

Universidad de Costa Rica
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

**Evaluación de la incidencia de la zona geográfica de Costa Rica en la
composición fisicoquímica de la broza de café para su potencial uso en
sistemas de gasificación de lecho descendente**

Informe de Proyecto de Graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería
Química como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química

Carla Daniela Gómez Quirós

**Ciudad Universitaria Rodrigo Facio
San José, Costa Rica
2018**

EVALUACIÓN DE LA INCIDENCIA DE LA ZONA GEOGRÁFICA DE COSTA RICA EN LA COMPOSICIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LA BROZA DE CAFÉ PARA SU POTENCIAL USO EN SISTEMAS DE GASIFICACIÓN DE LECHO DESCENDENTE

Informe de Proyecto de Graduación presentado ante la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica, como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química

Sustentante:

Carla Daniela Gómez Quirós

COMITÉ ASESOR:

Ing. Esteban Durán Herrera, Ph.D. Director Escuela de Ingeniería Química	Presidente
--	------------

Ing. Cindy Torres Quirós, M.Sc. Profesora Escuela de Ingeniería Química	Directora
---	-----------

Natalia Hernández Montero, Ph.D. Profesora Escuela de Ingeniería Química	Lectora
--	---------

Guy Lamoureux Lamontagne, Ph.D. Profesor Escuela de Química	Lector
---	--------

Ing. Juliana Da Luz Castro Profesora Escuela de Ingeniería Química	Lectora
--	---------

DEDICATORIA

*A mi madre,
Luz María Quirós Chaves (1963-2015),
mi mejor amiga, mi consejera, y el ángel que guía mis pasos desde el cielo;*

*A mi abuela
Luz María Chaves Castro,
mi segunda madre, mi motivación para seguir adelante, y mi mayor ejemplo de fortaleza;*

*A mi padre,
Marvin Gómez Vargas
quien me inspiró desde pequeña a seguir un camino en la ciencia.*

AGRADECIMIENTOS

*A mi directora por su incondicional apoyo, paciencia y confianza en mí,
a lo largo de la realización de este proyecto.*

A los lectores, por sus valiosas recomendaciones de investigación.

Al resto del comité, por su colaboración en el desarrollo y revisión del proyecto.

Al personal del CELEQ, CIA, CIF, CIGRAS, CIPRONA, CINA, Laboratorio de Productos Forestales (Unidad ReForesta, INII), LANAMME y la Escuela de Ingeniería Química, por su invaluable apoyo en la ejecución del proyecto,

A mis compañeros: Juan Morice, Juliana Benavides, Luis Urvina y Pablo Mora, con quienes compartí esta aventura de inicio a fin, como grupo de investigación en gasificación de biomasa.

Muchas Gracias.

“Cada esfuerzo por clarificar lo que es ciencia y generar entusiasmo popular sobre ella es un beneficio para nuestra civilización global.”

Carl Sagan (1934-1996)

RESUMEN

En el presente proyecto se llevó a cabo una caracterización fisicoquímica completa de broza de café procedente de tres zonas geográficas distintas con objeto de determinar los parámetros de interés para su utilización como biomasa en procesos de gasificación de lecho descendente. Para este efecto, se realizó una selección de tres sitios productores de café de zona alta, media y baja, y se desarrolló una metodología de muestreo representativa para la obtención de la materia prima en las localidades de San Marcos de Tarrazú, Santa Rosa de Turrialba y Miramar.

Adicionalmente, se desarrolló la determinación de las propiedades fisicoquímicas de muestras de madera procedentes del Instituto Tecnológico de Costa Rica, con el propósito de llevar a cabo una comparación entre ambos materiales. Los análisis fueron realizados en diversos centros de investigación dentro de la Universidad de Costa Rica, bajo procedimientos estandarizados de normas ASTM, seleccionados posterior a una extensa revisión bibliográfica de normas disponibles.

Como variables experimentales, tanto para la caracterización de madera, como para la de las muestras de broza de café, se analizó el contenido de humedad inicial (en base húmeda), contenido de humedad en base seca, contenido de compuestos volátiles, contenido de carbono fijo y contenido de cenizas (análisis próximo), composición elemental (contenidos de carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre), contenido de metales (fósforo, calcio, magnesio, potasio, hierro, cobre, zinc, manganeso, boro, aluminio, estaño, sodio), junto con los factores de emisiones de los mismos a la atmósfera, poder calorífico, análisis termogravimétrico y contenido de materia orgánica (porcentajes de celulosa, hemicelulosa y lignina).

A partir del análisis estadístico, se obtuvieron diferencias significativas en función de la zona geográfica de procedencia para los valores del contenido de humedad inicial, humedad en base seca, contenido de materias volátiles, contenido de carbono, metales (a excepción de los contenidos de Fe y Zn), factores de emisión (a excepción de los factores de emisión para el Zn y el Sn, con variaciones en cuanto al Mn). Por su parte, las variables que no presentaron diferencias significativas correspondieron a los contenidos de cenizas, carbono fijo, nitrógeno, azufre, relación C/N, contenidos de Fe y Zn, contenidos de celulosa, hemicelulosa y lignina, poder calorífico, factores de emisión de Zn y Sn. Las desviaciones de la broza de café respecto a la madera fueron mayores para el contenido de material inorgánico, y menores para el parámetro del poder calorífico, lo que implica que la energía desprendida por la broza de café al ocurrir una reacción química es similar a la correspondiente para la madera.

Se observó que el comportamiento de descomposición térmica para la broza de café presenta tres eventos correspondientes a la degradación de hemicelulosa, celulosa y lignina, con temperaturas iniciales de 175 °C, 190 °C y 210 °C, para las zonas de Miramar, San Marcos de Tarrazú y Turrialba, respectivamente. Y adicionalmente, se determinó que los elementos más abundantes en la broza de café corresponden al calcio, potasio, magnesio y fósforo, en distintas proporciones.

Se recomienda efectuar la presente caracterización en períodos distintos de la cosecha, con el propósito de evaluar el impacto de la variabilidad estacional sobre la materia prima.

ÍNDICE

RESUMEN	xi
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Justificación	1
1.2 Objetivo General	3
1.3 Objetivos Específicos.....	3
2. BIOMASA COMO FUENTE POTENCIAL DE ENERGÍA.....	5
2.1 Rutas para el aprovechamiento energético de biomasa.....	10
2.2 Ventajas y desventajas de la utilización de biomasa como fuente de energía.....	12
2.3 Gestión de residuos orgánicos para la generación de energía en Costa Rica.....	14
2.4 Fuentes de biomasa disponibles en Costa Rica.....	16
3. PRODUCCIÓN DE CAFÉ EN COSTA RICA	19
3.1 Regiones cafetaleras de Costa Rica.....	20
3.2 Tipos de suelo para el cultivo de café	23
3.3 Características de la planta de café	24
3.4 Proceso de beneficiado de café	27
3.5 Residuos del proceso productivo	28
4. CARACTERÍSTICAS DE LA BIOMASA	31
4.1 Tipos de biomasa	31
4.2 Composición estructural.....	33
4.2.1 Celulosa.....	34
4.2.2 Hemicelulosa.....	34
4.2.3 Lignina	35
4.2.4 Extraíbles	36
4.3 Propiedades termofísicas.....	36
4.4 Análisis composicional	37

4.4.1	Análisis próximo	38
4.4.2	Análisis último	39
5.	PROCESOS DE CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA DE BIOMASA	43
5.1	Combustión	44
5.2	Pirólisis.....	45
5.3	Gasificación.....	46
6.	FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA GASIFICACIÓN	47
6.1	Etapas del proceso	47
6.1.1	Secado	48
6.1.2	Pirólisis o descomposición térmica	48
6.1.3	Combustión parcial de gases, vapores y carbón.....	49
6.1.4	Reducción o gasificación de productos de descomposición.....	50
6.2	Tipos de reactores.....	51
6.3	Efectos de la composición de la biomasa en el rendimiento del proceso de gasificación.	56
7.	METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA..	59
8.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	89
8.1	Selección de las zonas geográficas de estudio.....	89
8.2	Sistematización y análisis de datos experimentales	91
8.3	Variables experimentales	91
8.4	Metodología de muestreo	92
8.5	Preparación de muestras para análisis químicos.....	95
8.5.1	Condiciones de preparación y secado de muestras de broza de café.....	95
8.5.2	Condiciones de preparación y secado de muestras de chips de madera.....	98
8.6	Descripción de los análisis de caracterización fisicoquímica.....	99
8.6.1	Determinación del contenido de humedad inicial	102
8.6.2	Análisis próximo: Contenido de humedad, cenizas, materias volátiles y carbono fijo	103
8.6.3	Análisis elemental: CHONS	107
8.6.4	Análisis de metales.....	107
8.6.5	Carbohidratos estructurales (hemicelulosa, celulosa) y lignina	108

8.6.6	Poder calorífico	109
8.6.7	Análisis termogravimétrico	109
9.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	111
9.1	Caracterización de biomasa a nivel internacional	112
9.2	Normas y procedimientos analíticos para caracterización fisicoquímica de biomasa.....	113
9.2.1	Modificaciones a nivel procedimental	114
9.2.2	Incidencia en procesos de conversión termoquímica	117
9.3	Caracterización fisicoquímica de broza de café	117
9.3.1	Diferencias de la broza de café respecto a otras biomásas.....	117
9.3.2	Caracterización de las zonas geográficas de estudio.....	118
9.3.3	Resultados experimentales	121
10.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	185
	NOMENCLATURA	189
	BIBLIOGRAFÍA	191
	APÉNDICES	203
	APÉNDICE A. DATOS EXPERIMENTALES.....	203
	A.1. Datos de secado de muestras de broza de café y madera para análisis químicos.....	203
	A.2. Resultados del análisis próximo de broza de café y madera	209
	A.3 Resultados de variables de respuesta obtenidas del CIA.....	215
	A.4 Resultados de variables de respuesta obtenidas del CELEQ.....	217
	A.5 Resultados de variables de respuesta obtenidas del CINA.....	223
	A.6 Resultados de variables de respuesta obtenidas del LANAMME.....	225
	APÉNDICE B: DATOS INTERMEDIOS.....	227
	B.1. Contenido de sólidos totales para muestras de broza de café y chips de madera.....	227
	APÉNDICE C: MUESTRA DE CÁLCULO	229
	C.1. Cálculo del contenido de humedad inicial para muestras de broza de café y madera.....	229
	C.2. Cálculo del contenido de humedad en base seca para muestras de broza de café y madera	229
	C.3. Cálculo del contenido de sólidos totales para muestras de broza de café y madera.....	230
	C.4. Cálculo del contenido de cenizas para muestras de broza de café y madera.....	231

C.5. Cálculo del contenido de materias volátiles para muestras de broza de café y madera...	232
C.6. Cálculo del contenido de carbono fijo para muestras de broza de café y madera	233
C.7. Cálculo de las relaciones moleculares Hidrógeno/Carbono y Oxígeno/Carbono.....	234
C.8. Cálculo de los factores de emisión de metales pesados y elementos traza	235
APÉNDICE D: Metodología de muestreo de broza de café	239

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 2. 1. Resumen de ventajas y desventajas del uso de biomasa y combustibles derivados de biomasa	13
Cuadro 2. 2. Caracterización de residuos agrícolas orgánicos (RAO) para valoración energética en Costa Rica	16
Cuadro 3. 1. Características de las regiones cafetaleras de Costa Rica	21
Cuadro 3. 2. Propiedades de los tipos de suelo empleados para el cultivo de café en Costa Rica ..	23
Cuadro 3. 3. Características botánicas y fisiológicas de la especie <i>Coffea arabica</i>	25
Cuadro 3. 4. Composición química en base seca del grano de café y de los residuos del proceso productivo	28
Cuadro 4. 1. Tipos de biomasa según Vassilev et al. (2010) para aprovechamiento energético en función de su diversidad biológica, fuente y origen.....	31
Cuadro 4. 2. Tipos de biomasa según Demirbas (2010) para aprovechamiento energético en función de su diversidad biológica, fuente y origen.....	32
Cuadro 4. 3. Composición estructural para varias especies de biomasa de origen vegetal	34
Cuadro 4. 4. Calores de combustión para varias especies de biomasa de origen vegetal.....	37
Cuadro 4. 5. Resultados del análisis próximo para varias especies de biomasa de origen vegetal..	39
Cuadro 4. 6. Resultados del análisis último para varias especies de biomasa de origen vegetal.....	39
Cuadro 4. 7. Análisis composicional de cenizas para varias especies de biomasa de origen vegetal	40
Cuadro 6. 1. Resumen de ventajas y desventajas para cada configuración de reactor	55
Cuadro 6. 2. Influencia de las propiedades de la biomasa en el rendimiento del proceso de gasificación	57
Cuadro 7. 1. Categorías y parámetros de análisis para combustibles biomásicos	59
Cuadro 7. 2. Comparación de normas y métodos analíticos para caracterización de biomásas de madera y broza de café.....	64
Cuadro 8. 1. Materia prima requerida por análisis de caracterización fisicoquímica	94
Cuadro 8. 2. Características del equipo utilizado para la preparación y secado de muestras de broza de café	98
Cuadro 8. 3. Características del equipo utilizado para la preparación y secado de muestras de chips de madera	99

Cuadro 8. 4. Matriz de análisis fisicoquímicos para la caracterización de muestras de broza de café y madera	100
Cuadro 8. 5. Características del equipo utilizado para la determinación del contenido de humedad inicial de las muestras de biomasa	103
Cuadro 8. 6. Características del equipo utilizado para el análisis próximo de las muestras de biomasa.....	103
Cuadro 9. 1. Procedimientos analíticos para la caracterización fisicoquímica de broza de café ...	114
Cuadro 9. 2. Características de las zonas geográficas de estudio	120
Cuadro 9. 3. Resumen de resultados de caracterización fisicoquímica para chips de madera.....	121
Cuadro 9. 4. Contenido de humedad inicial para las muestras de broza de café	123
Cuadro 9. 5. Resultados del análisis de varianza para el contenido de humedad inicial de las muestras de broza de café.....	124
Cuadro 9. 6. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el contenido de humedad inicial de las muestras de broza de café.....	125
Cuadro 9. 7. Cambios absolutos del contenido de humedad inicial de la broza de café con respecto a la madera	126
Cuadro 9. 8. Resultados del análisis próximo para las muestras de broza de café.....	128
Cuadro 9. 9. Resultados de pruebas estadísticas para el análisis próximo de broza de café.....	133
Cuadro 9. 10. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el análisis próximo de las muestras de broza de café	135
Cuadro 9. 11. Cambios absolutos de los resultados del análisis próximo de la broza de café con respecto a la madera	136
Cuadro 9. 12. Resultados del análisis último para las muestras de broza de café.....	139
Cuadro 9. 13. Resultados de pruebas estadísticas para el análisis último de broza de café.....	142
Cuadro 9. 14. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el análisis último de las muestras de broza de café	144
Cuadro 9. 15. Cambios absolutos de los resultados del análisis próximo de la broza de café con respecto a la madera	144
Cuadro 9. 16. Resultados del análisis químico de abonos orgánicos (por elemento) para muestras de broza de café.....	147
Cuadro 9. 17. Resultados del análisis de metales mediante ICP para las muestras de broza de café	148
Cuadro 9. 18. Resultados de pruebas estadísticas para el análisis químico de abonos orgánicos (por elemento) para muestras de broza de café.....	150
Cuadro 9. 19. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el análisis químico de abonos orgánicos (por elemento) para muestras de broza de café.....	151
Cuadro 9. 20. Cambios absolutos de los resultados del análisis químico de abonos orgánicos (por elemento) de la broza de café con respecto a la madera.....	153

Cuadro 9. 21. Resultados de pruebas estadísticas para el análisis de metales mediante ICP para las muestras de broza de café	153
Cuadro 9. 22. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el análisis de metales mediante ICP para las muestras de broza de café	155
Cuadro 9. 23. Cambios absolutos de los resultados análisis de metales mediante ICP para la broza de café con respecto a la madera.....	156
Cuadro 9. 24. Contenido de carbohidratos estructurales y lignina para muestras de broza de café	158
Cuadro 9. 25. Resultados de pruebas estadísticas para el análisis del contenido de carbohidratos estructurales y lignina para muestras de broza de café	160
Cuadro 9. 26. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el análisis composición estructural para las muestras de broza de café.....	162
Cuadro 9. 27. Cambios absolutos de los resultados de la determinación de carbohidratos estructurales y lignina para la broza de café con respecto a la madera.....	162
Cuadro 9. 28. Resultados de la determinación del poder calorífico para muestras de broza de café	164
Cuadro 9. 29. Resultados de pruebas estadísticas para la determinación del poder calorífico de las muestras de broza de café	165
Cuadro 9. 30. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el análisis de metales mediante ICP para las muestras de broza de café	166
Cuadro 9. 31. Cambios absolutos de los resultados de la determinación del poder calorífico para la broza de café con respecto a la madera.....	167
Cuadro 9. 32. Factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis químico de abonos orgánicos.....	168
Cuadro 9. 33. Factores de emisión por elemento para muestras de chips de madera a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis químico de abonos orgánicos.....	168
Cuadro 9. 34. Factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis con ICP.....	169
Cuadro 9. 35. Factores de emisión por elemento para muestras de chips de madera a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis con ICP.....	169
Cuadro 9. 36. Resultados de pruebas estadísticas para los factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis químico de abonos orgánicos	170
Cuadro 9. 37. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para los factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis químico de abonos orgánicos	172

Cuadro 9. 38. Cambios absolutos de los resultados de los factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis químico de abonos orgánicos con respecto a la madera	173
Cuadro 9. 39. Resultados de pruebas estadísticas para los factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis con ICP	174
Cuadro 9. 40. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para los factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis con ICP	176
Cuadro 9. 41. Cambios absolutos de los resultados de los factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis con ICP con respecto a la madera	177
Cuadro 9. 42. Temperaturas iniciales de los eventos de descomposición térmica y porcentajes residuales obtenidos al final del proceso	183
Cuadro 9. 43. Cambios absolutos de los resultados del análisis termogravimétrico de broza de café con respecto a la madera	183
Cuadro A. 1. Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café C-1 de San Marcos de Tarrazú, San José	203
Cuadro A. 2. Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café C-2 de San Marcos de Tarrazú, San José	203
Cuadro A.3. Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café C-3 de San Marcos de Tarrazú, San José	204
Cuadro A.4. Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café Mi-1 de Miramar, Puntarenas.....	205
Cuadro A.5. Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café Mi-2 de Miramar, Puntarenas.....	206
Cuadro A.6. Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café Mi-3 de Miramar, Puntarenas.....	206
Cuadro A.7. Determinación del contenido de humedad perdida para las muestras de broza de café procedentes de Turrialba, Cartago.....	207
Cuadro A.8. Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de chips de madera M-1	207
Cuadro A.9. Determinación del contenido de humedad en base seca para las muestras de broza de café y madera	209
Cuadro A.10. Determinación del contenido de cenizas en base seca para las muestras de broza de café y madera, sin corrección por sólidos totales	209
Cuadro A.11. Determinación de contenido de cenizas en base seca para las muestras de broza de café y madera, con corrección por sólidos totales	211

Cuadro A.12. Determinación del contenido de materias volátiles en base seca para las muestras de broza de café y madera.....	212
Cuadro A.13. Resultados del análisis químico de abonos orgánicos (por elemento) realizado en el CIA para muestras de broza de café y chips de madera.....	215
Cuadro A.14. Resultados del análisis químico de abonos orgánicos realizado en el CIA para muestras de broza de café y chips de madera.....	215
Cuadro A.15. Resultados del análisis de metales (Al, Sb, As, Bi, Cd) mediante ICP y absorción atómica realizado en el CELEQ para las muestras de broza de café y chips de madera.....	217
Cuadro A.16. Resultados del análisis de metales (Ca, Co, Cu, Cr, Sn) mediante ICP y absorción atómica realizado en el CELEQ para las muestras de broza de café y chips de madera.....	218
Cuadro A.17. Resultados del análisis de metales (Fe, Mg, Mn, Hg, Mo) mediante ICP y absorción atómica realizado en el CELEQ para las muestras de broza de café y chips de madera.....	219
Cuadro A.18. Resultados del análisis de metales (Pb, K, Se, Na, Zn) mediante ICP y absorción atómica realizado en el CELEQ para las muestras de broza de café y chips de madera.....	220
Cuadro A.19. Resultados de la determinación del poder calorífico realizado en el CELEQ para muestras de broza de café y chips de madera.....	220
Cuadro A. 20. Contenido de carbohidratos estructurales y lignina para muestras de broza de café y chips de madera.....	223
Cuadro B. 1. Determinación del porcentaje de sólidos totales para las muestras de broza de café y madera.....	227

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1. Consumo bruto de energía a nivel global durante el año 2014 (Kummamuru, 2017)....	7
Figura 2. 2. Suministro total de energía primaria de todas las energías renovables durante el año 2014 (Kummamuru, 2017).....	9
Figura 2. 3. Esquema resumen de las tecnologías actuales para la conversión de biomasa en energía térmica, energía eléctrica y combustibles sólidos, líquidos y gaseosos (Roesch, 2011).....	11
Figura 2. 4. Estructura de la matriz de generación eléctrica de Costa Rica del 2014 a partir de datos de la matriz del Balance Energético Nacional del mismo año (Ministerio de Ambiente y Energía (MINAE), 2015).....	15
Figura 3. 1. Distribución de la extensión sembrada en hectáreas de café por cantón (Instituto Nacional de Estadística y Censos, 2015)	20
Figura 3. 2. Ubicación geográfica de las regiones cafetaleras de Costa Rica (Instituto del Café de Costa Rica, s.f. a)	22
Figura 3. 3. Representación esquemática de los tejidos estructurales del fruto del café (<i>Coffea arabica</i>): 1) epicarpio; 2) disco; 3) mesocarpio (mucílago); 4) endocarpio (pergamino/cascarilla); 5) espermodermo o película plateada; 6) embrión. (Bressani, 1979).....	26
Figura 4. 1. Estructura molecular de la celulosa (Lestander, 2013).....	34
Figura 4. 2. Estructura molecular de la hemicelulosa (Foston & Ragauskas, 2012).....	35
Figura 4. 3. Unidades estructurales de la lignina: 4-propilfenol, 4-propil-2-metoxifenol y 4-propil-2,5-dimetoxifenol, respectivamente (Basu, 2013)	35
Figura 5. 1. Procesos de conversión termoquímica de biomasa con sus productos principales [Modificado de Demirbas (2010)]	43
Figura 5. 2. Rangos de condiciones de operación de las principales tecnologías de procesamiento termoquímico para biomasa lignocelulósica (Zhang, 2016)	45
Figura 6. 1. Configuración de gasificador de lecho ascendente (Neathery, 2010).....	52
Figura 6. 2. Configuración de gasificador de lecho descendente (Neathery, 2010).....	53
Figura 6. 3. Configuración de gasificador de lecho fluidizado (Neathery, 2010).....	54
Figura 8. 1. Ubicación geográfica de las zonas de estudio en Google Earth	90
Figura 8. 2. Línea de descarga a la salida del equipo de despulpado del beneficio de CoopeTarrazú R.L., de donde se tomaron las muestras de broza correspondientes a la primera zona geográfica de estudio	93

