticas/Planificacion%20Estadistica/Programa_Nacional_de_Estadistica-2017.pdf

INEN 2482, 2013. Nte Inen 2482. *Biodiesel. Requisitos*

INSTITUTO NACIONAL DE PREINVERSIÓN. *ATLAS Bioenergético del Ecuador.* 2014. Primera Ed, pp. 1–150.

INTERAMERICANO DE DESARROLLO, Banco; MÁRQUEZ, Iván & RESTREPO, Pedro Felipe. *La economía naranja: una oportunidad infinita.* Inter-American Development Bank, 2013.

LOPEZ VELAZQUEZ, M.A., SANTES, V., BALMASEDA, J. & TORRES-GARCIA, E., *Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study.* *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [en línea], México vol. 99, pp. 170–177. [Consulta 25 abril 2020]. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.016>

LÓPEZ, D. VALORIZACIÓN DE BIOMASA DE ORIGEN VEGETAL MEDIANTE PROCESOS TÉRMICOS Y TERMOQUÍMICOS. (Trabajo de titulación) *Universidad de Castilla - La Mancha*, 2013 pp 30-50

LUNA, J., SÁNCHEZ, T. & VILLA, C. DESARROLLO DE UN MODELO MATEMÁTICO QUE PERMITA PREDECIR LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LA VITAMINA A PRESENTE EN MARACUYÁ (*Passiflora edulis*). *Alimentos Hoy*, 2017, vol. 24, no 39, p. 142-155.

MANALS Enma, PENEDO Margarita & GIRALT- Giselle. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial de diferentes biomásas vegetales. *Tecnología Química*, 2011, vol. 31, no 2, p. 180-190.

MAZZEO, N. *Manual para la Sensibilización Comunitaria y Educación Ambiental*. Argentina, 202. ISBN 9789505321872. pp 5-17

MELGAR, A., BORGE, D. & PÉREZ, J. Estudio cinético del proceso de devolatilización de biomasa lignocelulósica mediante análisis termogravimétrico para tamaños de partícula de 2 a 19 mm. *Dyna*, 2008, vol. 75, no 155, p. 123-131.

MINISTERIO DEL AMBIENTE. [Consulta 5 marzo 2020]. Disponible en: <http://www.ambiente.gob.ec/programa-pngids-ecuador/#>

MORAIS S., ATIENZA M., Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción: Ley de Arrhenius. 2019.

NAVARRO, E. y ABRIL, A. *Etanol a partir de biomasa lignocelulósica*. Universidad de Valencia, 2012. ISBN 1098-1136. pp. 7-37.

NOGUÉS, F.S. *Energía de la Biomasa*. [en línea]. Universidad de Zaragoza. Zaragoza. España. Prensas Universitarias de Zaragoza [Consulta 25 marzo 2020]. Disponible en: https://books.google.com.ec/books/about/Energ%C3%ADa_de_la_Biomasa_volumen_I.html?id=P58rcPu5O90C&hl=es-419&output=html_text

ORDÓÑEZ, R., TANNOUS, K. Análisis cinético de la descomposición térmica de biomásas aplicando un esquema de reacciones paralelas independientes. *Revista UIS Ingenierías*, 2017, vol. 16, no 2, p. 119-128.

OROZCO, A., et al. Aplicación de métodos de isoconversión a la cinética de cristalización del vidrio metálico Ni₉₂. 3Si₄. 5B₃. 2. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 1997, vol. 36, no 2-3, p. 156-158.

OZAWA, T. "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 38, no. 11, pp. 1881–1886. ISSN 0009-2673. DOI 10.1246/bcsj.38.1881.

PRIETO, Alicia, et al. Biotecnología para la utilización de la biomasa lignocelulósica. 2017.

QUESADA O., ALFONSO- F. & TORRES-GARCÍA, E., Estudio cinético de la pirólisis de la cáscara de naranja., 2016. vol. 28, pp. 645–659.

REGALADO CASTRO, D.C. y MARÍN VEGA, K.M. Determinación de parámetros cinéticos en la combustión de raquis de banano y tallos de rosas. (Trabajo de Titulación) (Ingeniería) [En línea] *Universidad Central Del Ecuador Facultad De Ingeniería Química Carrera De Ingeniería Química*. Quito, Ecuador. 2017 pp. 50-110 [Consulta 5 diciembre 2019]. Disponible en: <http://www.dspace.uce.edu.ec/handle/25000/11535>

ROJAS A., FLÓREZ C., & LÓPEZ D. Prospectivas de aprovechamiento de algunos residuos agroindustriales. *Revista Cubana de Química*, 2019, vol. 31, no 1, p. 31-52.

ROMERO SALVADOR, A. Aprovechamiento De La Biomasa Como Fuente De Energía Alternativa a Los Combustibles Fósiles. *Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)* [en línea], vol. 104, no. 2, pp. 331–345. [Consulta 17 abril 2020]. Disponible en: <http://www.rac.es/ficheros/doc/00979.pdf>

ROSSI, Y. E., et al. Estudio cinético de la degradación térmica de antocianinas en pulpas y jugos de frambuesa. En I Congreso Argentino de Biología y Tecnología Poscosecha y IX Jornadas Argentinas de Biología y Tecnología Poscosecha (Concordia, Entre Ríos, 25 al 27 de octubre de 2017). 2017.

SALDARRIAGA ELORZA, J.F. Avances en el modelado de la combustión de biomasa en spouted bed cónico. [En línea] (Trabajo de Titulación) (Tesis Doctoral). Univerisad del Pais Vasco. España 2015 pp 11-114. [Consulta 07 abril 2020. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10810/15799>

YANCES, S., et al. *Importancia de la producción de naranja en Caluma y el impacto que tiene en los festivales del cantón: análisis cultural turístico*. 2018. Tesis de Licenciatura. Quito.