Figura 8. 3. Secador experimental del Centro para Investigaciones en Granos y Semillas (CIGRAS) de la Universidad de Costa Rica.....	95
Figura 8. 4. Secador experimental del Centro de Investigación en Innovación Forestal (CIF) del Instituto Tecnológico de Costa Rica	96
Figura 8. 5. Bandejas con cedazo utilizadas para el secado de broza de café en el Centro de Investigación en Innovación Forestal (CIF) del Instituto Tecnológico de Costa Rica.....	96
Figura 8. 6. a) Molino del Centro de Investigaciones en Productos Naturales (CIPRONA); b) Molino del Laboratorio de Ingeniería Química.....	97
Figura 8. 7. a) Material tamizado; b) Tamizador del Laboratorio de Ingeniería Química	97
Figura 8. 8. Chips de madera para análisis químico.....	98
Figura 8. 9. Muestras de biomasa húmeda de broza de café distribuidas en bandejas de aluminio	102
Figura 8. 10. Crisoles de porcelana en horno para determinación de humedad y porcentaje de sólidos totales en muestras de broza de café y madera	104
Figura 8. 11. Mufla Thermo-Scientific del Laboratorio de la Unidad de Recursos Forestales.....	105
Figura 8. 12. Cenizas de broza de café obtenidas al final del proceso de oxidación seca.....	105
Figura 8. 13. Cenizas de chips de madera obtenidas al final del proceso de oxidación seca.....	106
Figura 8. 14. Residuos de la determinación de materias volátiles mediante calentamiento a 950 °C	106
Figura 8. 15. Espectroscopio de emisión atómica con plasma (ICP) del Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ)	108
Figura 8. 16. Equipo para análisis termogravimétrico TGA Q5000 IR (Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales, 2017)	110
Figura 9. 1. Etapas del proceso de preparación de las muestras de broza de café y madera para caracterización fisicoquímica	116
Figura 9. 2. Biomasa de broza de café: a) fresca; b) deshidratada	117
Figura 9. 3. Ubicación de las zonas geográficas de estudio sobre el Mapa Digital de Suelos de Costa Rica	119
Figura 9. 4. Ubicación de las zonas geográficas de estudio sobre el mapa de Zonas de Vida de Holdridge para Costa Rica [Adaptado de Google Earth]	120
Figura 9. 5. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de humedad inicial, generadas por el software JMP de SAS.....	125
Figura 9. 6. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de humedad en base seca, generadas por el software JMP de SAS	133
Figura 9. 7. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de cenizas, generadas por el software JMP de SAS.....	134
Figura 9. 8. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de materias volátiles, generadas por el software JMP de SAS	134
Figura 9. 9. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de carbono fijo, generadas por el software JMP de SAS.....	134

Figura 9. 10. Diagrama ternario para las muestras de broza de café y madera según los resultados del análisis próximo	137
Figura 9. 11. Sistemas de clasificación de distintos tipos de biomasas con base en: a) análisis próximo, b) análisis último, c) análisis de composición estructural y d) análisis de cenizas (metales y elementos traza) (Vassilev, Vassileva, & Vassilev, 2015).....	138
Figura 9. 12. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de carbono, generadas por el software JMP de SAS	142
Figura 9. 13. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de nitrógeno, generadas por el software JMP de SAS.....	143
Figura 9. 14. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de azufre, generadas por el software JMP de SAS	143
Figura 9. 15. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para la relación C/N, generadas por el software JMP de SAS	143
Figura 9. 16. Diagrama ternario para las muestras de broza de café y madera según los resultados del análisis último	146
Figura 9. 17. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor para: a) contenido de fósforo, b) contenido de calcio, c) contenido de magnesio, d) contenido de potasio, e) contenido de hierro, f) contenido de cobre, g) contenido de zinc, h) contenido de manganeso, i) contenido de boro; generadas por el software JMP de SAS	151
Figura 9. 18. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor para: a) contenido de aluminio, b) contenido de calcio, c) contenido de estaño, d) contenido de hierro, e) contenido de magnesio, f) contenido de manganeso, g) contenido de potasio, h) contenido de sodio, i) contenido de zinc; generadas por el software JMP de SAS.....	154
Figura 9. 19. Diagrama ternario para las muestras de broza de café y madera según los resultados del análisis de metales y elementos traza.....	157
Figura 9. 20. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de hemicelulosa, generadas por el software JMP de SAS	161
Figura 9. 21. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de celulosa, generadas por el software JMP de SAS	161
Figura 9. 22. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de lignina, generadas por el software JMP de SAS.....	161
Figura 9. 23. Diagrama ternario para las muestras de broza de café y madera según los resultados del análisis de composición estructural.....	163
Figura 9. 24. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el poder calorífico, generadas por el software JMP de SAS	166
Figura 9. 25. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor para: a) factor de emisión de hierro, b) factor de emisión de cobre, c) factor de emisión de zinc, d) factor de emisión de manganeso, e) factor de emisión de boro, f) factor de emisión de fósforo, g) factor de emisión de calcio, h) factor de emisión de magnesio, i) factor de emisión de potasio; generadas por el software JMP de SAS	171

Figura 9. 26. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor para: a) factor de emisión de aluminio, b) factor de emisión de calcio, c) factor de emisión de estaño, d) factor de emisión de hierro, e) factor de emisión de magnesio, f) factor de emisión de manganeso, g) factor de emisión de sodio, h) factor de emisión de zinc, i) factor de emisión de potasio; generadas por el software JMP de SAS.....	175
Figura 9. 27. Curva de descomposición térmica para la muestra de chips de madera analizada en el LANAMME	179
Figura 9. 28. Primera derivada de la fracción de masa como función de la temperatura para la muestra de chips de madera analizada en el LANAMME	180
Figura 9. 29. Curva de descomposición térmica para las muestras de broza de café analizadas en el LANAMME	181
Figura 9. 30. Primera derivada de la fracción de masa como función de la temperatura para las muestras de broza de café analizadas en el LANAMME.....	182
Figura A. 1. Termograma para muestras de chips de madera realizado en el LANAMME	225
Figura D. 1. Medio de transporte de muestras en hielera.....	240
Figura D. 2. Almacenamiento de muestras en cámara de refrigeración.....	241

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Justificación

El tema de las energías renovables representa una gran importancia debido a su enfoque en la utilización de métodos alternativos para contribuir con la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles a nivel internacional, protección del medio ambiente, utilización de recursos naturales y tratamiento de residuos de los procesos productivos, con objeto de la búsqueda del bienestar asociado para la población. El desarrollo sostenible y amigable con el medio ambiente representa una cuestión clave en este siglo, donde la biomasa como fuente alternativa para el desarrollo de productos químicos, materiales y energía, se ha convertido en una de las fuentes de materia prima más importantes debido a su abundancia y carácter renovable (Chang, 2014).

Costa Rica es un país rico en recursos naturales renovables que podrían ser utilizados para diversos fines, por lo que el empleo de residuos biomásicos comprende una alternativa para producir importantes beneficios tanto desde el punto de vista ambiental como económico, considerando que estos no generan riesgos para la seguridad alimentaria, los hábitats o la conservación del suelo.

Después de los ingenios azucareros, el sector más interesado en el aprovechamiento y conversión energética de residuos corresponde al de los beneficios de café. El sector cafetalero es responsable del 9% de los gases de efecto invernadero a nivel nacional y del 25% de las emisiones del sector agrícola (Capelli, Gamboa, & Ross, 2014), de manera que es necesaria la búsqueda de nuevas opciones para la utilización de la broza de café y cascarilla de café, bajo el marco de la proyección a futuro de lograr que el país se posicione como carbono neutral en el 2021.

En la actualidad, el Instituto Costarricense del Café (ICAFFE) contempla el proceso termoquímico de gasificación como una de las principales posibilidades para la utilización de los residuos del proceso productivo del café con miras a la generación de energía, a partir de la evaluación de un gasificador prototipo de lecho descendente en el Beneficio de CICAFFE para el aprovechamiento de la broza y cascarilla densificadas. El plan piloto destaca la viabilidad de la cascarilla de café como fuente bioenergética con base en su disponibilidad y características físicas tales como bajo contenido de humedad, granulometría y poder calórico; a su vez, establece el potencial energético de la broza de café, no obstante, enfatizando la importancia de realizar un tratamiento previo de reducción de humedad (Chacón, 2007).

La adecuada comprensión y caracterización de los parámetros fisicoquímicos de la biomasa a estudiar resulta esencial para el diseño y puesta en marcha de cualquier sistema de conversión termoquímico. Para el caso específico de la gasificación, Speight (2014) establece que los efectos más notables en la fisicoquímica y el comportamiento cinético de las reacciones involucradas, es altamente dependiente de aspectos tales como la naturaleza química de la alimentación -la cual varía significativamente en función de la composición e impurezas minerales-, la reactividad de la materia prima y las condiciones del proceso.

De forma adicional, el mismo autor (Speight, 2014) menciona que existen ciertas características físicas como el contenido de humedad, cenizas, materias volátiles, entre otras, que juegan un rol importante en fenómenos como la difusión de capa límite y difusión a través de poros, escorificación, aglomeración de material y formación de puntos calientes en las paredes del reactor, inhibición de la acción de ciertos catalizadores, generación de alquitranes y reducción tanto del poder calorífico del gas generado, como de la eficiencia térmica del equipo.

Para la broza de café como residuo biomásico, existe poca información disponible respecto a sus propiedades físicas y químicas. De manera que, en el presente proyecto, se pretende desarrollar una caracterización completa de la broza de café procedente de tres zonas

geográficas distintas, a saber: San Marcos de Tarrazú en San José, Miramar de Puntarenas y Turrialba de Cartago, que incluya los correspondientes análisis próximo, análisis último, poder calorífico, análisis termogravimétrico, composición y caracterización estructural (celulosa, hemicelulosa y lignina), con objeto de determinar si existen diferencias significativas sobre los parámetros fisicoquímicos del material en función tanto de las condiciones climáticas, como de terreno y composición química del suelo, que puedan afectar en el desempeño de un sistema de gasificación de lecho descendente, mediante la realización de un análisis estadístico para valorar la significancia de estos resultados.

Los resultados experimentales obtenidos en esta investigación permiten generar conocimiento nuevo respecto a las propiedades fisicoquímicas de la broza de café para su utilización como combustible biomásico para aprovechamiento energético. Esta información, con la que no se cuenta de forma detallada a nivel del sector energético nacional, puede ser utilizada no sólo para el sistema de gasificación mencionado; sino para el diseño de cualquier otro sistema de conversión termoquímica de biomasa, ya sea combustión, pirolisis o torrefacción. Como aporte adicional, debido a la ausencia de terminología aceptada, sistemas de clasificación y estándares para caracterización de broza de café, se presenta una recopilación de metodologías estandarizadas para el análisis fisicoquímico de este material en específico.

1.2 Objetivo General

Evaluar la incidencia de la zona geográfica de Costa Rica en la composición fisicoquímica de la broza de café para su potencial uso en sistemas de gasificación de lecho descendente.

1.3 Objetivos Específicos

- Seleccionar tres zonas cafetaleras ubicadas en sitios geográficos diferentes de Costa Rica con características climáticas y de terreno distintas.
- Definir una metodología de muestreo representativa para la obtención de la materia prima a utilizar en los análisis experimentales.

- Preparar las muestras de broza de café para la realización de cada análisis experimental.
- Efectuar una caracterización fisicoquímica completa de la broza de café para obtener los parámetros a utilizar en el análisis estadístico.
- Realizar un análisis estadístico para evaluar si existen diferencias significativas entre los parámetros fisicoquímicos obtenidos.

2. BIOMASA COMO FUENTE POTENCIAL DE ENERGÍA

La utilización de la biomasa como fuente de energía es tan antigua como la civilización humana. Desde el momento histórico en que se descubrió el fuego, la biomasa ha suplido la mayoría de las necesidades globales de energía y combustibles hasta mediados del año 1800, en que fue gradualmente desplazada debido al inicio de la era de los combustibles fósiles (Klass, 2004).

El término “biomasa”, derivado etimológicamente de las raíces griegas *bios* (“vida”) y *madza* (“masa”), engloba a aquel conjunto heterogéneo de material orgánico, tanto por su origen como por su naturaleza y composición, que puede ser empleado para la obtención de energía, ya sea mediante aprovechamiento directo o a partir de sus subproductos (Romero, 2010).

De acuerdo con Demirbas (2010), la biomasa incluye productos, subproductos, residuos y desechos agroindustriales o forestales, así como las fracciones orgánicas biodegradables y no fosilizadas de desechos sólidos industriales o municipales, entre otros. Adicionalmente, contempla también los gases y líquidos derivados de la descomposición del material orgánico biodegradable.

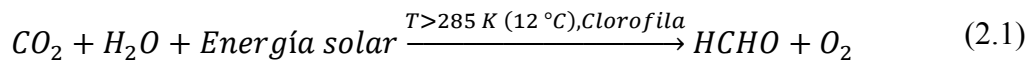
En contraposición a los combustibles fósiles, los cuales actualmente representan el 81% de la facturación anual de energía a nivel mundial (Kummamuru, 2017), la biomasa no toma millones de años para desarrollarse, por lo que se considera como un recurso renovable (Klass, 2004).

Esta característica, cabe destacar, le confiere un atractivo importante ya sea como fuente de energía o bien, como materia prima para el desarrollo de productos químicos de alto valor agregado (Basu, 2013).

Según expresa Romero (2010), el carácter renovable de la biomasa se encuentra asociado al hecho de que su contenido energético resulta de la captura de energía solar como energía química durante la fotosíntesis. En este proceso, el agua y el dióxido de carbono (CO_2) se absorben en el tejido vegetal de las plantas y eventualmente se transforman en compuestos orgánicos en presencia de clorofila (Klass, 2004; Demirbas, 2010).

Demirbas (2010), simplifica los pasos de la fotosíntesis en las Ecuaciones 2.1 – 2.3.

La etapa inicial, de acuerdo con la Ecuación 2.1, corresponde a la descomposición de agua en oxígeno e hidrógeno junto con la consecuente liberación del primero. El hidrógeno, junto con el carbono y oxígeno del dióxido de carbono, reaccionan para generar formaldehído (HCHO):



Posterior a la formación de una serie de compuestos complejos, el formaldehído, gracias a la energía almacenada, resultará en un compuesto orgánico estable, una hexosa, generalmente glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), como muestra la Ecuación 2.2:



Finalmente, la glucosa se polimeriza en glucógeno o carbohidratos (Ecuación 2.3):



La estructura básica de la biomasa, como se mostrará en capítulos posteriores, está compuesta por carbohidratos (celulosa, hemicelulosa), lignina y sustancias extraíbles (Demirbas, 2010; Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010).

La oxidación de los enlaces químicos de dichos compuestos orgánicos ya sea por combustión directa o indirecta de biomasa, genera energía al liberar el dióxido de carbono que se había fijado inicialmente.

De este modo, como indica Basu (2013), el proceso no agrega carga al inventario de gases de efecto invernadero, a diferencia de lo que ocurre con un combustible fósil, por lo que, la biomasa es reconocida universalmente como un combustible “carbono neutral”.

En las últimas décadas el enfoque en el aprovechamiento de la energía renovable, como alternativa al uso de la energía fósil, ha incrementado de sobremanera precisamente debido al problema del calentamiento global que se ha derivado de la combustión de materiales procedentes de fuentes fósiles.

Kummamuru (2017), indica que el consumo de energías renovables, encabezado por la bioenergía (14,0%) como se observa en la Figura 2. 1, se ha elevado hasta un 18,6%, con un aumento de 0,2% respecto a años anteriores.

En Asia, por ejemplo, donde se aprovecha la mayor cantidad de este tipo de energía, el consumo energético alcanza hasta los 30,4 EJ, representando casi la mitad del consumo a nivel global (Kummamuru, 2017).

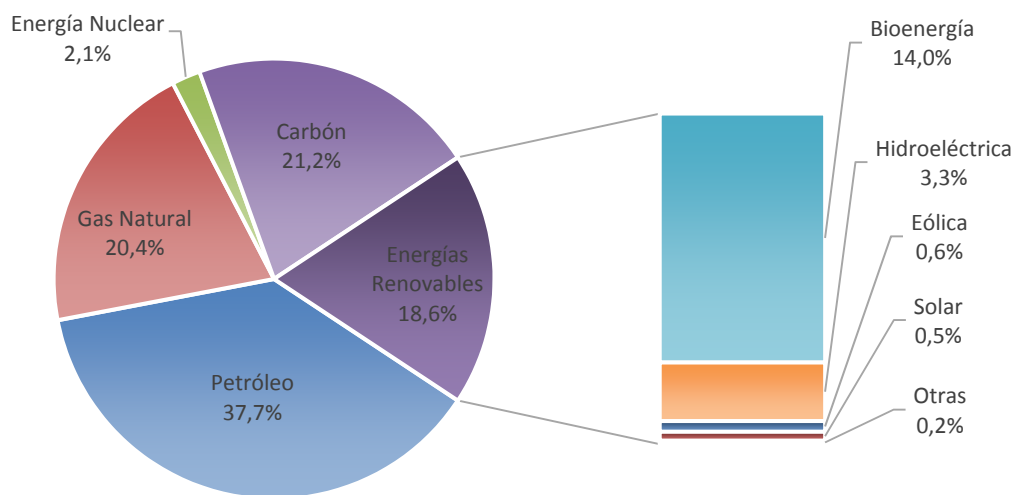


Figura 2. 1. Consumo bruto de energía a nivel global durante el año 2014 (Kummamuru, 2017)

Por otro lado, en lo que respecta a la producción de energía, el mismo autor (Kummamuru, 2017) menciona que la producción de energía renovable, en general, ha presentado un incremento anual promedio del 2,8% desde el año 2000, donde la bioenergía, en específico, actualmente representa el 10% del suministro -en comparación al 14% del consumo mencionado previamente- de energía a nivel mundial, con una tasa de crecimiento anual de 2,3%.

Dentro de los principales usos finales mencionados por Demirbas (2010) para los recursos energéticos, a saber: electricidad, generación de energía térmica y transporte, sean estos de carácter fósil, nuclear o renovable, cabe destacar que los países en vías de desarrollo presentan las mayores proporciones de utilización de energías renovables, donde la biomasa, específicamente, contribuye en más de un 95% en el sector de generación de energía térmica, mediante el aprovechamiento del calor derivado (producido en las centrales eléctricas) y el calor directo (consumido directamente).

En cuanto al sector eléctrico, la Asociación Mundial de la Bioenergía (WBA, por sus siglas en inglés: World Bioenergy Association) posiciona a la bioenergía como la tercera mayor fuente de producción de electricidad renovable, con una generación de 493 TWh, correspondiente a un 9,01% del total de energía generada exclusivamente a partir de fuentes renovables (5469 TWh), que a su vez, representa el 23% del total de energía generada a nivel global durante el año 2014 (Kummamuru, 2017).

Finalmente, en cuanto al sector de transporte, el mismo autor menciona que solamente el 2,8% de este sector es renovable, principalmente debido al uso de combustibles líquidos, generados a partir de diferentes rutas de aprovechamiento termoquímico y/o bioquímico de biomasa, las cuales serán tratadas en la siguiente sección de este capítulo y a lo largo de este documento.

Las tecnologías para la utilización de energía renovable han evolucionado rápidamente gracias a la innovación y al financiamiento que conducen a un mayor uso de estas.

Como consecuencia de lo anterior, la biomasa se mantiene aún como la mayor fuente de energía renovable a nivel global, representando un 73% del suministro total de energía primaria de todas las energías renovables durante el año 2014 (Kummamuru, 2017).

Lo anterior se ilustra gráficamente en la Figura 2. 2.

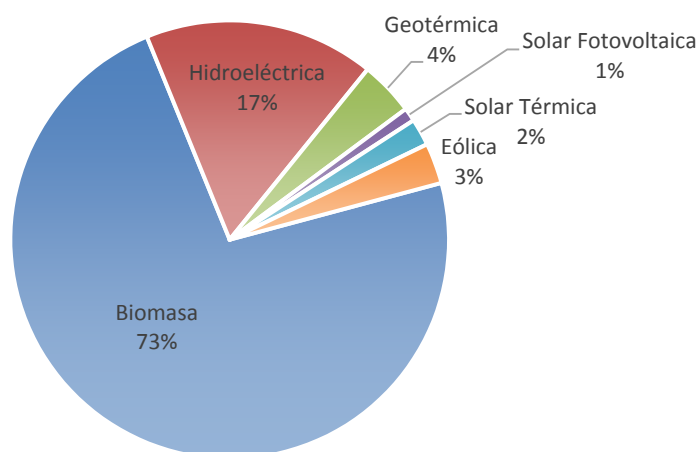


Figura 2. 2. Suministro total de energía primaria de todas las energías renovables durante el año 2014 (Kummamuru, 2017)

Cabe mencionar que la introducción de nuevas tecnologías y/o mejoras a los procedimientos existentes eventualmente ocasionará que el balance anterior, porcentualmente hablando, presente variaciones respecto al aprovechamiento de biomasa.

Según expresa Roesch (2011) y como se verá más adelante, los usos tradicionales de la biomasa pueden ocasionar problemas de contaminación, por lo que la aplicación de nuevas tecnologías representa un alto potencial para desarrollar novedosos vectores energéticos que reduzcan dichos niveles de contaminación y adicionalmente aceleren la diversificación de la matriz energética a nivel mundial en cuanto al tema de biorefinería, como alternativa a los combustibles fósiles.

2.1 Rutas para el aprovechamiento energético de biomasa

La biomasa posee un potencial muy alto como materia prima renovable para producir diferentes formas de energía y productos químicos mediante su transformación en materiales sólidos, líquidos y gaseosos. En general, según establece Demirbas (2010), existen tres maneras de utilizar la biomasa para propósitos energéticos:

- a) Combustión para producir energía térmica y electricidad,
- b) Transformación en combustibles gaseosos tales como el metano (CH_4), hidrógeno (H_2) y monóxido de carbono (CO),
- c) Transformación en combustibles líquidos, específicamente alcoholes, tales como etanol y metanol.

De acuerdo con Romero (2010), los productos sólidos y gaseosos que se utilizan para fines energéticos, ya sea para la producción de energía térmica o eléctrica, son denominados *biocombustibles*. Por su parte, aquellos productos procedentes de la biomasa en estado líquido reciben el nombre de *biocarburantes*. Estos últimos se destinan específicamente al sector de transporte, con objeto de ofrecer una alternativa al consumo de carburantes derivados del petróleo.

En la actualidad, existe una gran variedad de rutas tecnológicas para el aprovechamiento de biomasa que se pueden clasificar dentro de dos grandes categorías, a saber: conversión termoquímica y conversión bioquímica (Basu, 2013). La ruta de conversión termoquímica de biomasa comprende los procesos de combustión, gasificación, pirólisis y licuefacción. En cuanto a la conversión bioquímica, por su parte, los dos procedimientos disponibles consisten en la producción de biogás mediante digestión y la extracción de etanol mediante fermentación.

La escogencia de un método de conversión por encima de otro depende de factores tales como el tipo y la cantidad disponible de materia prima, la forma deseada de energía, es

decir, requisitos de uso final, estándares ambientales, condiciones económicas y otros factores operacionales específicos (McKendry, 2002b.).

Un esquema general de estas tecnologías, junto con sus productos finales e intermediarios, se observa en la Figura 2. 3. Las tecnologías de conversión termoquímica, según establece Roesch (2011), son las más utilizadas para el aprovechamiento actual de la biomasa, debido a que el proceso de combustión, en específico, consiste en el más ampliamente utilizado a escala doméstica tanto en países desarrollados como en países en vías de desarrollo para la generación de energía térmica, y a escala industrial para la generación de energía eléctrica. Las tecnologías de conversión bioquímica, por su parte, son menos utilizadas; no obstante, generan una fuente importante de biocombustibles para el mercado comercial.

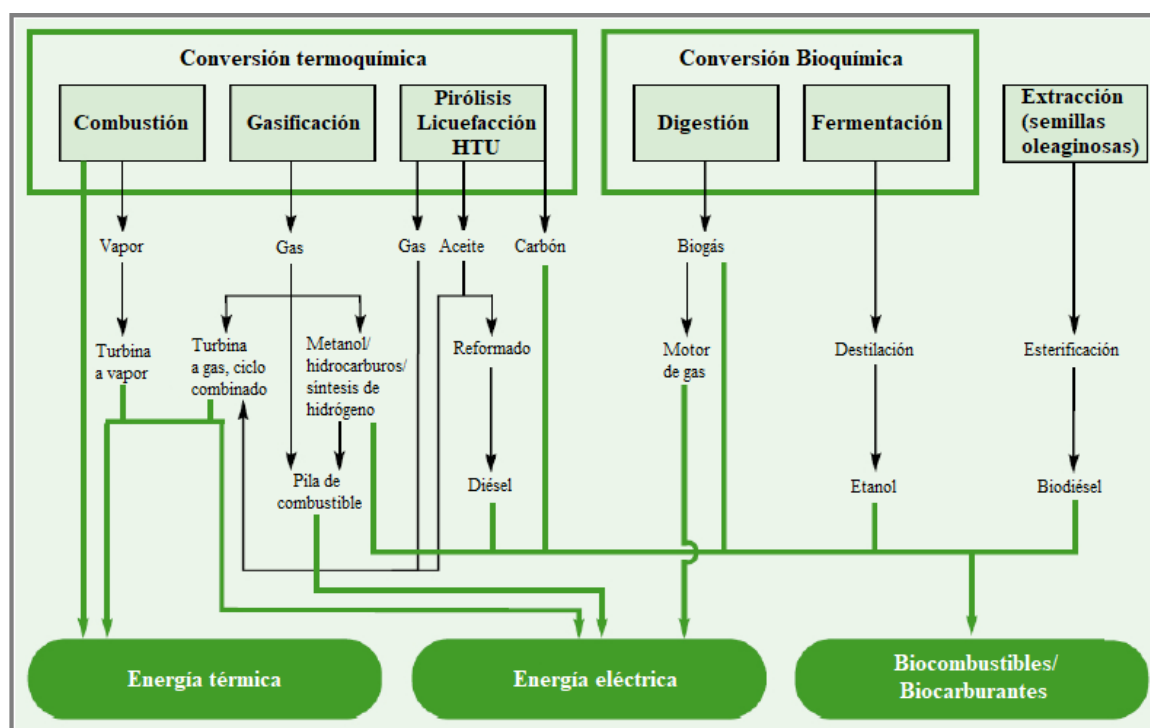


Figura 2. 3. Esquema resumen de las tecnologías actuales para la conversión de biomasa en energía térmica, energía eléctrica y combustibles sólidos, líquidos y gaseosos (Roesch, 2011)

Actualmente se realiza una gran cantidad de investigación en nuevas metodologías y mejoras a los métodos existentes para mejorar la eficiencia y asegurar una producción más limpia de los productos derivados de biomasa.

Para efectos del presente estudio, se realiza el énfasis en los procesos de combustión termoquímica. Estos se discuten con mayor detalle en el Capítulo 5.

2.2 Ventajas y desventajas de la utilización de biomasa como fuente de energía

La bioenergía, como tal, representa un sistema complejo, como consecuencia de la gran variabilidad que existe respecto a la biomasa como materia prima, tecnologías de conversión y usos finales de los productos, entre otros aspectos. No obstante, a pesar de su complejidad, la utilización de biomasa como fuente de energía es una opción atractiva por razones económicas, ambientales y sociales, al ser un recurso renovable que presenta la posibilidad de ser desarrollado de manera sostenible en un futuro (Sims & Sayigh, 2004).

A nivel económico, Demirbas (2010) destaca que el uso de la biomasa posee un gran potencial debido a que los precios de los combustibles fósiles presentan una tendencia de aumento gradual en un futuro, lo cual implica a su vez, el incremento de la demanda de energía rentable dado que ésta, en comparación con el petróleo, es económicamente favorable en términos del precio del combustible por Unidad Térmica Británica (BTU, por sus siglas en inglés: “British Thermal Unit”) de energía. Adicionalmente, dada la posibilidad de utilización de la biomasa a nivel doméstico, representa un recurso que permite crear y mantener puestos de trabajo en una variedad de sectores dentro de la cadena de aprovechamiento del material, reducir costos de manejo forestal para el uso de biomasa residual, y evitar que el dinero salga de la economía local en forma de compras de energía importada (Biomass Thermal Energy Council, s.f.).

Por otra parte, a nivel ambiental, la biomasa se destaca por ser un recurso renovable que posee propiedades muy positivas, tales como la reducción de emisiones de gases de efecto

invernadero, disminución de óxidos de nitrógeno y azufre (NO_x/SO_x) y la sustitución de químicos industriales y plásticos.

Sims & Sayigh (2004) indican que para el caso específico donde la biomasa es de origen agroindustrial, es posible evitar en gran parte los efectos ambientales adversos derivados de los métodos convencionales de tratamiento y eliminación, gracias a la variedad de rutas posibles de aprovechamiento energético de residuos. No obstante, Demirbas (2010) también enfatiza la importancia de considerar la posibilidad de generación de algunos impactos negativos, tales como la producción de hidrocarburos aromáticos policíclicos, dentro de los que se incluyen dioxinas, furanos, compuestos orgánicos volátiles y metales pesados.

En cuanto al nivel social, Sims & Sayigh (2004) destacan que la utilización de biomasa en áreas rurales y países en vías de desarrollo favorece la mejora de la calidad de vida de las personas, tanto por la menor cantidad de emisiones de sustancias dañinas para los seres humanos en comparación con las derivadas del uso de combustibles fósiles, como por el incremento de las oportunidades de empleo asociadas a los procesos de aprovechamiento de esta fuente de energía.

En general, para efectos prácticos, la composición y las propiedades de la biomasa la posicionan como un recurso energético bastante competitivo. Vassilev et al. (2010) realiza una recopilación de las principales ventajas y desventajas de la utilización de dicho material específicamente para la producción de bioenergía. Esta información se presenta resumida en el Cuadro 2. 1.

Cuadro 2. 1. Resumen de ventajas y desventajas del uso de biomasa y combustibles derivados de biomasa

<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
Fuente de energía renovable para biomasa natural	Ausencia a nivel mundial de terminología aceptada, sistemas de clasificación y estándares para caracterización

Fuente: Modificado de Vassilev et al. (2010) y Vassilev et al. (2015)

Cuadro 2. 1. (Continuación) Resumen de ventajas y desventajas del uso de biomasa y combustibles derivados de biomasa

<i>Ventajas</i>	<i>Desventajas</i>
Se favorece la conversión neutral de CO ₂ , generando beneficios sobre el cambio climático	Insuficiente conocimiento y alta variabilidad en la composición y propiedades y calidad del material
Bajos contenidos de cenizas, C, S, N y elementos traza	Altos contenidos de humedad, Cl, K, Na, Mn y otros elementos traza
Altas concentraciones de materias volátiles, Ca, H, Mg, O y P	Baja densidad energética
Reactividad alta durante el proceso de conversión energética	Competencia de plantaciones agro-energéticas con cultivos alimenticios
Reducción de emisiones gaseosas peligrosas de CH ₄ , CO ₂ , NO _x , SO _x y elementos traza	Posibilidad de impactos negativos sobre el suelo por prácticas agrícolas y pérdidas de biodiversidad
Captura/encapsulamiento de componentes peligrosos por las cenizas durante el proceso de combustión	Potencial liberación de malos olores y lixiviación de sustancias peligrosas durante la eliminación de los residuos
Incremento de la revitalización rural con la creación de nuevos puestos de trabajo	Problemas tecnológicos potenciales durante el tratamiento térmico
Recursos de alta disponibilidad y relativamente bajo costo	Limitada disponibilidad regional y estacional
	Altos costos de recolección, transporte, almacenamiento y pretratamiento

Fuente: Modificado de Vassilev et al. (2010) y Vassilev et al. (2015)

2.3 Gestión de residuos orgánicos para la generación de energía en Costa Rica

El manejo actual de desechos orgánicos en Costa Rica para la producción de energía puede ser sustancialmente mejorado a través de la aplicación de metodologías de Producción más Limpia, tomando en cuenta que, de acuerdo a la Dirección Sectorial de Energía, el potencial de generación eléctrica de la biomasa se ha estimado en alrededor de 600 MW para el año 2014 (Ministerio de Ambiente y Energía (MINAE), 2015).

No obstante, cabe destacar que solamente 122 MW corresponden al potencial identificado en el Plan de Expansión de la Generación del Instituto Costarricense de Electricidad, convirtiendo de esta manera a la biomasa en una fuente de energía marginal en nuestro país, con un porcentaje de aprovechamiento de aproximadamente 0,72% (Ministerio de Ambiente y Energía (MINAE), 2015). La información anterior se ilustra de manera gráfica en la Figura 2. 4.

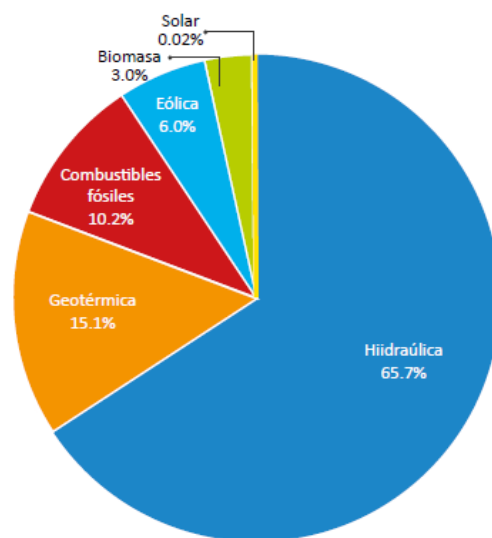


Figura 2. 4. Estructura de la matriz de generación eléctrica de Costa Rica del 2014 a partir de datos de la matriz del Balance Energético Nacional del mismo año (Ministerio de Ambiente y Energía (MINAE), 2015)

De modo que, bajo este marco se consideran tecnologías alternativas de conversión termoquímica de la biomasa generada como resultado de los residuos de la cosecha y del procesamiento industrial de productos agrícolas tales como el café, banano y caña de azúcar; esto como una manera de reducir aquellas emisiones que afectan el clima y la contaminación de las aguas. Para el caso específico del procesamiento del café, los desechos problemáticos corresponden a la pulpa y las aguas residuales, ya que estos son los responsables, entre otros aspectos, de la emisión de gases de efecto invernadero y de la contaminación de los cuerpos de agua (Steiner, 2006).

2.4 Fuentes de biomasa disponibles en Costa Rica

Bajo el marco del proyecto “*Uso de los residuos agrícolas orgánicos como fuente de energía: aprovechamiento de recursos y reducción de gases de efecto invernadero*” realizado en conjunto por el Ministerio de Agricultura y Ganadería de Costa Rica (MAG) y la Fundación FITTACORI, Coto (2013) presenta una evaluación de la generación de residuos agrícolas orgánicos (RAO) en Costa Rica. Esto se lleva a cabo con objeto de colaborar con la búsqueda de fuentes alternativas de energía limpia, valorando el potencial que tiene el sector agropecuario en términos de generación de biomasa para la sustitución de fuentes convencionales de energía e hidrocarburos importados. Los sectores considerados por el estudio son los siguientes:

- | | |
|--|--|
| a) Café: pulpa, cascarilla, mucílago. | g) Palma Africana: coquito, fibra mesocarpio, fibra pinzote. |
| b) Caña de azúcar: bagazo, cachaza, melaza, residuos de campo. | h) Aserraderos: aserrín, leña, otros. |
| c) Piña: rastrojo, corona. | i) Avícola: excreta |
| d) Arroz: granza. | j) Porcino: excreta. |
| e) Cítricos: cáscaras. | k) Leche: excreta |
| f) Banano: pinzote, banano rechazo. | l) Ganado de Carne: excreta |

Los resultados de la caracterización de los residuos agrícolas orgánicos (RAO), con sus respectivos valores de generación, contenido de humedad y poder calórico superior, se presentan en el Cuadro 2. 2.

Cuadro 2. 2. Caracterización de residuos agrícolas orgánicos (RAO) para valoración energética en Costa Rica

Sectores Agrícolas	Residuos Agrícolas/Pecuarios Orgánicos (RAO)	Contenido Humedad, H (%)	Balance Masa (t de RAO / t producción sector)	Poder Calórico Superior, PCS (MJ/kg)
Café	Pulpa de café	81,0	0,416	15,88
	Cascarilla de café	11,0	0,043	17,93
	Mucílago de café	81,0	0,156	15,88

Fuente: Modificado de Coto (2013)

Cuadro 2. 2. (Continuación) Caracterización de residuos agrícolas orgánicos (RAO) para valoración energética en Costa Rica

Sectores Agrícolas	Residuos Agrícolas/Pecuarios Orgánicos (RAO)	Contenido Humedad, H (%)	Balance Masa (t de RAO / t producción sector)	Poder Calórico Superior, PCS (MJ/kg)
Arroz	Granza de arroz	15,0	0,210	15,43
Caña de Azúcar	Bagazo de caña de azúcar	50,0	0,250	17,50
	Cachaza de caña de azúcar	73,6	0,300	16,00
	Melaza de caña de azúcar	50,0	0,350	9,74
	Residuos de campo de caña	70,0	0,232	17,43
Palma Africana	Fibra de mesocarpio de palma africana	37,0	0,130	19,43
	Cascarilla de coquito de palma africana	17,0	0,050	22,94
	Fibra de pinzote de palma africana	55,0	0,220	18,62
Piña	Rastrojo de piña	90,0	3,290	11,60
	Corona de piña	78,5	0,003	11,60
Banano	Pinzote de banano	85,0	0,094	11,60
	Banano rechazo	85,0	0,114	11,60
Cítricos	Semillas, Cáscaras y Pulpas de Naranja	85,0	0,500	16,55
Aserraderos	Aserrín	32,0	0,103	18,50
	Leña de aserraderos	50,0	0,189	18,50
	Otros residuos de aserradero	55,0	0,111	18,50
	Burucha de aserradero	32,5	0,008	18,50

Fuente: Modificado de Coto (2013)

3. PRODUCCIÓN DE CAFÉ EN COSTA RICA

La producción de café se encuentra ligada culturalmente a la historia y al progreso de muchos países que lo han procesado y comercializado en los mercados internacionales por más de un siglo. En el caso de Costa Rica, el cultivo del grano se remonta a un período de hace 300 años atrás, a finales del siglo XVIII, en el cual, se dio la integración de las primeras plantas de la especie *Coffea arabica* procedentes de las islas del Caribe hacia el país, como resultado de las favorables condiciones climáticas, nivel de precipitación y composición de los suelos costarricenses (Capelli, Gamboa, & Ross, 2014).

De acuerdo con lo reportado por el ICAFE, la producción nacional para la Cosecha 2016 – 2017 fue de 1 840 336,22 fanegas, correspondiente a un 17,6% menor que en el período anterior, para una diferencia absoluta de 393 116,86 fanegas. No obstante, a pesar de que con esto la cosecha cafetalera se convirtió en la más baja experimentada por el Sector Cafetalero costarricense desde el año 1976-1977, la influencia de factores positivos tales como la reducción en las precipitaciones, el control preventivo de plagas y enfermedades, además de la adecuada fertilización del suelo por parte de los productores, permite la estimación de un volumen de producción de aproximadamente 2 103 656 fanegas para la Cosecha 2017 – 2018, esperando un aumento del 14,31% con respecto a la cosecha 2016 – 2017, según el pronóstico del Centro de Investigaciones en Café (CICAFE) (Instituto del Café de Costa Rica, 2017).

Como consecuencia de lo anterior, la industria cafetalera se reconoce como el motor económico que influye en el mejoramiento de la calidad de vida para una cantidad apreciable de pequeñas y medianas familias productoras costarricenses procedentes de diversas regiones del país, las cuales contribuyeron con el 65,8% de la producción nacional en el período 2016-2017 (Instituto del Café de Costa Rica, 2017). Esto se traduce en la

generación, por parte del subsector café, de USD 277,33 millones en divisas para el país en dicho período, según los datos reportados por el Banco Central de Costa Rica (BCCR).

3.1 Regiones cafetaleras de Costa Rica

De acuerdo con los resultados del sexto Censo Nacional Agropecuario (CENAGRO) elaborado por el INEC en el 2014, se estima que el área nacional cafetalera presenta una extensión de 84 133,1 hectáreas, con un total de 26 527 fincas cultivadas para este fin, de las cuales, el 70,5% se encuentran en las provincias de San José y Alajuela. Esto se ilustra en la Figura 3. 1, que muestra la distribución de la extensión sembrada en hectáreas de café por cantón (Instituto Nacional de Estadística y Censos, 2015).

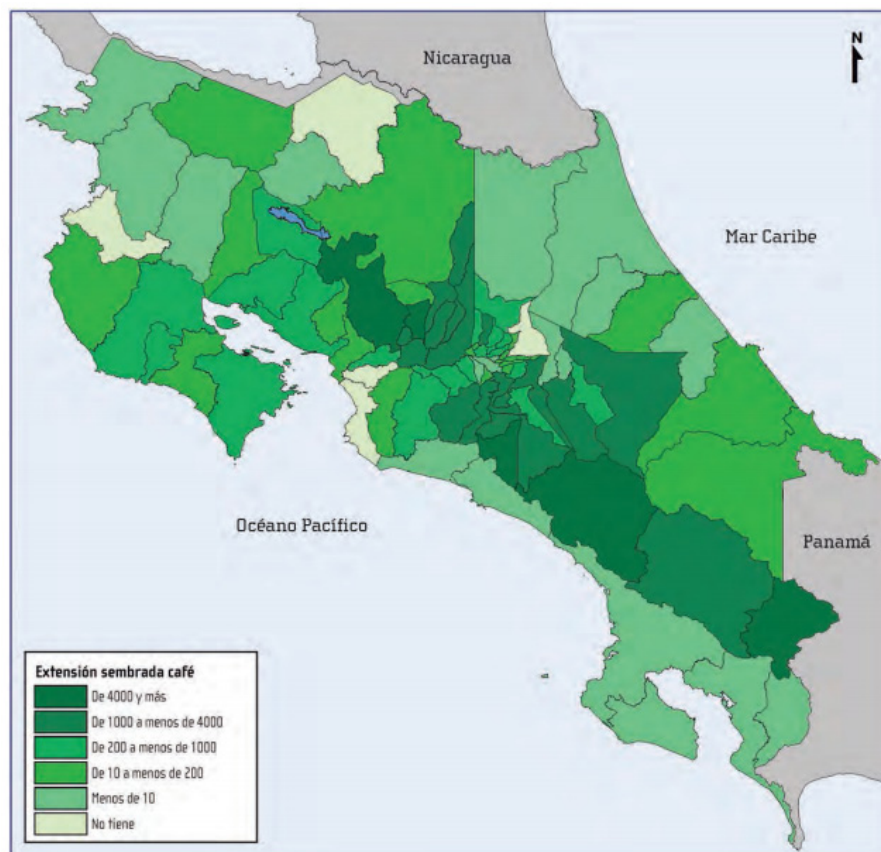


Figura 3. 1. Distribución de la extensión sembrada en hectáreas de café por cantón (Instituto Nacional de Estadística y Censos, 2015)

El Instituto Costarricense del Café, en conformidad con la Ley No. 2762 sobre el Régimen de Relaciones entre Productores, Beneficiadores y Exportadores de Café, define ocho regiones cafetaleras, cuyas características específicas se resumen en el Cuadro 3. 1.

Cuadro 3. 1. Características de las regiones cafetaleras de Costa Rica

Región cafetalera	Temperatura promedio (°C)	Humedad relativa (%)	Precipitación promedio (mm)	Altitud (m. s.n.m)	Tipo de suelo	Período de cosecha
Valle Central	20 - 22	84	2500 - 3000	900 - 1600 y 1000 - 1400	Andisol	Noviembre a febrero
Tres Ríos	21	80 - 84	2250	1200 - 1650	Andisol	Agosto a febrero/ Noviembre a marzo
Turrialba	21,5 - 23	82	2600 - 2800	500 - 1400	Andisol/ Inceptisol	Julio a marzo
Brunca	22 - 26	85 - 100	3500	600 - 1700	Ultisol/ Andisol	Diciembre a marzo/ Agosto a febrero
Guanacaste	26 - 30	50-70	2100 - 3500	600 - 1300	Andisol/ Alfisol/ Inceptisol	Julio a febrero
Tarrazú	18 - 19	75	3400	1200 - 1900	Ultisol/ Inceptisol	Noviembre a marzo
Orosi	20	82	2500	1000 - 1400	Andisol	Setiembre a marzo
Valle Occidental	21,5	81	2250 - 2500	700 - 1600	Andisol	Octubre/ Noviembre a febrero

Fuente: (Capelli, Gamboa, & Ross, 2014; Instituto del Café de Costa Rica, s.f. a).

La separación de las regiones cafetaleras en función de la altitud y factores climáticos, tales como los niveles de precipitación, humedad relativa y temperatura es de gran importancia debido a que la variación entre estos factores determina eventualmente una serie de condiciones singulares de disponibilidad de nutrientes, agua, composición del suelo, radiación solar, régimen de vientos y definición de períodos de cosecha de grano, que influyen directamente en la calidad del grano de café (Instituto del Café de Costa Rica, s.f. a).

En la Figura 3. 2, se presenta la ubicación geográfica de las regiones cafetaleras de Costa Rica, a saber: Valle Central, Tres Ríos, Turrialba, Brunca, Guanacaste, Tarrazú, Orosi y Valle Occidental (Instituto del Café de Costa Rica, s.f. a).

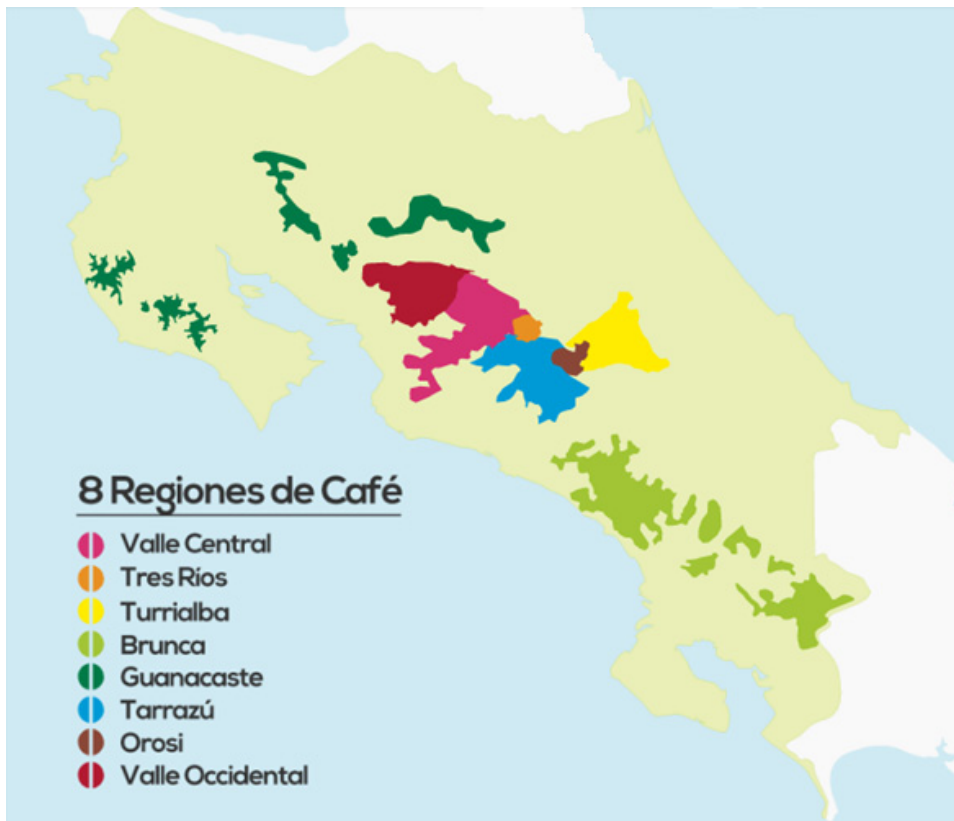


Figura 3. 2. Ubicación geográfica de las regiones cafetaleras de Costa Rica (Instituto del Café de Costa Rica, s.f. a)

3.2 Tipos de suelo para el cultivo de café

Las características del suelo, según establece el Organismo Internacional Regional de Sanidad Agropecuaria (OIRSA) (2001), son críticas para asegurar el adecuado crecimiento y desarrollo de la planta del café, debido a las variaciones que existen en cuanto a la disponibilidad de agua, aire y nutrientes. No obstante, el OIRSA enfatiza en que, aunque se debe procurar que el suelo absorba una gran cantidad de componentes inorgánicos para la adquisición de dichos nutrientes, éstos deben mantenerse en una concentración específica que no genere daño al cultivo.

Los tipos de suelo que se emplean mayoritariamente para el cultivo de café en Costa Rica, como se mostró en el Cuadro 3. 1, corresponden a los Andisoles, Inceptisoles, Ultisoles y Alfisoles (Capelli, Gamboa, & Ross, 2014; Henríquez, Cabalceta, Bertsch, & Alvarado, 2014). Sus propiedades se resumen en el Cuadro 3. 2.

Cuadro 3. 2. Propiedades de los tipos de suelo empleados para el cultivo de café en Costa Rica

Tipo de suelo	Propiedades mineralógicas	Propiedades físicas	Propiedades nutricionales	Extensión aproximada (km ²)
Andisol	Suelo de origen volcánico. Alta presencia de óxidos de Si, Al, Fe y arcillas reactivas (alofana, haloisita y caolinita).	Coloración oscura, pardo-amarilla o rojiza. Buena retención de humedad y baja densidad aparente. Textura arcillosa que afecta la disponibilidad de nutrimentos. Presencia de materia orgánica.	Fertilidad moderada, con un potencial definido en función de las características de las cenizas. Contenidos altos de Ca, Mg, K y alta fijación de P.	5874
Inceptisol	Mexcla de arcillas y minerales primarios de origen volcánico	Coloración gris o café. Capacidad de retención de	Fertilidad variada según la predominancia de	15642

Fuente: (Ahrens & Arnold, 2011; Henríquez, Cabalceta, Bertsch, & Alvarado, 2014)

Cuadro 3. 2. (Continuación) Propiedades de los tipos de suelo empleados para el cultivo de café en Costa Rica

Tipo de suelo	Propiedades mineralógicas	Propiedades físicas		Propiedades nutricionales	Extensión aproximada (km ²)
	y sedimentario	humedad variable.	muy	un mineral sobre otro. Alta capacidad de intercambio de Na.	
Ultisol	Predominancia de arcillas (caolinita) y óxidos de Fe y Al.	Suelo viejo y meteorizado. Coloración pardo-rojiza a anaranjada. Estructuras granulares estables. Poca evidencia de saturación hídrica.	y	Fertilidad baja. Bajos contenidos de Ca y K. Baja disponibilidad de P, N y alta pérdida de nitratos por lavado. Nivel bajo de pH. Porcentaje bajo de saturación de bases.	8402
Alfisol	Predominancia de arcillas (caolinita) y óxidos de Fe y Al.	Suelo viejo y meteorizado. Coloración roja a amarilla. Generalmente húmedo.	y	Fertilidad baja. Bajos contenidos de Ca y K. Porcentaje alto de saturación de bases.	3857

Fuente: (Ahrens & Arnold, 2011; Henríquez, Cabalceta, Bertsch, & Alvarado, 2014)

3.3 Características de la planta de café

El café consiste en un árbol perennifolio o arbusto caracterizado por la presencia de un solo tronco principal y ramas horizontales, las cuales se clasifican como ramas horizontales primarias, secundarias y terciarias.

Taxonómicamente, se reconoce la existencia de dos variedades de café, las cuales son *Coffea arabica* y *Coffea anaphora*, conocidas popularmente como *Arabica* y *Robusta*, respectivamente (Oestreich-Janzen, 2010).

La especie *Arabica*, generalmente cultivada en altitudes elevadas, predomina en América del Sur y el Este de África. Por otro lado, la especie *Robusta* se adapta mayoritariamente a las regiones calurosas y húmedas de África Central (Oestreich-Janzen, 2010).

Las características botánicas y fisiológicas de la especie *Coffea arabica*, la cual representa la especie predominante en Costa Rica (Instituto del Café de Costa Rica, 2017), se resumen en el Cuadro 3. 3.

Cuadro 3. 3. Características botánicas y fisiológicas de la especie *Coffea arabica*

Característica	<i>Coffea arabica</i> , s.p.
Estado cromosómico	Anfidiploide ($2n = 4 = 44$ cromosomas)
Ecología	Cultivo en bosques húmedos tropicales de altitud elevada (1200 – 1950 m.s.n.m.) Temperaturas moderadas, 15 – 24 °C Precipitaciones, 1200 – 2200 mm anuales
Altura de la planta	4 – 6 m (sin podar) 2 – 3 m (podada)
Sistema de raíces	Raíz subterránea de 0,5 – 1 m; presencia de varias raíces axilares, profundidad vertical de 1,5 – 3 m; raíces laterales paralelas al suelo, a una distancia de 1,5 – 1,8 m del tronco de la planta. El 90% del sistema de raíces se encuentra en los 30 cm superiores de las secciones laterales del cafeto.
Hojas	Elípticas; margen completo; forma acuminada; coloración verde oscuro a verde bronce. Largo, 10 – 15 cm Ancho, 4 – 6 cm
Inflorescencias	Pareadas, axilares; mejor formación en madera a partir de 1 año de edad. Presencia de alrededor de 16 – 48 flores por nodo.
Flores	Hermafroditas; con corolas blancas o rosa claro, de lóbulos superpuestos y anteras largas. Autogámicas, polinización directa o autopolinización en 1 día.

Fuente: Modificado de Oestreich-Janzen (2010)

Cuadro 3. 3. (Continuación) Características botánicas y fisiológicas de la especie *Coffea arabica*

Característica	<i>Coffea arabica, s.p.</i>
Frutos	Contiene dos semillas con surcos profundos en el lado ventral plano (“grano de café”). Longitud, 12 – 18 mm Maduración del fruto, 7 – 9 meses posterior a la floración.

Fuente: Modificado de Oestreich-Janzen (2010)

Las plantas de café desarrollan racimos de flores y frutos, los cuales se encuentran recubiertos por un tejido externo suave al tacto denominado pericarpio, generalmente de tonalidad rojo oscuro-violeta cuando se encuentra en su estado de maduración (Esquivel & Jiménez, 2012). La Figura 3. 3 representa un corte longitudinal del fruto.

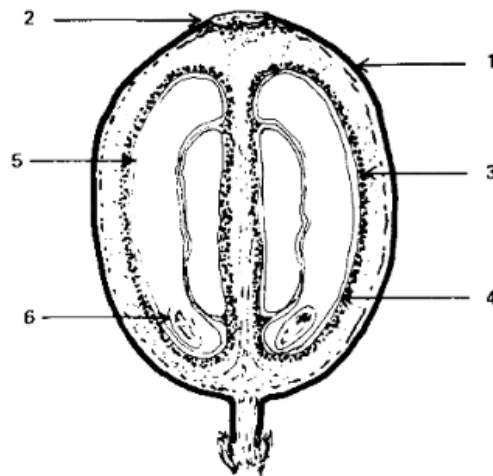


Figura 3. 3. Representación esquemática de los tejidos estructurales del fruto del café (*Coffea arabica*): 1) epicarpio; 2) disco; 3) mesocarpio (mucílago); 4) endocarpio (pergamino/cascarilla); 5) espermodermo o película plateada; 6) embrión (Bressani, 1979)

En el diagrama se observan las cuatro secciones anatómicas principales, a saber: el grano propiamente o endospermio, el casco o endocarpio, la capa de mucílago o mesocarpio (0.5-2 mm de espesor), y la pulpa (broza) o esocarpio, representada por un tejido compuesto por células esponjosas de hasta 5 mm de espesor. Adicionalmente a las capas mencionadas, el

fruto cuenta con un tejido denominado espermodermo o “película plateada”, el cual rodea al grano y se encuentra soportado por el endocarpio (Bressani, 1979).

Como consecuencia de la naturaleza viscosa del mucílago, en el proceso productivo del café a nivel industrial, resulta sencilla la separación de los componentes estructurales del fruto al ejercer presión sobre el mismo (Bressani, 1979).

Algunos de estos componentes estructurales, a nivel de composición química, según expresa Oestreich-Janzen (2010), son: cafeína, carbohidratos, ácidos clorogénicos, ácidos grasos, compuestos nitrogenados, materias volátiles y melanoidinas. La concentración de estos componentes, cabe destacar, presenta variaciones tanto en función de la variedad del café, como del método de procesamiento industrial del mismo.

3.4 Proceso de beneficiado de café

El beneficiado de café consiste en el proceso de aprovechamiento del fruto para transformarlo en café en grano, ya sea para su exportación o consumo. Ribeiro, Rodríguez, Zambrano y López (2014) mencionan que existen al menos tres rutas distintas para el procesamiento del café, a saber: el método seco o natural, el método húmedo y el método semi-seco, o bien, semi-húmedo.

El método seco o tradicional, consiste en la distribución del fruto sobre una superficie al aire libre, ya sea en el suelo, un patio o una plataforma, con objeto de permitir que el material se fermente y seque de manera natural, para posteriormente descascararlo manualmente y así recolectar el grano (Ribeiro, Rodríguez, Zambrano, & López, 2014).

El método húmedo, por el contrario, contempla la cosecha y selección de los frutos para ser ingresados a un procedimiento mecánico de despulpado, remoción del mucílago y posteriormente ser colocados en tanques de agua, tanto para su fermentación mediante hidrólisis enzimática, como para la eliminación del mucílago remanente (Ribeiro, Rodríguez, Zambrano, & López, 2014). Posterior a la fermentación, los granos de café se secan en patios o en secadoras. Este proceso, cabe destacar, corresponde al método que se

ha utilizado en Costa Rica desde finales de la década de 1830 hasta la actualidad (Instituto del Café de Costa Rica, s.f. b).

El método semi-seco, semi-húmedo, o incluso semi-lavado, como también es conocido, combina el proceso mecánico de despulpado del fruto con la distribución y fermentación al aire libre en patios de cemento, omitiendo el paso del uso de tanques de agua. Este proceso, junto con otros tipos de beneficiados alternativos como por ejemplo el Miel, el Jaguar, el de Fermentación Anaeróbica y el Soleado, enriquecen y hacen más competitivo el mercado del café costarricense (Capelli, Gamboa, & Ross, 2014).

3.5 Residuos del proceso productivo

Durante el procesamiento de café, según indican Ribeiro et al. (2014), se genera una cantidad considerable de desechos sólidos y líquidos en función del método utilizado. De estos residuos, los principales consisten en la pulpa o broza y el mucílago, debido a que se generan en mayor cantidad. Sin embargo, a éstos se adicionan los residuos de pulpa seca (cáscara), y pergamino o cascarilla procedentes del proceso de beneficiado seco, así como las aguas residuales derivadas de los procesos de despulpado, remoción del mucílago y fermentación del beneficiado húmedo.

En el Cuadro 3. 4, se presenta la composición química en base seca del grano de café para la especie *Coffea arabica* y de los residuos del proceso productivo.

Cuadro 3. 4. Composición química en base seca del grano de café y de los residuos del proceso productivo

Constituyente	<i>Coffea arabica</i>				
	Grano (%)	Cáscara (%)	Pulpa (%)	Mucílago (%)	Pergamino o cascarilla (%)
Proteína	8,5 – 12	3 – 13	9,5 – 13,5	8,9 – 14,2	6,8 – 8,6
Sacarosa	5,4 – 8,1	1,5 – 2,5	-	-	-
Monosacáridos	0,2 – 0,5	-	-	-	-

Fuente: Modificado de Ribeiro et al. (2014)

Cuadro 3. 4. (Continuación) Composición química en base seca del grano de café y de los residuos del proceso productivo

Constituyente	<i>Coffea arabica</i>				
	Grano (%)	Cáscara (%)	Pulpa (%)	Mucílago (%)	Pergamino o cascarilla (%)
Celulosa	41 – 43	35 – 51	60,5 – 65,5	8,9 – 9,1	40 – 49
Hemicelulosa	5 – 10	4 – 10	1,3 – 3,3	-	25 – 32
Pectinas	3 – 4	0,4 – 0,8	5,5 – 7,5	6,2 – 6,4	-
Grasas	15 – 18	0,5 – 3	0,6 – 4,6	0 – 0,1	0,1 – 1,3
Lignina	1 – 3	7,4 – 10,6	15,3 – 19,7	-	33 – 35
Taninos	0,4 – 0,9	3 – 7	0,6 – 0,7	-	-
Compuestos fenólicos totales	5,3 – 6,5	0,3 – 1,3	0 – 3	-	-
Cafeína	0,8 – 1,5	0,5 – 1,5	0,5 – 2,5	-	-
Cenizas	3 – 5,4	3 – 12	8,9 – 9,1	4,5 – 4,9	0,5 – 1,4

Fuente: Modificado de Ribeiro et al. (2014)

4. CARACTERÍSTICAS DE LA BIOMASA

En términos generales, la caracterización completa de biomasa involucra la clasificación del material en función de su origen, componentes estructurales, propiedades termofísicas y análisis composicional (Basu, 2013). De acuerdo con Demirbas (2010) y Basu (2013), la adecuada comprensión de las características de la biomasa resulta fundamental tanto para el diseño de sistemas de conversión como para el desarrollo de combustibles y nuevas fuentes renovables de energía. Esto debido a la influencia que las propiedades fisicoquímicas del material poseen sobre el rendimiento de los procesos de aprovechamiento termoquímico, los cuales representan el enfoque de la presente investigación.

4.1 Tipos de biomasa

La biomasa, según mencionan Demirbas (2010) y Vassilev et al. (2010), es un material altamente heterogéneo difícil de caracterizar como un todo. No obstante, es posible realizar una separación de los recursos en grupos y subgrupos de acuerdo con su distinta diversidad biológica, y similares fuentes y orígenes. Dicha clasificación, desarrollada por Vassilev et al. (2010), se detalla en el Cuadro 4. 1.

Cuadro 4. 1. Tipos de biomasa según Vassilev et al. (2010) para aprovechamiento energético en función de su diversidad biológica, fuente y origen

Grupos de biomasa	Subgrupos, variedades y especies
1. Madera y biomasa leñosa	Coníferas o caducifolias; angiospermas o gimnospermas; maderas suaves o duras; tallos, ramas, follaje, corteza, pellets, chips, briquetas, aserrín y varias especies de madera.
2. Biomasa herbácea y agrícola	Cultivos anuales o perennes, recolectados directamente del campo o procesados, tales como: hierbas y flores (alfalfa, arundo, bambú, bana, brassica, caña, cynara, miscanthus, switchgrass o pastos varilla, Timothy grass, otros); paja (cebada, frijol, lino, maíz, menta, avena, colza, arroz, centeno, ajonjolí, girasol, trigo, otros); otros residuos (frutos, cáscaras, cascos, granos, semillas, tallos, mazorcas, bagazo, forraje, pulpas, otros).

Fuente: Modificado de Vassilev et al. (2010)

Cuadro 4.1. (Continuación) Tipos de biomasa según Vassilev et al. (2010) para aprovechamiento energético en función de su diversidad biológica, fuente y origen

Grupos de biomasa	Subgrupos, variedades y especies
3. Biomasa acuática	Algas marinas o de agua dulce; macroalgas (azul, verde, azul-verde, marrón, rojo) o microalgas; algas e hierbas de lago, jacintos de agua, otros.
4. Residuos de biomasa animal y humana	Huesos, harina de huesos o carne, hojarasca de pollo, estiércol, otros.
5. Biomasa contaminada y residuos biomásicos industriales (semi-biomasa)	Residuos sólidos municipales, madera de demolición, combustibles derivados de basura, lodos de depuradora, residuos hospitalarios, lodos de pasta de papel, desperdicios de cartón, aglomerados, tableros de fibra, madera contrachapada, cajas de madera, residuos de curtiduría, otros.
6. Mezclas de biomasa	Combinaciones de las variedades anteriores.

Fuente: Modificado de Vassilev et al. (2010)

Por su parte, la clasificación realizada por Demirbas (2010), mostrada en el Cuadro 4. 2, se presenta como complemento del Cuadro 4. 1. Esto tomando en cuenta la ausencia de sistemas estandarizados de clasificación de biomasa a nivel global y la gran variabilidad en cuanto a las fuentes de los recursos biomásicos (Vassilev, et al., 2010).

Cuadro 4. 2. Tipos de biomasa según Demirbas (2010) para aprovechamiento energético en función de su diversidad biológica, fuente y origen

Grupos de biomasa	Subgrupos, variedades y especies
1. Productos forestales	Madera; árboles, arbustos y residuos de madera; aserrín, cortezas, raíces, etc.
2. Residuos renovables	Residuos agrícolas, residuos de cosecha, residuos de madera de molino, residuos de madera urbanos, residuos orgánicos urbanos, residuos sólidos municipales, residuos sólidos domésticos
3. Cultivos energéticos	Cultivos leñosos de rotación corta, cultivos leñosos herbáceos, pastos, cultivos de almidón, cultivos de azúcar, cultivos forrajeros, cultivos de semillas oleaginosas
4. Plantas acuáticas	Algas, hierba de agua, jacinto de agua, caña y juncos

Fuente: Modificado de Demirbas (2010)

Cuadro 4. 2. (Continuación) Tipos de biomasa según Demirbas (2010) para aprovechamiento energético en función de su diversidad biológica, fuente y origen

Grupos de biomasa	Subgrupos, variedades y especies
5. Cultivos alimentarios	Granos, cultivos oleaginosos
6. Cultivos de azúcar	Caña de azúcar, remolacha azucarera, melaza, sorgo
7. Vertederos	
8. Residuos orgánicos industriales	
9. Algas y musgos	
10. Quelpo y líquenes	

Fuente: Modificado de Demirbas (2010)

4.2 Composición estructural

La composición de la biomasa es compleja en comparación con otros recursos energéticos, como consecuencia de las variaciones en cuanto a la proporción de sus componentes en función de cada especie vegetal o animal y de su procedencia (Elías, 2012).

Específicamente para el caso de la biomasa de origen vegetal, destacada por Lestander (2013) como la más utilizada para efectos de aprovechamiento energético, Basu (2013) establece que la pared celular, encargada de proporcionar la resistencia estructural a la planta, se encuentra compuesta principalmente por polímeros de celulosa, hemicelulosa y lignina, componentes que varían con el tipo de planta.

En el Cuadro 4. 3, a continuación, se muestra una comparación entre valores de composición estructural para varias especies de biomasa de origen vegetal. Estos parámetros, según expresa Lestander (2013), corresponden a la fracción orgánica de la biomasa.

Cuadro 4. 3. Composición estructural para varias especies de biomasa de origen vegetal

	Contenido de celulosa (%)	Contenido de hemicelulosa (%)	Contenido de lignina (%)
Harina de maíz ¹	28,00 – 51,00	-	11,00 – 21,00
Bagazo de caña ¹	32,00 – 43,00		19,00 – 28,00
Arundo Donax ²	31,1	35,27	18,49
Cascarilla de arroz ³	34,0	27,2	14,2
Madera de abeto ³	43,0	29,4	27,6
Madera de abedul ³	40,0	25,7	15,7

Fuente: ¹ (Tanger, Field, Jahn, Defoort, & Leach, 2013); ² (Lemons e Silva, Schirmer, Nobuyuki, Araújo, & Pereira, 2015); ³ (Demirbas, 2010)

4.2.1 Celulosa

La celulosa, representada esquemáticamente en la Figura 4. 1, consiste en un polímero de cadena lineal con regiones amorfas y cristalinas, que aportan gran estabilidad al tejido vegetal debido a su configuración química. Este componente se caracteriza por un alto grado de polimerización de monómeros de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) y un elevado peso molecular (Lestander, 2013).

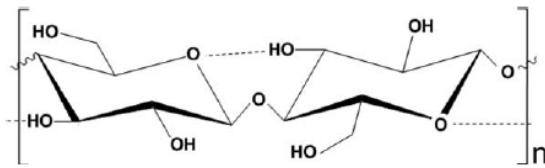


Figura 4. 1. Estructura molecular de la celulosa (Lestander, 2013)

Basu (2013) indica que, en base seca, las cantidades de celulosa en el tejido vegetal oscilan entre 33 – 90%, por lo que corresponde al componente primario de la pared celular de la biomasa, altamente insoluble.

4.2.2 Hemicelulosa

La hemicelulosa, en contraposición a la celulosa, corresponde a un polímero predominantemente amorfo que presenta una menor resistencia a la hidrólisis debido a la alta reactividad derivada de su configuración química (Demirbas, 2010; Basu, 2013). Dicho polímero, según expresa Klass (1998), se encuentra constituido por monosacáridos de

distinta naturaleza, fundamentalmente pentosas y hexosas en una estructura ramificada con un bajo grado de polimerización, como se ilustra en la Figura 4. 2, siendo representados por la fórmula $(C_5H_8O_4)_n$.

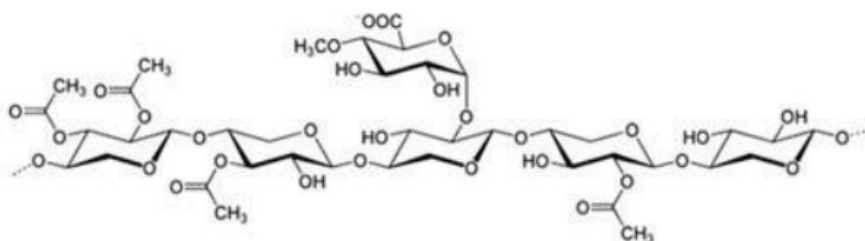


Figura 4. 2. Estructura molecular de la hemicelulosa (Foston & Ragauskas, 2012)

En base seca, la hemicelulosa constituye el 20 – 30% del peso seco del tejido vegetal, conformando una parte importante -y más soluble- de la pared celular de la biomasa (Basu, 2013).

4.2.3 Lignina

La lignina, según expresa Lestander (2013), consiste en un biopolímero aromático cuya estructura compleja altamente ramificada y reticulada de subunidades de fenilpropenilo no se encuentra bien definida; pero que se polimeriza a partir de las tres unidades estructurales presentadas en la Figura 4. 3.

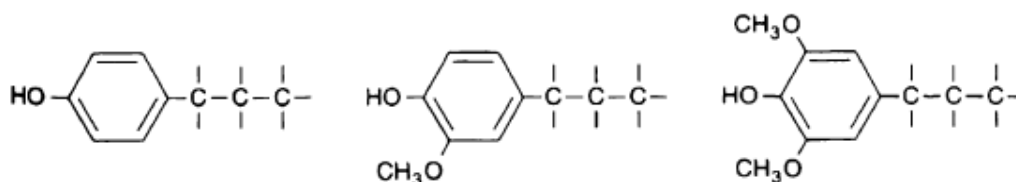


Figura 4. 3. Unidades estructurales de la lignina: 4-propilfenol, 4-propil-2-metoxifenol y 4-propil-2,5-dimetoxifenol, respectivamente (Basu, 2013)

La lignina, en conjunto con las fibras de celulosa presentes en el tejido vegetal, conforman un complejo lignocelulósico muy resistente que es un factor importante por considerar para efectos de la selección de la ruta más eficiente para su aprovechamiento termoquímico (Klass, 1998).

Lestander (2013) destaca que la lignina funciona como una “goma” o agente cementante que mantiene intacta la integridad estructural de la planta.

Los contenidos de lignina en base seca para biomásas de origen leñoso se encuentran dentro del intervalo de 18 – 25% y 25 – 35% para biomásas leñosas (Basu, 2013) y 10 – 40% para biomásas de origen herbáceo (Klass, 1998).

4.2.4 Extraíbles

Las sustancias extraíbles incluyen aquellos componentes presentes en el tejido vegetal o animal que pueden ser separados por tratamientos con disolventes y ser recuperados por evaporación, como por ejemplo proteínas, aceites, almidones y azúcares. Estos se clasifican como polares o no polares (Lestander, 2013).

4.3 Propiedades termofísicas

Dentro de las propiedades físicas de la biomasa que influyen significativamente en los procesos termoquímicos, Unz, Wen, y Beckmann (2010) destacan la permeabilidad y la densidad del material, así como el tamaño de partícula y la morfología.

El grado de permeabilidad se encuentra ligado al incremento de la generación de alquitranes como resultado del atrapamiento de los gases en los poros de la biomasa.

El estudio de la densidad, por su parte, engloba cuatro densidades características: la densidad real, que representa el peso por unidad de volumen del sólido; la densidad aparente, que considera el volumen aparente de la biomasa incluyendo los poros internos; la densidad a granel, basada en el espacio general ocupado por una cantidad o un grupo de partículas de biomasa; y la densidad de crecimiento de la biomasa, indicadora de la cantidad de biomasa disponible por unidad de área de terreno (Unz, Wen, & Beckmann, 2010).

Por su parte, en cuanto a las propiedades termodinámicas de importancia a considerar para procesos termoquímicos, se menciona la conductividad térmica -que varía con la densidad

y el porcentaje de humedad-, el calor específico, el calor o entalpía de formación, el calor de combustión o de reacción, el poder calorífico y la temperatura de ignición (Basu, 2013).

El contenido energético de la biomasa, expresado en términos del calor de combustión, se define como la cantidad de calor liberado por unidad de masa durante la combustión completa del material. Este valor, cabe destacar, corresponde a la característica más importante de un biocombustible y puede variar en función de la composición, el contenido de humedad y el contenido de cenizas del material (Lestander, 2013).

En el Cuadro 4. 4, se muestra una comparación entre valores de calor de combustión para varias especies de biomasa de origen vegetal, recopilados de distintas fuentes de la literatura.

Cuadro 4. 4. Calores de combustión para varias especies de biomasa de origen vegetal

	Calor de combustión (MJ/kg)
Harina de maíz ¹	18,00-20,00
Bagazo de caña ¹	19,00-20,00
Arundo Donax ²	19,8
Cascarilla de arroz ³	15,97-16,64
Madera de coníferas ⁴	18,8 – 19,8
Corteza de coníferas ⁴	19 - 21

Fuente: ¹ (Tanger, Field, Jahn, Defoort, & Leach, 2013); ² (Dahl & Obernberger, 2004); ³ (Gravalos, y otros, 2016); ⁴ (Krajnc, 2015)

4.4 Análisis composicional

Basu (2013) establece que, para el diseño o selección de un sistema de conversión termoquímica de biomasa, se requiere conocer información sobre la composición y contenido energético del combustible que será utilizado.

Las características químicas de la biomasa se definen a partir de su composición, mediante análisis próximo y análisis último, tomando en cuenta el contenido de cenizas, las cuales representan el componente inorgánico de la biomasa (Lestander, 2013).

4.4.1 Análisis próximo

El análisis próximo, según Tanger, et al. (2013), proporciona información sobre la composición de la biomasa en términos de parámetros tales como el contenido de humedad, materias volátiles, cenizas y carbono fijo.

La estimación del contenido de humedad según Basu (2013), es determinante para efectos de evaluación de costos de transporte y requerimientos de energía para el almacenamiento y secado de la biomasa. Este parámetro puede permanecer de dos maneras dentro de la biomasa, a saber: a) como humedad libre o externa, por encima del contenido de humedad en equilibrio, o bien, b) como humedad inherente o en equilibrio, la cual se absorbe por la pared celular. En este punto, cuando la pared celular se encuentra saturada de agua, el autor indica que se ha alcanzado el punto de saturación de la fibra, o bien, el valor de la humedad en equilibrio, que a su vez se encuentra en función de las condiciones externas de humedad relativa.

La ceniza, por su parte, constituye el componente inorgánico de la biomasa que se obtiene como residuo sólido posterior a la combustión completa del material. La determinación de este parámetro es fundamental para la selección de una biomasa específica, debido a que se encuentra ligado con los análisis del comportamiento de fusión, reblandecimiento y aglomeración del material (Unz, Wen, & Beckmann, 2010).

El análisis de las materias volátiles, definidas por como los vapores condensables y no condensables que se liberan cuando la biomasa se calienta hasta 900 °C en ausencia de aire (Jansen, 2011), junto con la determinación del carbono fijo como el residuo de carbono sólido remanente en la muestra posterior a la determinación de dichas materias volátiles, determinan la tasa de conversión y rendimiento de las reacciones involucradas en los procesos termoquímicos (Demirbas, 2010; Basu, 2013).

En el Cuadro 4. 5, se muestra una comparación entre resultados del análisis próximo para varias especies de biomasa de origen vegetal.

Cuadro 4. 5. Resultados del análisis próximo para varias especies de biomasa de origen vegetal

	Contenido de humedad BS (%)	Contenido de cenizas (%)	Contenido de materias volátiles (%)	Contenido de carbono fijo (%)
Harina de maíz ¹	11,00–33,00	4,00–10,00	72,00–85,00	15,00-20,00
Bagazo de caña ¹	16,00-50,00	1,00-13,00	74,00-88,00	12,00-20,00
Arundo Donax ²	42	3,4	80,2	16,4
Cascarilla de arroz ²	7,6	20,1	64,3	15,6
Madera de abeto ²	6,7	0,5	75,7	17,1
Corteza de abedul ²	8,4	1,9	71,9	17,8

Fuente: ¹ (Tanger, Field, Jahn, Defoort, & Leach, 2013); ² (Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010)

4.4.2 *Análisis último*

El análisis último, o de composición elemental, expresa la composición del combustible en términos de sus elementos básicos, a saber: carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S) como porcentajes en base seca, exceptuando los constituyentes inorgánicos y la humedad, de modo que los valores de hidrógeno y oxígeno suministrados en el análisis no incluyen los correspondientes al agua presente en el material (Lestander, 2013). En algunos casos, el análisis de composición química se complementa con la determinación de cloro (Cl), flúor (F) y/o bromo (Br), en función de los requerimientos del producto final a obtener.

En el Cuadro 4. 6, se muestra una comparación entre resultados del análisis último para varias especies de biomasa de origen vegetal.

Cuadro 4. 6. Resultados del análisis último para varias especies de biomasa de origen vegetal

	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
Harina de maíz ¹	40,00–51,00	4,70–6,30	34,00–50,00	-	-
Bagazo de caña ¹	38,00–55,00	5,30–6,70	33,00–50,00	-	-
Arundo Donax ²	48,7	6,1	44,5	0,6	0,13

Fuente: ¹ (Tanger, Field, Jahn, Defoort, & Leach, 2013); ² (Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010)

Cuadro 4. 6. (Continuación) Resultados del análisis último para varias especies de biomasa de origen vegetal

	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
Cascarilla de arroz ²	50,1	5,7	43	1	0,16
Madera de abeto ²	52,3	6,1	41,2	0,3	0,10
Corteza de abedul ²	57,0	6,7	35,7	0,5	0,10

De manera adicional al análisis de composición elemental, Demirbas (2010) y Lestander (2013) establecen la necesidad de llevar a cabo un estudio detallado de composición química de cenizas, el cual difiere del procedimiento realizado en el análisis próximo, el cual contempla solamente la fracción global de cenizas de la biomasa, expresado como un porcentaje. El análisis químico de cenizas permite comprender la relación entre los metales presentes en la biomasa y los problemas operacionales derivados de los mismos durante el proceso de conversión energética, dentro de los que se incluyen la deposición, corrosión y emisiones particuladas.

En el Cuadro 4. 7 se muestra una comparación entre resultados del análisis composicional de cenizas para varias especies de biomasa de origen vegetal.

Cuadro 4. 7. Análisis composicional de cenizas para varias especies de biomasa de origen vegetal

	Harina de maíz ¹	Bagazo de caña ¹	Arundo Donax ²	Cascarilla de arroz ²
Al	0,80–5,00	0,20–2,00	0,86	0,55
Ca	5,00–15,00	2,00–19,00	2,98	2,46
Cl	0,30–1,90	0,030	0,20	0,58
Fe	0,40–2,50	2,00–16,00	0,92	0,50
K	15,00–21,00	0,15–20,00	32,16	12,59
Mg	1,90–10,00	1,90–12,00	3,29	2,71
Na	0,20–1,50	0,40–1,60	0,53	1,79

Fuente: ¹ (Tanger, Field, Jahn, Defoort, & Leach, 2013); ² (Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010)

Cuadro 4. 7. (Continuación) Análisis composicional de cenizas para varias especies de biomasa de origen vegetal

	Harina de maíz ¹	Bagazo de caña ¹	Arundo Donax ²	Cascarilla de arroz ²
P	1,90–9,00	0,90–3,20	6,60	0,98
Si	50,00–69,00	46,00–58,00	47,38	77,20
Al	0,80–5,00	0,20–2,00	0,86	0,55
Ca	5,00–15,00	2,00–19,00	2,98	2,46
Cl	0,30–1,90	0,030	0,20	0,58
Fe	0,40–2,50	2,00–16,00	0,92	0,50
K	15,00–21,00	0,15–20,00	32,16	12,59
Mg	1,90–10,00	1,90–12,00	3,29	2,71
Na	0,20–1,50	0,40–1,60	0,53	1,79
P	1,90–9,00	0,90–3,20	6,60	0,98
Si	50,00–69,00	46,00–58,00	47,38	77,20
Ti	0,20–0,30	2,60–3,80	0,11	0,04
Cu	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-
Mn	-	-	-	0,28
B	-	-	-	-
Sn	-	-	-	-

Fuente: ¹ (Tanger, Field, Jahn, Defoort, & Leach, 2013); ² (Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010)

5. PROCESOS DE CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA DE BIOMASA

La conversión de biomasa en energía, como se mencionó en el Capítulo 2, puede lograrse a través de dos rutas principales, que consisten en los procesos de conversión bioquímica y termoquímica (Roesch, 2011).

El proceso de conversión bioquímica involucra procesos de fermentación y digestión para la obtención de biocombustibles tales como el etanol y el gas metano respectivamente. Por su parte, la conversión termoquímica, engloba a todos aquellos métodos que requieran de la descomposición termoquímica de biomasa para la obtención de energía a partir del gas de síntesis (“syngas”) generado en el proceso, vectores energéticos o productos químicos. Dentro de estos métodos, se definen tres principales categorías, a saber: combustión, pirólisis, y gasificación (Demirbas, 2010; Basu, 2013), cuyas características se resumen en el esquema de la Figura 5. 1.

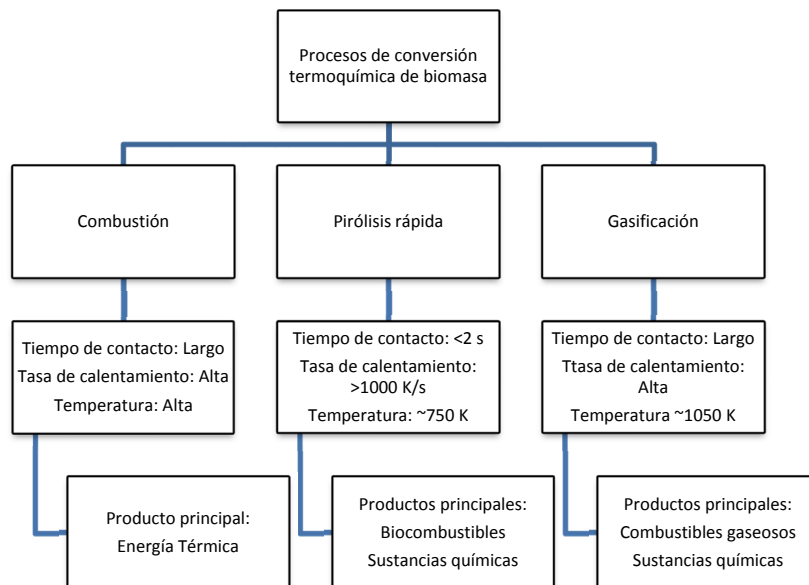


Figura 5. 1. Procesos de conversión termoquímica de biomasa con sus productos principales [Modificado de Demirbas (2010)]

En general, según expresa Demirbas (2010), el propósito más inmediato y conciso para llevar a cabo la conversión de biomasa hacia un producto de mayor valor agregado, se resume a la necesidad de transformar un material carbonáceo difícil de manejar, voluminoso y con baja densidad energética, en un combustible con características fisicoquímicas específicas que le permitan ser almacenado de manera económica y fácilmente transportable por medio de tuberías.

A continuación, se presenta una descripción de cada uno de estos procesos.

5.1 Combustión

La combustión, según la define Demirbas (2010), consiste en la oxidación de la materia prima para la producción de energía térmica a elevadas temperaturas sin generar productos gaseosos, líquidos o sólidos de valor comercial.

El proceso involucra una reacción exotérmica entre el oxígeno y los hidrocarburos presentes en la biomasa, promoviendo la oxidación de ésta en dos compuestos estables principales, los cuales son el agua (H₂O) y el dióxido de carbono (CO₂).

Este último se forma mediante dos rutas: a) la reducción de CO₂ con C sin reaccionar, de acuerdo con la ecuación 5.1:



y b) la degradación de fragmentos de grupo carbonilo (C=O) en las moléculas del material a temperaturas de 300 – 400 K. El proceso inicia cuando se calienta el combustible en presencia de oxígeno o aire. En este punto, producto de las altas temperaturas del sistema, los elementos más reactivos, a saber, el carbono (C), hidrógeno (H) y azufre (S) reaccionan con el contenido de oxígeno del aire para formar CO₂, H₂O y SO₂. El calor liberado en el proceso, de acuerdo con Basu (2013), representa más del 90% de la energía generada a partir de la biomasa, lo que corresponde a la mayor fuente de consumo energético actual.

5.2 Pirólisis

El método de pirólisis, de acuerdo con Nogués (2010) es un proceso que comprende la descomposición de la materia orgánica como consecuencia del aporte de energía en forma de calor en una atmósfera inerte o en el vacío, es decir, en ausencia total o con una cantidad significativamente menor del oxígeno necesario para la combustión completa. A partir de lo anterior, se producen residuos carbonosos, gases condensables y productos gaseosos con el fin de utilizarlos en generación termoeléctrica o bien, para desarrollar materiales de mayor valor agregado, por lo que Demirbas (2010), la destaca como la ruta termoquímica básica para la conversión de biomasa en materiales combustibles útiles,

De acuerdo con Zhang (2016), este proceso termoquímico ocurre generalmente a temperaturas en del rango de 300 – 900 °C, diferenciándose entre pirólisis flash, rápida, intermedia o lenta, de acuerdo con las condiciones de operación del sistema. Los rangos de temperatura, tasas de calentamiento y tiempos de residencia para cada tipo de pirólisis, se ilustran en la Figura 5. 2.

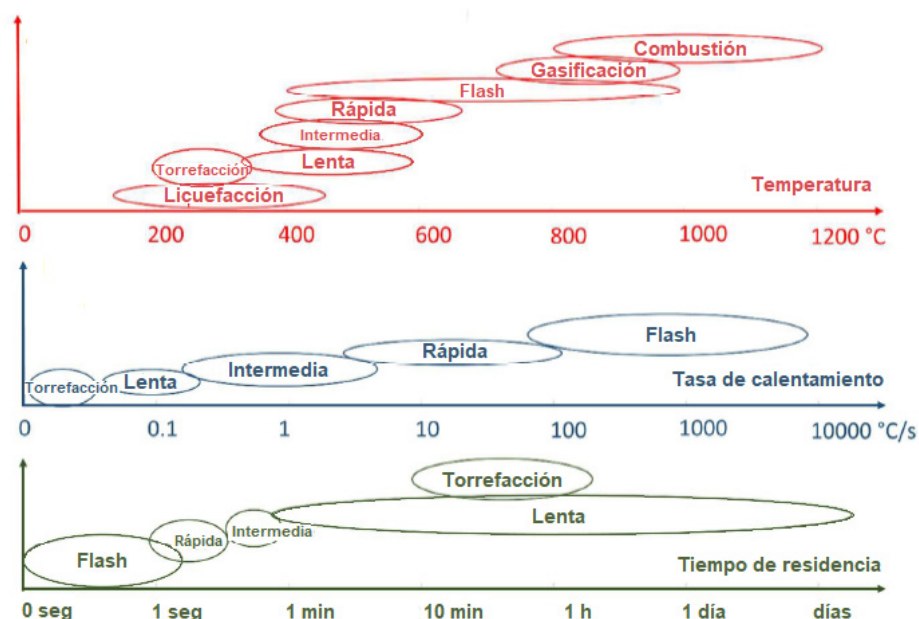


Figura 5. 2. Rangos de condiciones de operación de las principales tecnologías de procesamiento termoquímico para biomasa lignocelulósica (Zhang, 2016)

A diferencia del proceso de gasificación, la pirólisis se encuentra optimizada para la producción de líquidos combustibles o aceites de pirólisis, los cuales pueden ser utilizados de manera directa o refinados posteriormente para la generación de productos de mayor calidad, tales como combustibles para motores, productos químicos, adhesivos y otros materiales (Demirbas, 2010).

5.3 Gasificación

La gasificación busca transformar combustibles fósiles o no fósiles en gases y productos químicos útiles. Durante el proceso termoquímico se da la transformación de la materia carbonatada en un gas combustible con poder calorífico mediante una serie de reacciones que ocurren favorecidas por altas temperaturas en presencia de un agente gasificante como el aire, oxígeno o vapor de agua. El gas resultante del proceso permite aprovechar dicha biomasa en turbinas de gas, ciclos combinados o motores alternativos de combustión interna (Nogués, 2010).

La mayor ventaja del proceso de gasificación, en comparación con los demás métodos, consiste en la posibilidad de convertir los residuos o combustibles de bajo precio tales como la biomasa, carbón y coque de petróleo, en productos químicos de mayor valor agregado, a un relativo bajo costo y generando menores cargas contaminantes al ambiente (Basu, 2013).

En el Capítulo 6, a continuación, se profundiza en los fundamentos químicos y los requerimientos en términos de características fisicoquímicas de la materia prima a usar para este método en específico, dado que comprende al método de interés particular para el presente proyecto.

6. FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA GASIFICACIÓN

La práctica de la gasificación, cuyo principal propósito consiste en la conversión de materiales biomásicos enteramente a combustibles en fase gaseosa, de acuerdo con Neathery (2010), involucra tanta ciencia como arte.

Una de las grandes ventajas de este método en particular, según menciona Demirbas (2010), es la posibilidad de procesar materias primas muy variadas y heterogéneas, lo cual implica que haya una gran abundancia de fuentes potenciales de biomasa para este propósito.

En el presente capítulo, se presentan en detalle los fundamentos del método termoquímico de gasificación, específicamente las etapas del proceso, las reacciones involucradas, las configuraciones de reactores disponibles junto con un resumen de sus respectivas ventajas y desventajas, y finalmente, se enfatiza en la influencia de las propiedades y la composición de la materia prima inicial sobre el rendimiento del proceso de gasificación, lo cual es crítico para el máximo aprovechamiento del material y corresponde al objetivo primordial de esta investigación.

6.1 Etapas del proceso

Las etapas del proceso de gasificación, según establecen Neathery (2010) y Basu (2013), consisten en: a) secado, b) pirólisis o descomposición térmica, c) combustión parcial de gases, vapores y carbón, y d) reducción o gasificación de productos de descomposición, las cuales pueden ocurrir tanto a escala macroscópica, como microscópica.

Para efectos de simplificación, Neathery (2010) considera a la biomasa como un “*pseudo-compuesto*” representado por la fórmula: $CH_WO_XN_Y S_Z$, donde los subíndices W, X, Y y Z, representan las fracciones relativas de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre, en función del carbono, respectivamente.

6.1.1 Secado

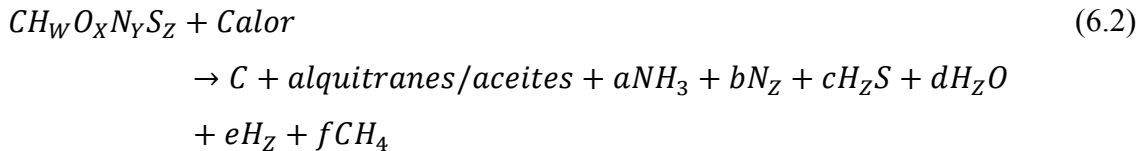
El proceso de secado, descrito en la Ecuación 6.1, ocurre en un rango de temperaturas de 100 – 200 °C, donde la transferencia de calor hacia las partículas de la biomasa favorece la evaporación tanto de la humedad superficial como inherente (Neathery, 2010).



Según establece Basu (2013), cada kg de humedad en la biomasa requiere un mínimo de 2260 kJ para vaporizar el agua. Lo anterior, de acuerdo con Neathery (2010), depende a su vez de la configuración del sistema de gasificación utilizado y presenta un impacto importante en las demás etapas del proceso. Es por ello que, ambos autores recomiendan el uso de biomásas con un porcentaje de humedad menor al 25%.

6.1.2 Pirólisis o descomposición térmica

La etapa de pirólisis o descomposición térmica, según Neathery (2010), ocurre cuando la temperatura del sistema alcanza un rango de 200 – 700 °C, de acuerdo con la Ecuación 6.2, en ausencia de aire u oxígeno:



Durante este proceso según indica Basu (2013), ocurren mecanismos físicos y químicos complejos, donde los compuestos grandes de la biomasa se desintegran a nivel molecular y eventualmente son evaporados junto con otros componentes volátiles.

Las reacciones que ocurren en esta etapa son de carácter endotérmico, por lo que generan una reducción de temperaturas en la zona del reactor. Como consecuencia de esto, la energía requerida para que sea llevada a cabo se debe obtener ya sea mediante una fuente externa de calentamiento, o bien, de la misma combustión parcial que ocurre en la siguiente etapa (Mahinpey & Gomez, 2016).

6.1.3 Combustión parcial de gases, vapores y carbón

Basu (2013) establece que la etapa de combustión, también conocida como etapa de oxidación, corresponde a la sección más importante del proceso de gasificación, dado que la energía requerida para todas aquellas reacciones endotérmicas que ocurren en el sistema, es generada en esta zona del reactor.

Para efectos de favorecer el proceso, Demirbas (2010) y Neathery (2010) indican que se introduce aire u oxígeno al gasificador, con objeto de crear una zona de combustión o de “pirólisis de flama”, donde la temperatura aumenta hasta los 1800 °C, en función de la cantidad de agente oxidante.

Este último, genera reacciones heterogéneas con los productos combustibles, resultando en la formación de CO₂ y H₂O. Asimismo, reacciona con otros componentes volátiles liberados, tales como NH₃ y H₂S, derivando en la formación de N₂ y SO₂.

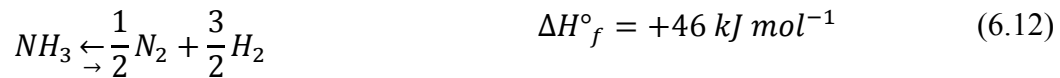
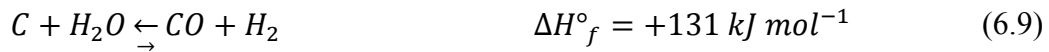
Estas reacciones, se presentan en las Ecuaciones 6.3 – 6.7 (Neathery, 2010):



6.1.4 Reducción o gasificación de productos de descomposición

La reducción consiste en la última etapa del proceso de gasificación, donde el carbón, los alquitranes y los hidrocarburos presentes son gasificados con CO₂ y vapor para producir gas de síntesis (“syngas”), que se encuentra compuesto principalmente de CO, H₂ y CH₄. En este punto, según Mahinpey y Gomez (2016) las reacciones que ocurren, en su mayoría, son de carácter endotérmico, de modo que utilizan la energía generada a partir de las reacciones de la etapa de combustión. Es por ello que, al igual que en la etapa de pirólisis, el sistema experimenta una reducción de temperaturas, con variaciones dentro del rango de 800 – 1100 °C (Neathery, 2010).

Las reacciones que ocurren en esta etapa, se presentan en las Ecuaciones 6.8 – 6.13 (Neathery, 2010):



Cabe destacar que, adicionalmente al aumento en la concentración de H₂ y CO en el sistema, por lo general se observa la formación de hidrógeno adicional mediante la reacción de reformado con vapor (WGSR, por sus siglas en inglés: “Water-Gas Shift Reaction”), y representada en la Ecuación 6.10. Esto en función de la temperatura dentro del reactor, ya

que esta reacción en específico, al ser reversible y exotérmica, es termodinámicamente menos favorable a temperaturas elevadas (Neathery, 2010).

El mismo autor indica que, en caso de llevarse a cabo la gasificación completa, el carbón original se transforma en monóxido de carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂). Los residuos sólidos remanentes, corresponden a cenizas y materia mineral sin quemar.

6.2 Tipos de reactores

De acuerdo con Neathery (2010) y Olofsson, Nordin y Söderlind (2005), el diseño de un reactor para gasificación, o bien, gasificador, puede ser categorizado en tres tipos, a saber: de corriente o lecho ascendente, de corriente o lecho descendente, o de lecho fluidizado. La selección de un tipo sobre otro se encuentra en función de las características de la materia prima o la biomasa a alimentar, el producto final deseado y la cantidad de gas que se requiera producir.

Con base en lo anterior, según Mahinpey y Gomez (2016), se define la secuencia de reacciones, los agentes gasificantes y la configuración de la corriente.

A continuación, se presenta una breve descripción de cada sistema, junto con un cuadro comparativo que muestra las ventajas y desventajas para cada configuración de reactor, de acuerdo con Olofsson et al. (2005).

6.2.1 Gasificador de lecho ascendente

En la Figura 6. 1, se muestra un diagrama esquemático de la configuración de un gasificador de lecho ascendente. Como se observa en el diagrama, este gasificador se caracteriza por tener el ingreso de aire en la sección inferior del reactor, en la zona de combustión, lo que favorece el flujo de gas hacia arriba a través de los espacios del material combustible. No obstante, según expresa Neathery (2010), dado que el gas producido sale del reactor por la zona de ingreso de la alimentación, presenta altos niveles de contaminación con productos de pirólisis de la biomasa y vapor de agua.

La secuencia de reacciones por las que atraviesa la alimentación, comienza con el secado del material gracias a los gases procedentes de la etapa de pirólisis. Conforme el contenido de humedad de la biomasa disminuye, la fracción sólida del combustible desciende a la zona de reducción, donde se efectúan las reacciones correspondientes gracias a los gases que se elevan desde la zona de combustión, por donde se encuentra el ingreso del agente gasificante, ya sea aire u oxígeno. Las cenizas remanentes, se depositan en el fondo del reactor Basu (2013).

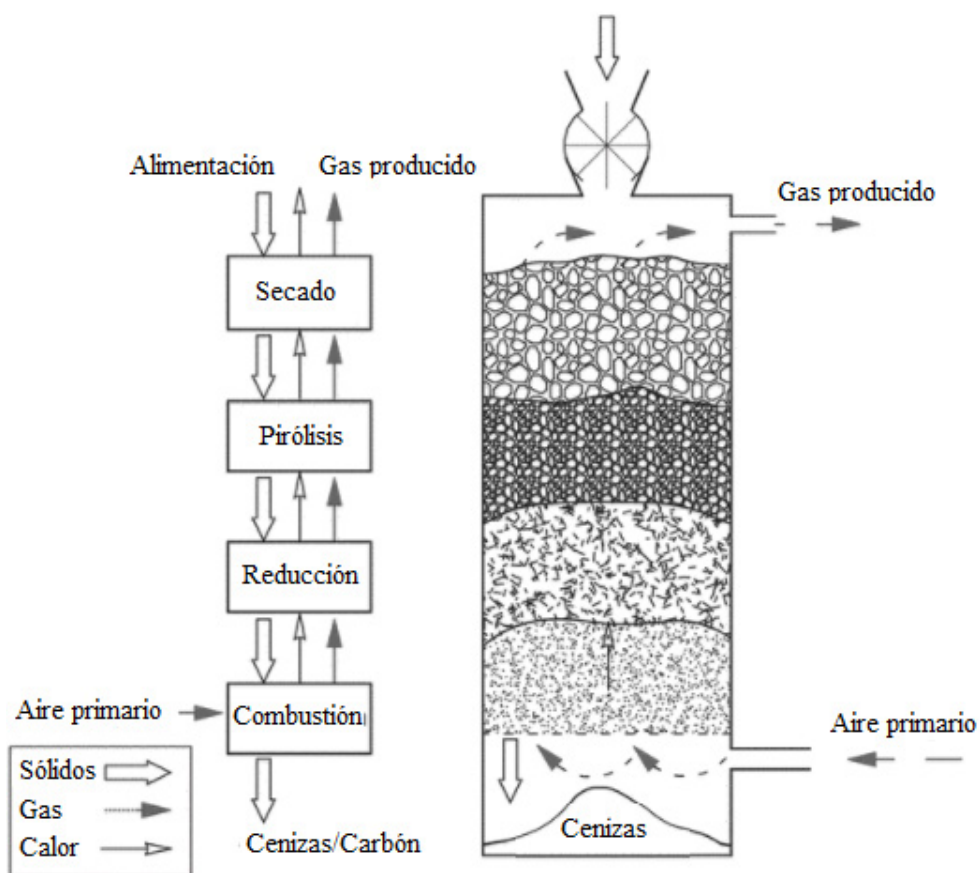


Figura 6. 1. Configuración de gasificador de lecho ascendente (Neathery, 2010)

Esta configuración, de acuerdo con Neathery (2010), se utiliza generalmente en aplicaciones de calentamiento directo, donde exista la posibilidad de reducir la cantidad de alquitranes en hornos con altos tiempos de residencia.

6.2.2 Gasificador de lecho descendente

En la Figura 6. 2, se ilustra la configuración de un gasificador de lecho descendente. En contraposición al sistema de lecho ascendente, el ingreso de aire de este tipo de reactor se encuentra en la sección intermedia del sistema, directamente en la zona de combustión. El gas producido, por su parte, abandona el gasificador por la zona inferior, junto con las cenizas y los residuos de carbón (Neathery, 2010).

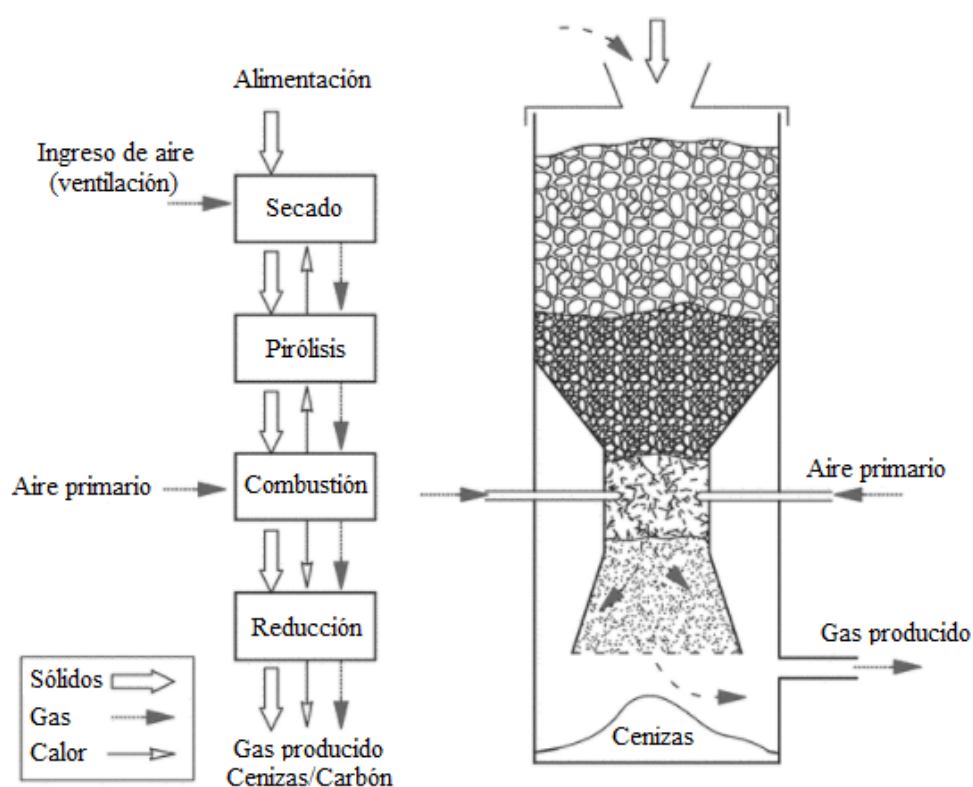


Figura 6. 2. Configuración de gasificador de lecho descendente (Neathery, 2010)

Para esta configuración en particular, la alimentación de biomasa ingresa por la parte superior del reactor y desciende secuencialmente por gravedad a través de las zonas de secado, pirólisis, combustión y reducción. Dado que el contenido de humedad representa un parámetro crítico para la operación de este gasificador, se requiere el ingreso de aire al inicio del sistema, con objeto de acelerar el proceso de secado del combustible previo a que el material descienda a la zona de pirólisis. En este punto, se liberan las materias volátiles,

y el gas desciende junto con los residuos sólidos hacia la zona de combustión, donde se da la oxidación de los productos de pirólisis gracias a la inyección de aire y el incremento en cuanto a la disponibilidad de oxígeno. Posterior a este proceso, los gases resultantes y el carbón descienden hacia la zona de reducción, donde este último, en ausencia de oxígeno, transforma el CO_2 y el agua en H_2 y CO , que comprenden los principales constituyentes del “syngas”. Las cenizas y residuos de carbono remanentes se depositan igualmente en el fondo del reactor Basu (2013).

Esta configuración, de acuerdo con Neathery (2010), se utiliza ampliamente para la generación de energía térmica a pequeña escala.

6.2.3 Gasificador de lecho fluidizado

En la Figura 6. 3, se ilustra la configuración de un gasificador de lecho fluidizado.

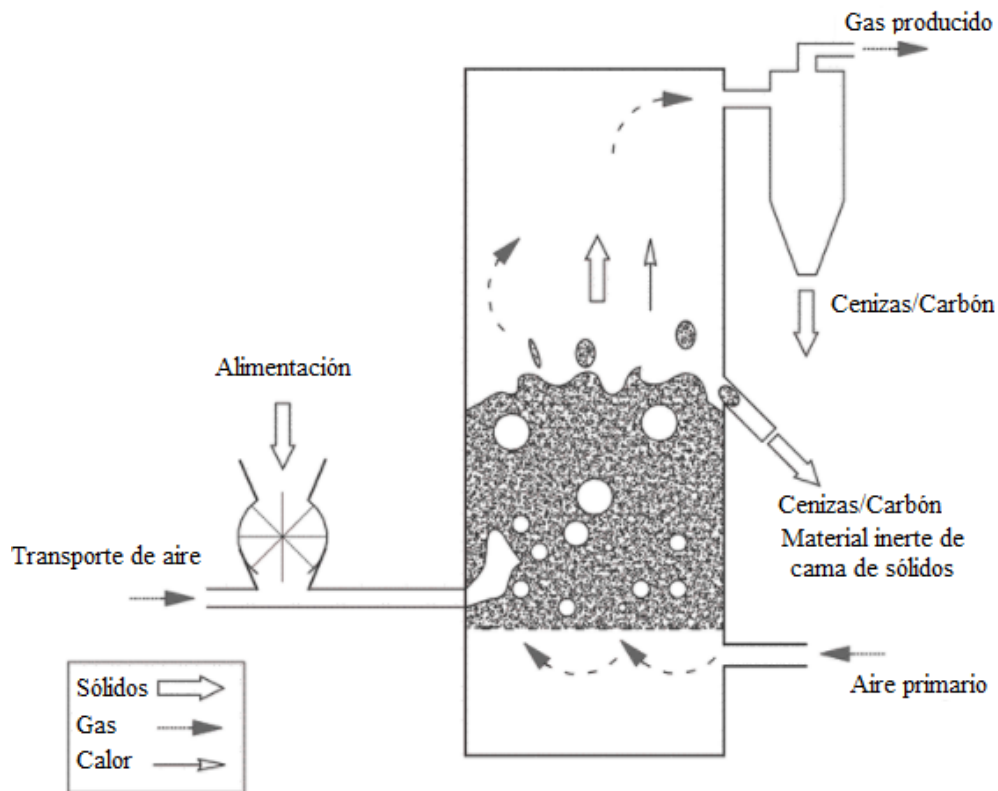


Figura 6. 3. Configuración de gasificador de lecho fluidizado (Neathery, 2010)

Este sistema, según Neathery (2010), contempla el uso de un medio inerte, tal como la arena, con objeto de mezclar el combustible sólido con la fase gaseosa. El aire se inyecta por la sección inferior del reactor a través de un mecanismo distribuidor de placas perforadas, lo que favorece que el material de la cama de sólidos se encuentre en un estado similar al de un fluido.

En esta configuración, el aire de entrada se encuentra en contacto con una fase densa formada por los gases de pirólisis y combustión, conforme el gas se va transformando en el producto final, gracias al régimen turbulento del lecho fluidizado que favorece altas tasas de transferencia de masa.

Esto, de acuerdo con Mahinpey y Gomez (2016), genera una mayor distribución de material y promueve que la temperatura dentro del reactor sea constante, gracias a lo cual, se asegura un proceso en estado isotérmico. El gas producido, previamente a salir del reactor, debe pasar por un sistema de ciclones para separarlo de las partículas sólidas residuales (Neathery, 2010; Basu, 2013).

6.2.4 Ventajas y desventajas de distintas configuraciones de reactores

En el Cuadro 6. 1, se presenta un resumen de las ventajas y desventajas para cada configuración de reactor, de acuerdo con Olofsson et al. (2005).

Cuadro 6. 1. Resumen de ventajas y desventajas para cada configuración de reactor

Configuración	Ventajas	Desventajas
Lecho ascendente	<ul style="list-style-type: none"> - Características de la biomasa tales como el contenido de humedad, la forma y el tamaño, son menos críticos que para un gasificador de lecho descendente. - El diseño es simple y favorece la generación de un gas con alto poder calorífico. 	<ul style="list-style-type: none"> - La calidad del gas es generalmente baja. - Alta posibilidad de bloqueo de las rejillas del reactor, debido a la fusión de cenizas.

Fuente: (Olofsson, Nordin, & Söderlind, 2005)

Cuadro 6.1 (Continuación) Resumen de ventajas y desventajas para cada configuración de reactor

Configuración	Ventajas	Desventajas
Lecho descendente	<ul style="list-style-type: none"> - El gas producido es de buena calidad y presenta bajos niveles de alquitranes. - Alrededor del 99% de los alquitranes son consumidos internamente por el proceso, minimizando las emisiones. 	<ul style="list-style-type: none"> - Poder calorífico bajo. - Características de forma, tamaño y contenido bajo de humedad son críticas para su funcionamiento.
Lecho fluidizado	<ul style="list-style-type: none"> - Altas tasas de rendimiento, incluso mayores que para los reactores de lecho fijo. - Alta transferencia de calor y largos tiempos de residencia, que favorecen el contacto entre partículas. - Altas tasas de conversión y rendimiento de carbono. 	<ul style="list-style-type: none"> - Gas de síntesis presenta alta cantidad de partículas sólidas en suspensión.

Fuente: (Olofsson, Nordin, & Söderlind, 2005)

6.3 Efectos de la composición de la biomasa en el rendimiento del proceso de gasificación

La eficiencia del proceso de gasificación -que corresponde al método de interés para este estudio-, así como de cualquiera de las metodologías de conversión termoquímica descritas previamente, se encuentra muy relacionada con el uso de biomasa adecuada como materias primas.

Es por ello por lo que, de acuerdo con Tanger et. al (2013), el análisis de composición química de la biomasa es fundamental para evaluar el desempeño del proceso.

En el Cuadro 6. 2, se presenta un resumen de las propiedades de la biomasa y su influencia sobre el rendimiento del proceso de gasificación.

Cuadro 6. 2. Influencia de las propiedades de la biomasa en el rendimiento del proceso de gasificación

Propiedad	Efecto sobre el proceso
Contenido de humedad	<ul style="list-style-type: none"> - Distribución y calidad del producto final - Afecta velocidades de transferencia de calor y capacidad térmica - Dimensionamiento de equipo para sistemas de secado y reducción de tamaño
Contenido de cenizas	<ul style="list-style-type: none"> - Formación de escorias y depósitos de materia mineral sobre las paredes del reactor - Reducción de la eficiencia de transferencia de calor - Problemas de corrosión - Ceniza actúa como disipador de calor y reduce eficiencia térmica
Contenido de materias volátiles	<ul style="list-style-type: none"> - Influye en el rendimiento y composición de los productos sólidos, líquidos y gaseosos generados durante la pirólisis y la gasificación - Generación de alquitranes
Contenido de carbono fijo	<ul style="list-style-type: none"> - La presencia de bajos contenidos de carbono fijo en el material indica que una mayor fracción del combustible se volatiliza como gas de síntesis - Contenidos altos de carbono fijo implican períodos largos de combustión
Poder calorífico	<ul style="list-style-type: none"> - Crítico para selección de biomasa como combustible para gasificación - Valores recomendados entre: 18,8 – 20,0 MJ/kg (Lestander, 2013)
Composición elemental (C, H, O, N, S)	<ul style="list-style-type: none"> - Información clave para predecir la composición de los productos de gasificación y el cálculo de la conversión de carbono

Fuentes: (Yao, y otros, 2005); (Demirbas, 2010); (Pasangulapati, y otros, 2012); (Basu, 2013); (Lestander, 2013); (Tanger, Field, Jahn, Defoort, & Leach, 2013); (IEA, s.f.)

Cuadro 6. 2. (Continuación) Influencia de las propiedades de la biomasa en el rendimiento del proceso de gasificación

Propiedad	Efecto sobre el proceso
	<ul style="list-style-type: none"> - Contenidos altos de N y S generan problemas de operación y contaminación de catalizadores - Emisiones gaseosas de óxidos nitrosos (NO_x), compuestos derivados de azufre (SO_x, H₂S, COS) - Valores altos de N, O y H/C, reducen el poder calorífico de la biomasa - Generación de gas incrementa en función del aumento de la relación C/N
Contenido de celulosa	<ul style="list-style-type: none"> - Contribuye a la generación de alquitranes
Contenido de hemicelulosa	<ul style="list-style-type: none"> - Debido a su naturaleza amorfa, presenta baja estabilidad térmica y tendencia a generar mayor cantidad de gases
Contenido de lignina	<ul style="list-style-type: none"> - Dificultad de descomposición debido a su estructura ramificada compleja - Incremento del contenido de lignina está ligado a la generación de alquitranes y a la reducción de las tasas de reacción del sistema
Materia inorgánica (contenido mineral)	<ul style="list-style-type: none"> - Deposición de silicatos y sulfatos alcalinos en las paredes del equipo - Generación de escorias y ensuciamiento dentro del reactor - Problemáticos: Na, K, Mg, Ca, Cl, S y Si - Presencia de cenizas alcalinas en el gas de síntesis generado - Problemas de deposición, corrosión y erosión - Cationes alcalinos y alcalinotérreos en las cenizas actúan como catalizadores y mejoran la velocidad de reacción - Algunos metales presentan efectos tóxicos o inhibitorios sobre las reacciones químicas

Fuentes: (Yao, y otros, 2005); (Demirbas, 2010); (Pasangulapati, y otros, 2012); (Basu, 2013); (Lestander, 2013); (Tanger, Field, Jahn, Defoort, & Leach, 2013); (IEA, s.f.)

7. METODOLOGÍAS ANALÍTICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA

La capacidad de realizar una caracterización completa y confiable del material, enfocada a la determinación de propiedades específicas en función del proceso termoquímico seleccionado, resulta fundamental para optimizar los beneficios de la biomasa como materia prima para la generación de energía. Como mencionan Vassilev et al. (2010) y Foston y Ragauskas (2012), el carácter suave, hidrofílico, heterogéneo, multicomponente, polimérico y poco conductor de la biomasa dificulta la correcta aplicación de muchas de las técnicas comunes de caracterización de materiales, ocasionando una gran variabilidad respecto a los resultados analíticos.

Para el caso específico del proceso termoquímico de gasificación, Demirbas (2010) y Basu (2013) definen tres categorías principales de análisis para combustibles biomásicos. Estas categorías, junto con sus respectivos parámetros de análisis, se presentan en el Cuadro 7. 1.

Cuadro 7. 1. Categorías y parámetros de análisis para combustibles biomásicos

Categoría de análisis	Parámetros de análisis
Propiedades macroscópicas	<u>Análisis Próximo:</u> <ul style="list-style-type: none"> - Contenido de humedad inicial - Contenido de cenizas - Contenido de carbono fijo - Contenido de materias volátiles <u>Propiedades termofísicas:</u> <ul style="list-style-type: none"> - Calor de combustión - Termogravimetría
Composición y propiedades estructurales	<u>Análisis último:</u> <ul style="list-style-type: none"> - Carbono, Hidrógeno, Oxígeno, Nitrógeno, Azufre <u>Composición estructural:</u> <ul style="list-style-type: none"> - Contenido de celulosa - Contenido de hemicelulosa - Contenido de lignina

Fuente: (Demirbas, 2010; Basu, 2013)

Cuadro 7. 1. (Continuación) Categorías y parámetros de análisis para combustibles biomásicos

Categoría de análisis	Parámetros de análisis
Propiedades microscópicas	<u>Materia inorgánica:</u> <ul style="list-style-type: none"> - Óxidos de P, Ca, Mg, K, Fe, Cu, Zn, Mn, B, Al, Ca, Sn, Na, Sb, As, Bi, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Pb, Se, Si, Ti - Factores de emisión de metales pesados

Fuente: (Demirbas, 2010; Basu, 2013)

El análisis de la biomasa comienza con un representativo muestreo, secado y reducción del tamaño de muestra a partir de una representativa de mayor tamaño. De acuerdo con los procedimientos estandarizados del Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL; por sus siglas en inglés: National Renewable Energy Laboratory) de los Estados Unidos, el método de secado al aire constituye el más adecuado para la preparación de grandes cantidades de muestras recogidas en el campo en una forma apropiada, como procedimiento de preparación previa para el análisis composicional.

De acuerdo con Hames, Ruiz, Scarlata, Sluiter, Sluiter y Templeton (2008), el material debe ser extendido sobre una superficie adecuada y se deja secar al aire antes de cualquier otra operación. Se recomienda no acumular el material a una profundidad mayor a 15 cm, con el cuidado de girar el material al menos una vez al día para asegurar un secado uniforme e inhibir el crecimiento microbiano en las muestras.

De forma alternativa al secado al aire, las muestras de biomasa pueden ser secadas en un horno de convección a temperaturas no superiores a 45 °C. Este método alternativo puede ser utilizado para aquellas muestras de biomasa muy húmedas que puedan presentar riesgo de crecimiento microbiano durante el secado o sean inestables durante la exposición prolongada a condiciones ambientales (Hames, y otros, 2008).

Posterior a la reducción de tamaño de muestra y secado del material, se efectúan los análisis de propiedades en el siguiente orden (Basu, 2013):

1. **Análisis último:** Para el análisis último se cuenta con las siguientes normas: ASTM E-777 (carbono, hidrógeno) y ASTM E-775 (azufre). Adicionalmente, se tiene la norma ASTM D-5373-08 para determinación de porcentajes de carbono, hidrógeno y azufre en el carbón residual. El oxígeno se determina por diferencia.
2. **Análisis próximo:** Para combustibles derivados de la madera, se tiene la norma ASTM E-870-06. En función de cada análisis por separado, se citan las siguientes:
 - a. *Contenido de humedad:* ASTM E-871.
 - b. *Contenido de cenizas:* ASTM D-1102 para combustibles derivados de la madera, ASTM E-1775 para biomasa.
 - c. *Contenido de material volátil:* ASTM E-872.
 - d. *Contenido de carbono fijo:* Determinado por diferencia.
3. **Extraíbles:** Las sustancias extraíbles afectan directamente en los análisis de composición bioquímica, de modo que, deben ser removidos previo a los análisis posteriores (Rowell, 2005). Las normas disponibles para este efecto son ASTM D 1105-96 y ASTM D 1108-84.
4. **Holocelulosa:** Para determinación de holocelulosa por hidrólisis ácida, se tiene la norma ASTM E-1721.
5. **Hemicelulosa:** La muestra de holocelulosa obtenida mediante la norma ASTM E-1721 se trata con hidróxido de sodio y ácido acético para obtener celulosa como un residuo sólido y hemicelulosa como el filtrado.
6. **Lignina:** La norma ASTM D-1166-84 representa un método común para determinación de lignina insoluble en ácido (lignina Klason) mediante hidrólisis. Algunas de las metodologías disponibles para la determinación de lignina en biomasa se desarrollan de manera más detallada en la siguiente sección.
7. **Otros análisis:**
 - a. *Poder calorífico:* El poder calorífico del material se encuentra en función de su composición y proporciona una idea de la energía que la unidad de biomasa puede desprender al producirse la oxidación (Delgado, 2008). El

poder calorífico superior (PCS) se mide en un calorímetro de bomba con base a la norma ASTM D-2015.

- b. Análisis termogravimétrico:* El análisis termogravimétrico es un método de análisis térmico basado en la medida de la variación de la masa de la muestra cuando es sometida a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada (Rodríguez, 2008). Se cuenta con las normas ASTM E914-83 y ASTM E1582-93 para este efecto.

El Cuadro 7. 2, a continuación, representa una comparación de normas y metodologías analíticas de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM, por sus siglas en inglés: American Society for Testing and Materials), Asociación de Comunidades Analíticas (AOAC International, por sus siglas en inglés: Association of Analytical Communities), Asociación Técnica de la Industria del Papel y la Pulpa (TAPPI, por sus siglas en inglés: Technical Association of the Pulp and Paper Industry) y el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL; por sus siglas en inglés: National Renewable Energy Laboratory), realizada a partir de una revisión bibliográfica exhaustiva en las bases de datos del SIBDI de la Universidad de Costa Rica. Se desarrollan breves resúmenes de cada método, condiciones de operación y equipo instrumental requerido para cada caso, con objeto de facilitar el proceso de lectura del cuadro.

Debido a que el SIBDI no cuenta con un convenio con la Organización Internacional de Normalización (ISO, por sus siglas en inglés: International Organization for Standardization), no se contempla esta normativa dentro del cuadro, por la limitación de acceso a esta información.

La presente comparación de normas se realiza debido a que para el caso de una biomasa herbácea no se encuentran metodologías estandarizadas para el desarrollo de los análisis de caracterización requeridos; de modo que, en primera instancia, se sugiere la aproximación de las metodologías de análisis de la broza de café, con aquellas correspondientes a la madera.

No obstante, se debe considerar que, como consecuencia del tipo de material, puede requerirse el desarrollo de algunas modificaciones a nivel procedimental. Es por ello que, el siguiente cuadro, contempla los procedimientos establecidos para materiales lo más similares posibles al material de interés.

Cuadro 7. 2. Comparación de normas y métodos analíticos para caracterización de biomásas de madera y broza de café

<i>Metodología general de análisis</i>			
<i>ASTM</i>	<i>AOAC</i>	<i>TAPPI</i>	<i>NREL</i>
<i>E870-82(2013)</i>			<i>NREL/TP-510-48087</i>
<p><i>Combustibles derivados de madera.</i> Etapas de análisis:</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Determinación de humedad:</i> se establece el método E871. • <i>Determinación del contenido de cenizas:</i> se establece el método D1102. • <i>Determinación de materia volátil:</i> se establece el método E872. • <i>Determinación del contenido de carbono fijo:</i> corresponde a un valor calculado, que se determina mediante la suma de los porcentajes de humedad, cenizas y materia volátil, sustraída de 100%. Se debe cumplir que todos los porcentajes se encuentren en una misma base de referencia de humedad. • <i>Determinación del contenido de carbono e hidrógeno:</i> se establece el método E777. • <i>Determinación del contenido de azufre:</i> se establece el método E775. • <i>Determinación del contenido de nitrógeno:</i> se establece el método E778. • <i>Determinación del contenido de oxígeno:</i> corresponde a un valor calculado, resultado de la suma de los porcentajes de carbono, 	ND	ND	<p><i>Biomásas de madera o materiales herbáceos.</i> Etapas de análisis:</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>Preparación de muestras:</i> secado (para el caso de muestras con contenido de humedad mayor al 10%), reducción de tamaño de partícula (óptimo: < 2 mm) de la muestra <u>seca</u> en molino con control de temperatura (molienda de material húmedo causa degradación de la muestra) y tamizado con distribución de partícula de -20/+80 para biomásas homogéneas como la madera. Para biomásas de materiales herbáceos, se recomienda no tamizar, para no alterar la integridad de la muestra. • <i>Determinación de sólidos totales:</i> análisis en base seca. Proceso de secado por horno de convección a 105 °C y secado mediante balanza de humedad. Porcentaje de sólidos determinado con fórmula descrita en la norma. • <i>Determinación del contenido de cenizas:</i> método de

<p>hidrógeno, azufre, nitrógeno y cenizas, sustraída de 100%. Al igual que para el caso de la determinación del contenido de carbono fijo, se debe cumplir que todos los porcentajes se encuentren en una misma base de referencia de humedad.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Determinación del poder calorífico: se establece el método E711, no obstante, este método se encuentra <u>retirado de circulación</u>. 			<p>estimación empleando un horno de mufla ajustado a 575 °C con preignición o mediante un horno de mufla de rampa sin preignición.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Determinación de proteínas: estimación indirecta mediante la cuantificación del contenido de nitrógeno y posteriormente la aplicación de un factor de conversión nitrógeno-proteína, calculado mediante la determinación de aminoácidos en la muestra. • Determinación de extractivos: para biomasa de madera se realizan extracciones sucesivas con etanol y agua. En el caso de materiales herbáceos, se debe realizar una extracción con agua previa a la extracción con etanol, para remover fertilizantes y componentes inorgánicos. • Determinación de carbohidratos estructurales y lignina: proceso de hidrólisis ácida con ácido sulfúrico y posterior análisis de fracciones solubles e insolubles mediante cromatografía HPLC. • Determinación de almidones: estimación indirecta a partir del resultado del análisis cromatográfico de glucosa por HPLC y posterior extracción.
--	--	--	---

Recolección y preparación de muestras						
ASTM		AOAC		TAPPI		NREL
<i>E1757</i>	<i>920.91</i>	<i>920.149</i>	<i>922.02</i>	<i>T 257 cm-02</i>	<i>T 264 cm-97</i>	<i>NREL/TP-510-42620</i>
<p>Biomásas de madera, materiales herbáceos, residuos agroindustriales y papel de desecho.</p> <p>Muestreo: Se recomienda realizar un proceso de muestreo aleatorio en las líneas de proceso. Evitar pilas de material. (Referencia: ASTM E871-82)</p> <p>Preparación de la muestra:</p> <p>Método A: Aplicable a muestras grandes (>20 g). Proceso de secado al aire en una superficie, con espesor máximo de la cama de sólidos de 15 cm. Material se considera seco cuando el cambio en el porcentaje de humedad es del</p>	<p>Café tostado.</p> <p>Muestreo: ND.</p> <p>Preparación de la muestra: Reducción de tamaño de partícula mediante molienda, procurando que la muestra pase por un tamiz de malla 30. El material se almacena en un frasco bien tapado.</p> <p>Equipo requerido: set de tamices, tamizador y molino.</p>	<p>Frutas frescas, frutas secas, conservas, mermeladas y confituras.</p> <p>Muestreo: ND.</p> <p>Preparación de la muestra: La pulpa se procesa en máquina de picar alimentos, mezcladores de dispersión o por trituración con mortero. Para el caso de frutas secas, la reducción del tamaño de partícula se realiza en máquina de picar alimentos, repitiendo el proceso 3 veces y mezclando el</p>	<p>Plantas.</p> <p>Muestreo: ND.</p> <p>Preparación de la muestra: Para determinación de constituyentes minerales: Remoción de suciedad, tierra y arena, proceso de secado lo más rápido posible al aire o mediante estufa, reducción de tamaño de partícula mediante molienda y almacenamiento en recipientes sellados. Para determinación de carbohidratos: Remoción de</p>	<p>Madera.</p> <p>Muestreo: Proceso de muestreo aleatorio, separando muestras en función de su forma y condición (troncos o virutas de madera).</p> <p>Preparación de la muestra: Se corta el material en forma de disco. Proceso de secado al aire, en caso de que la muestra esté húmeda. Se realiza la reducción del tamaño de partícula mediante molienda, y se tamiza el material de modo que pase por un tamiz de malla 40. Se recomienda evitar molinos que promuevan el calentamiento del material.</p> <p>Equipo requerido: sierra, molino, set de tamices, tamizador.</p>	<p>Madera para análisis químico.</p> <p>Muestreo: Similar a norma T 257 cm-02.</p> <p>Preparación de la muestra: Reducción de tamaño de partícula mediante molienda y tamizado del material para que atraviese un tamiz de malla 40. Se realizan procesos de extracción continuos con acetona y agua caliente.</p> <p>Equipo requerido: molino, set de tamices, tamizador, cristalería volumétrica.</p>	<p>Biomásas de madera, materiales herbáceos, residuos agroindustriales y papel de desecho.</p> <p>Método es similar al descrito en la norma ASTM E5717.</p>

<p>1% en 24 h. Reducción de tamaño de partícula hasta 2 mm mediante molienda. Se requiere tamizado para el material pulverizado por un periodo de 15 ± 1 min con tamices de malla 20 y malla 80. Fracción retenida en malla 20 se reprocesa, la retenida en malla 80 se emplea para análisis composicional, y los fondos se emplean para análisis de cenizas.</p> <p><u>Método B:</u> Aplicable a biomásas húmedas con posibilidad de formación de moho y/o degradación por condiciones ambientales. Proceso de secado a $45 \pm 3^\circ\text{C}$ en estufa por un periodo mínimo de 36 a 48 h, con espesor máximo</p>		<p>material en cada repetición. Se realiza un proceso de tamizado donde el tamaño óptimo de partícula corresponde al que atraviese un tamiz de malla 10. Para posterior análisis, se preparan disoluciones de 300 g de fruta en 800 mL de agua.</p> <p>Equipo requerido: máquina procesadora de alimentos, set de tamices, tamizador, cristalería volumétrica.</p>	<p>suciedad, tierra y arena, reducción de tamaño de partícula mediante molienda o máquina procesadora de alimentos. Preparación de solución acuosa al 80%.</p> <p>Equipo requerido: estufa, molino, cristalería volumétrica.</p> <p>No se realiza tamizado.</p>			
--	--	---	--	--	--	--

<p>de la cama de sólidos de 1 cm. Material se considera seco cuando el cambio en el contenido de humedad es menor al 1% Reducción de tamaño de partícula hasta 1-2 mm mediante molienda y tamizado similar al método A.</p> <p><u>Método C:</u> Aplicable a biomásas húmedas con posibilidad de formación de moho y/o degradación por condiciones ambientales y de temperatura descritas en el método B. Proceso de secado por liofilización con hielo seco y acetona, durante un período de 12-96 h. Procesos de reducción de tamaño de partícula y tamizado, similares a los descritos en los</p>						
---	--	--	--	--	--	--

métodos A y B. Equipo requerido: superficie/tabla de secado, horno de convección o estufa, balanza sensible hasta 0.1 g, set de tamices, tamizador y molino.						
Contenido de humedad						
ASTM		AOAC			TAPPI	NREL
<i>E871-82(2013)</i>	<i>D6403</i>	<i>968.11</i>	<i>979.12</i>	<i>934.06</i>	<i>T 264 cm-97</i>	
Combustibles derivados de madera. Determinación de humedad por diferencia de peso, bajo calentamiento en condiciones controladas. Método utilizado para posteriores análisis en base seca. Equipo requerido: Horno convencional, contenedores abiertos de metal o cerámica, desecador. Tamaño de muestra: 50 g. Temperatura de	Materiales crudos/residuos herbáceos fuente de taninos. Determinación de humedad por diferencia de peso, bajo secado en horno de convección forzada. Equipo requerido: Balanza analítica, vidrio reloj, vidrio de cristalización, horno de convección forzada, termómetro, desecador. Tamaño de muestra: 10 g.	Café tostado. Método I con horno de vacío. Se utiliza la muestra directamente sin pasar por proceso de reducción de tamaño de partícula mediante molienda. Equipo requerido: Disco de aluminio, desecador, horno de vacío, termómetro. Tamaño de muestra: 5 g. Temperatura de secado: 98-100 °C. Tiempo de secado total: 5.5 h. Presión: < 25	Café tostado. Método II con horno de vacío. <i>Método ISO-AOAC, Referencia: ISO/DIS 3726(1975).</i> Equipo requerido: Discos de secado, horno de vacío, termómetro. Tamaño de muestra: 3 g. Temperatura de secado: 70 ± 1 °C. Tiempo de secado total: 16 ± 0.5 h. Presión: < 37.5 mmHg.	Frutas secas. Método gravimétrico con horno de vacío. Equipo requerido: Discos de metal, desecador, horno de vacío, termómetro. Tamaño de muestra: 5-10 g. Temperatura de secado: 70 ± 1 °C. Tiempo de secado total: 6 h. Presión: < 100 mmHg.	Madera para análisis químico. Determinación de humedad por diferencia de peso, bajo calentamiento en condiciones controladas. Equipo requerido: Balanza analítica, horno convencional, desecador, recipientes tarados previamente. Tamaño de	ND

<i>secado:</i> 103 ± 1 °C. <i>Tiempo de secado total:</i> 18 h 30 min.	Temperatura de secado: 100 ± 2 °C. Tiempo de secado total: 17 ± 1 h.	mmHg.				<i>muestra:</i> 2 g. Temperatura de secado: 105 ± 3 °C. Tiempo de secado total: 3 h o más, hasta alcanzar masa constante.	
Contenido de cenizas							
ASTM		AOAC				TAPPI	NREL
<i>E1534-93(2013)</i>	<i>E1755-01(2015)</i>	<i>D1102</i>	<i>920.93</i>	<i>900.02</i>	<i>940.26</i>		<i>NREL/TP-510-42622</i>
Combustibles derivados de madera. Determinación del porcentaje de ceniza a partir del residuo sólido remanente de un proceso de oxidación seca. Equipo requerido: Crisoles de sílica o porcelana, horno de mufla, balanza analítica, desecador. Tamaño de muestra: 2 g.	Biomasa de madera, materiales herbáceos, residuos agroindustriales y papel de desecho. Determinación del porcentaje de ceniza a partir del residuo sólido remanente de un proceso de oxidación seca. Equipo requerido: Crisoles de sílica o porcelana, horno de mufla, balanza analítica, desecador, horno convencional. Tamaño de muestra: 0.5-1 g. Tamaño de partícula: ND Temperatura de	Madera. Determinación del porcentaje de ceniza a partir del residuo sólido remanente de un proceso de oxidación seca. Equipo requerido: Crisoles de sílica o porcelana, horno de mufla, balanza analítica, desecador, horno convencional. Tamaño de muestra: 2 g.	Café tostado. Método es similar al descrito en la norma AOAC 900.02.	Azúcares y jarabes. <u>Método I:</u> Equipo requerido: Disco de platino, lámpara infrarroja, horno de mufla, horno convencional, baño de vapor. Tamaño de muestra: 5-10 g. Tamaño de partícula: ND Temperatura de ignición: 525°C. Período de calentamiento:	Frutas y productos frutales. Método es similar al descrito en la norma AOAC 900.02A ó B. Tamaño de muestra: 10-25 g. Tamaño de partícula: ND Temperatura de ignición: < 525°C. Período de calentamiento: Hasta obtener ceniza blanca.	ND	Biomasa de madera, materiales herbáceos, residuos agroindustriales y papel de desecho. Método es similar al descrito en la norma ASTM E1755. La única diferencia radica en la utilización de biomasa sometida a un proceso previo de secado a 105 °C en horno convencional.

<p>Tamaño de partícula: ND Temperatura de ignición: 580 hasta 600°C. Período de calentamiento: Ciclos de 30 min.</p>	<p>ignición: 575 ± 25°C. Período de calentamiento: 3 h ó hasta eliminar el carbón total.</p>	<p>Tamaño de partícula: 425 µm (Tamiz de malla 40). Temperatura de ignición: 600°C. Período de calentamiento: Ciclos de 30 min.</p>		<p>Hasta obtener ceniza blanca. <u>Método II:</u> Equipo requerido: Disco de platino, papel filtro, horno de mufla, plantilla de calentamiento. Tamaño de muestra: 5-10 g. Tamaño de partícula: ND Temperatura de ignición: 525°C. Período de calentamiento: Hasta obtener ceniza blanca. <u>Ceniza sulfatada:</u> Equipo requerido: Disco de platino, horno de mufla, plantilla de calentamiento, baño de vapor. Tamaño de muestra: 5 g. Tamaño de partícula: ND Temperatura</p>			
---	---	--	--	---	--	--	--

				<p>de ignición: 550°C. Período de calentamiento: ND. Cenizas solubles e insolubles se determinan mediante el método I ó II.</p>			
Contenido de materia volátil							
ASTM		AOAC		TAPPI		NREL	
<i>E872-82(2013)</i>		<i>D3175</i>					
<p>Combustibles derivados de madera. Determinación del porcentaje de productos gaseosos a partir de la cuantificación de la pérdida de peso resultante del calentamiento de la madera bajo condiciones controladas. Equipo requerido: Crisoles de platino, horno de mufla de tubo vertical, termocupla, desecador. Tamaño de muestra: 1 g. Tamaño de partícula: Volumen máximo de 16.39 cm³. Temperatura del proceso: 950 ± 20°C. Período de calentamiento: 7 min exactos.</p>		<p>Carbón y coque. Método es similar al descrito en la norma ASTM E872. La principal diferencia radica en que el tamaño de partícula para el caso del carbón y coque, es de 250 µm (tamiz de malla 60).</p>		ND		ND	

El porcentaje de materia volátil se establece mediante la diferencia entre la pérdida de peso y el contenido de humedad, determinado a partir del método E871.						
Análisis último: análisis elemental (CHONS)						
ASTM			AOAC		TAPPI	NREL
<i>E777-08</i>	<i>E778-08</i>	<i>E775-87</i>	<i>949.12</i>	<i>972.43</i>		
<p>Combustibles derivados de residuos.</p> <p>Determinación del contenido total de carbono e hidrógeno mediante la combustión de la muestra con oxígeno de alta pureza a través de un tren de purificación, para generar dióxido de carbono y agua que serán recuperados en un tren de absorción. Los porcentajes de carbono e hidrógeno se determinan cuantificando los incrementos en</p>	<p>Combustibles derivados de residuos.</p> <p>Determinación del contenido de nitrógeno Kjeldahl a partir de la medición del amonio generado a partir de la digestión con H₂SO₄ y KOH, y posterior destilación, de compuestos orgánicos nitrogenados. Método es aplicable a cualquier clase de residuo. Se requiere que la muestra esté seca previo al proceso. Equipo</p>	<p>Combustibles derivados de residuos.</p> <p>Determinación del contenido de azufre mediante dos métodos, a saber: el método Eschka, que comprende la ignición de la muestra conjuntamente con una mezcla Eschka y la posterior precipitación de azufre como BaSO₄, y el método de lavado de bomba, el cual corresponde a la precipitación de azufre como BaSO₄ proveniente de las</p>	<p>Materiales alimenticios en general.</p> <p>Determinación microquímica del contenido de carbono e hidrógeno mediante combustión, de manera similar a la metodología establecida en la norma ASTM E777-08. Equipo requerido: Cilindro de oxígeno, precalentador, tubo en U, tubo de combustión, tubos de absorción, medidor de flujo, mufla para precalentamiento, mufla para ignición, mufla eléctrica, mortero eléctrico de</p>	<p>Materiales alimenticios en general.</p> <p>Determinación microquímica del contenido de carbono e hidrógeno de manera automatizada mediante analizador CHN elemental. Equipo requerido: Analizador CHN automático, cilindro de helio, cilindro de oxígeno, regulador de voltaje (opcional), computadora. Tamaño de muestra: 0.2-0.6 g. Tamaño de partícula: ND. Temperaturas del proceso: 980-1080 °C, 500-600 °C (reducción). Reactivos:</p>	ND	ND

<p>peso de los equipos de absorción de CO₂ y agua, la masa de muestra utilizada, y el conocimiento de los porcentajes de carbono en el CO₂ (27.289%) y de hidrógeno en el agua (11.19%). Método es aplicable a cualquier clase de residuo. Se requiere que la muestra esté seca previo al proceso.</p> <p>Equipo requerido: Tren de purificación de oxígeno compuesto por unidades de absorción de agua (2) y CO₂ (1), medidor de flujo, unidad de combustión compuesta por 3 muflas eléctricas controladas individualmente, tubo de combustión, barco de combustión y tren de absorción, similar al de</p>	<p>requerido: Unidad de digestión, unidad de destilación, condensador, matraz de digestión de Kjeldahl, bulbo de conexión de Kjeldahl, erlenmeyers, tubo de conexión, mangueras.</p> <p>Tamaño de muestra: 1 g.</p> <p>Tamaño de partícula: Menor a 0.5 mm.</p> <p>Reactivos (grado químico): agua (Tipo II, Referencia: ASTM D1193), K₂SO₄ ó HgSO₄, H₂SO₄, KMnO₄, Zinc, solución alcalina de NaOH ó KOH, alcohol etílico (95%), sucrosa.</p> <p><i>Para el método Kjeldahl-Gunning:</i> rojo de metilo, solución estándar NaOH (0.1-0.2 N), solución estándar H₂SO₄ (0.2 N).</p> <p><i>Para el método de</i></p>	<p>aguas de lavado de la bomba calorimétrica. En ambos casos, el material finalmente es filtrado, incinerado y pesado. Método es aplicable a cualquier clase de residuo. Se requiere que la muestra esté seca previo al proceso.</p> <p>Equipo requerido: Horno de mufla eléctrico o de gas, quemadores, crisoles o cápsulas de porcelana.</p> <p>Tamaño de muestra: 1 g.</p> <p>Tamaño de partícula: Menor a 0.5 mm.</p> <p>Reactivos (grado químico): agua (Tipo III, Referencia: ASTM D1193), solución BaCl₂, solución de bromo en agua, mezcla Eschka (MgO y Na₂CO₃), HCl, indicador anaranjado de metilo, Na₂CO₃,</p>	<p>temperatura controlada.</p> <p>Tamaño de muestra: 0.15-0.2 g.</p> <p>Tamaño de partícula: ND.</p> <p>Temperaturas del proceso: 775-800°C (acondicionamiento), 600 °C (calentamiento), 825-850°C (ignición).</p> <p>Reactivos: CuO, gasa de platino, asbestos, plata, dióxido de plomo (grado químico, para análisis), fibra de vidrio, Mg(ClO₄)₂, NaOH, oxígeno.</p> <p>Duración del proceso: 3-4 h (acondicionamiento), 24 ± 15 min (calentamiento).</p> <p>Flujo de O₂: 15-20 mL/min.</p> <p>Presión de O₂: 21-28 kPa.</p>	<p>Catalizadores de Co, W, Mn, ó Ag), compuestos estándar (acetanilida NIST o equivalentes)</p> <p>Duración del proceso: 20-50 s (rango de combustión).</p> <p>Flujo de O₂: ND.</p> <p>Presión de O₂: ND.</p>		
---	---	---	--	--	--	--

<p>purificación de oxígeno, compuesto por unidades de absorción de agua (2) y CO₂ (1). Tamaño de muestra: 0.2 g. Tamaño de partícula: Menor a 0.5 mm. Temperaturas del proceso: 875 ± 25°C (mufla 1), 850 ± 20°C (mufla 2), 500 ± 50°C (mufla 3). Reactivos (grado químico): agua (Tipo III, Referencia: ASTM D1193), oxígeno (99.5%), CuO, PbCrO₄, Mg(ClO₄)₂, gasa de plata, gasa de cobre, NaOH ó KOH. Duración del proceso: Aprox. 60 min. Flujo de O₂: 50-100 mL/h. (TPN) Presión de O₂: ND.</p>	<p>valoración ácida: solución de ácido bórico, solución de indicadores (rojo de metilo y azul de metileno en agua o alcohol), solución estándar H₂SO₄ (0.2 N). <u>Método Kjeldahl-Gunning:</u> Temperaturas del proceso: 45-60°C (digestión y destilación). Duración del proceso: 3-6 h (digestión). Tasa de destilación: 350 mL/h. <u>Método de valoración ácida:</u> Temperaturas del proceso: 45-60°C (digestión y destilación). Duración del proceso: 3-6 h (digestión). Tasa de destilación: 350 mL/h.</p>	<p>solución de NaOH, hidróxido de amonio, solución Na₂CO₃. <u>Método Eschka:</u> Temperaturas del proceso: 800 ± 25°C (ignición), 925 °C (incineración, para producir cenizas). Duración del proceso: 1-1.5 h (ignición), 0.25-0.75 h (digestión). <u>Método de lavado de bomba calorimétrica:</u> Proceso de lavado posterior a la determinación del poder calorífico de la muestra. Duración del proceso: ND. Procedimiento de valoración similar al del método Eschka.</p>				
Análisis de metales						
ASTM	AOAC			TAPPI	NREL	

D6349	D6357	980.03	985.01	975.03	965.09	990.08	ND	ND
<p>Carbón, coque y residuos sólidos.</p> <p>Determinación de elementos mayores y menores presentes en carbón, coque y residuos sólidos de combustión mediante el análisis de una solución de cenizas digeridas en una mezcla de ácidos nítrico, fluorhídrico y clorhídrico, en un espectrómetro con plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Equipo requerido: Horno de incineración, horno de</p>	<p>Carbón, coque y residuos sólidos.</p> <p>Determinación de elementos traça en carbón, coque y residuos sólidos mediante el análisis de la concentración de cada elemento individual presente en cenizas digeridas en una mezcla ácida, mediante espectrometría ICP-AES, ICP-MS ó GFAA. Equipo requerido: Espectrómetro de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES),</p>	<p>Plantas.</p> <p>Método espectrográfico o de lectura directa. Equipo requerido: Fuente de excitación, espectrógrafo de rejilla con soporte y disco con puntas de electrodo, electrodo de disco de grafito, varillas de carbón, barco de porcelana. Tamaño de muestra: 1 g, secada 24 h a 80 °C. Tamaño de partícula: Material que pase por un tamiz de malla 20. Temperaturas del proceso: Condiciones de</p>	<p>Plantas y alimentos para animales.</p> <p>Método espectroscópico con plasma de acoplamiento inductivo (ICP). El método es aplicable a la determinación de B, Ca, Cu, K, Mg, Mn, P, y Zn en una muestra de cenizas tratadas con HNO₃ y disuelta en HCl. Equipo requerido: Espectrómetro con plasma de acoplamiento inductivo (ICP), recipientes y cristalería volumétrica en general.</p>	<p>Plantas y alimentos para animales.</p> <p>Método espectrofotométrico de absorción atómica. El método es aplicable a la determinación de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn y Zn en una muestra de cenizas tratadas con HNO₃ y disuelta en HCl. Equipo requerido: Se requieren los mismos equipos que en el método AOAC 965.09. Tamaño de muestra: 1 g. Tamaño de partícula: De acuerdo al método AOAC</p>	<p>Fertilizantes.</p> <p>Método espectrofotométrico de absorción atómica, para la determinación de nutrientes y elementos menores en fertilizantes orgánicos e inorgánicos. Equipo requerido: Espectrofotómetro de absorción atómica, plantilla de agitación, agitadores, cristalería volumétrica, pHmetro. Tamaño de muestra: 1 g. Tamaño de partícula: ND. Temperaturas del proceso: 500 °C (calentamiento)</p>	<p>Residuos sólidos.</p> <p>Método espectrométrico de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, aplicable a la determinación de Al, Sb, As, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, K, Se, Ag, Na, Tl, V y Zn en muestras de cenizas digeridas con HNO₃. Equipo requerido: Espectrofotómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, beakers, vidrio reloj, papel de</p>	ND	ND

<p>fusión, quemador Meker, discos de platino o crisoles, plantilla de calentamiento con agitación, botellas de policarbonato, espectrómetro con plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Tamaño de muestra: 0.1 g (cenizas). Tamaño de partícula: 250 µm, 75 µm (cenizas). Temperaturas del proceso: 500 ± 10 °C (calentamiento), 750 ± 15 °C (ignición), 107 ± 3 °C (secado del residuo sólido). Reactivos (grado químico): agua (Tipo II,</p>	<p>suplemento de gas argón, controladores de flujo másico, espectrómetro de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS), suplemento de gas argón, espectrómetro de emisión atómica con horno de grafito, cátodos para elementos individuales o lámparas de descarga sin electrodos, tubos pirolíticos de grafito, horno de mufla, balanza analítica, beakers de teflón, plantilla de calentamiento, cristalería volumétrica, botellas de polietileno de</p>	<p>preparación de cenizas de acuerdo al método AOAC 985.01C. Reactivos (grado químico): Li₂CO₃, HNO₃, agua, soluciones estándar y patrones (nitratos, cloruros, sales carbonatadas, elementos metálicos individuales), soluciones estándar de mezclas de elementos (establecidas en la norma). Duración del proceso: Tiempo de preparación de cenizas de acuerdo al método AOAC 985.01C. Cada determinación</p>	<p>Tamaño de muestra: 1 g. Tamaño de partícula: ND. Temperaturas del proceso: 500 °C (ignición), 100-120 °C (evaporación de exceso de HNO₃), 500 °C (re-ignición). Reactivos (grado químico): HCl, agua, HNO₃. Duración del proceso: 2 h (ignición), 1 h (re-ignición).</p>	<p>922.02, se requiere sólo molienda, no es necesario tamizado. Temperaturas del proceso: 500 °C (ignición), 100-120 °C (evaporación de exceso de HNO₃), 500 °C (re-ignición). Reactivos (grado químico): HCl, agua desionizada. HNO₃, KCl, soluciones de Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, y Zn. Duración del proceso: 2 h (ignición), 1 h (re-ignición).</p>	<p>o). Reactivos (grado químico): Disolución EDTA disódico, HCl, agua, soluciones de Ca, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Zn, entre otros. Duración del proceso: 1 h (calentamiento).</p>	<p>filtro, plantilla de calentamiento o baño maría, centrífuga (opcional). Tamaño de muestra: 1-2 g. Tamaño de partícula: ND. Temperaturas del proceso: 95 °C (calentamiento). Reactivos (grado químico): Agua, HNO₃, HCl, peróxido de hidrógeno, gas argón, patrones de calibración. Duración del proceso: 30 min (período de refluo de la solución).</p>		
--	---	--	--	--	--	---	--	--

<p><i>Referencia:</i> ASTM D1193), soluciones estándar de metales utilizados, HNO₃, HCl, HF, Li₂B₄O₇, solución de ácido bórico, peróxido de hidrógeno, LiI, patrones de calibración.</p> <p><i>Duración del proceso:</i> 5 h (ignición), secado hasta masa constante, 5 h (re-ignición).</p> <p>La disolución de cenizas se realiza ya sea mediante fusión a 1000-1200 °C en horno de mufla con agitación, o mediante digestión con ácido en botellas de policarbonato</p>	<p>alta densidad, crisoles de cuarzo o sílica.</p> <p><i>Tamaño de muestra:</i> 0.5 g (cenizas).</p> <p><i>Tamaño de partícula:</i> 150 µm (cenizas).</p> <p><i>Temperaturas del proceso:</i> 300 °C (calentamiento), 500 °C (ignición con agitación y re-ignición), 90-100 °C (disolución muestra).</p> <p><i>Reactivos (grado químico):</i> (Tipo II,</p> <p><i>Referencia:</i> ASTM D1193), HNO₃, HCl, HF, soluciones patrón para ICP, soluciones patrón para GFAA, solución de</p>	<p>n individual en el espectrógrafo dura aprox. 40 s.</p>						
---	---	---	--	--	--	--	--	--

<p>. Se recomienda realizar el análisis instrumental por duplicado.</p>	<p>nitrato de magnesio. Duración del proceso: 2 h (calentamiento), 2 h (tiempo mínimo de ignición), 1 h (re-ignición).</p> <p>Los procedimientos experimentales para los análisis instrumentales no se proporcionan en la norma, sino que deben consultarse en los correspondientes manuales de utilización de equipo.</p>							
Carbohidratos estructurales								
ASTM		AOAC		TAPPI			NREL	
<i>E1821-08(2015)</i>	<i>E1758-01(2015)</i>							
<p><i>Biomasa de madera, materiales herbáceos, residuos agroindustriales y papel de desecho.</i></p>	<p><i>Biomasa de madera, materiales herbáceos, residuos agroindustriales y papel de desecho.</i></p>	ND		ND		ND		

<p>Determinación de carbohidratos estructurales mediante hidrólisis de los mismos a sus correspondientes monosacáridos y cuantificación por cromatografía de gases. El método se aplica a muestras de biomasa secadas al aire, a temperatura de 45 °C en horno de convección, liofilizadas o libre de extractivos. No se aplica a muestras que contengan carbohidratos solubles, a menos que estos sean removidos previo al análisis.</p> <p>Equipo requerido: Balanza analítica, autoclave, horno de convección, desecador, cromatógrafo de gases, baño de hielo, baño ultrasónico, mezclador de vortex, baño de agua controlado, crisoles filtrantes de vidrio, botellas de suero de cristal, adaptador de vacío para crisoles filtrantes, viales.</p> <p>Tamaño de muestra: 300 mg.</p> <p>Tamaño de partícula: Material debe pasar por tamiz de malla 20 y ser</p>	<p>Determinación de polisacáridos en biomasa mediante hidrólisis de los mismos a sus correspondientes monosacáridos con ácido sulfúrico en un proceso de dos etapas, los cuales se cuantifican por cromatografía líquida. El método se aplica a muestras de biomasa secadas al aire, a temperatura de 45 °C en horno de convección, liofilizadas o libre de extractivos. No se aplica a muestras pretratadas en condiciones ácidas o alcalinas sin lavar.</p> <p>Equipo requerido: Balanza analítica, autoclave, horno de convección, desecador, columnas HPLC, cromatógrafo HPLC, baño de agua, viales, jeringas desechables, filtros, botellas de suero de cristal.</p> <p>Tamaño de muestra: 300 mg.</p> <p>Tamaño de partícula: ND.</p> <p>Temperaturas del proceso: 30 ± 1 °C (hidrólisis en baño de agua), 121 ± 3 °C (autoclave), 40 ± 1 °C (baño de agua para reducción de azúcares), 4°C refrigeración de la muestra.</p> <p>Reactivos (grado químico):</p>			
---	---	--	--	--

<p>retenido en malla 80. Temperaturas del proceso: 30 ± 1 °C (hidrólisis en baño de agua), 121 ± 3 °C (autoclave), 40 ± 1 °C (baño de agua para reducción de azúcares), 4°C refrigeración de la muestra. Reactivos (grado químico): agua (Tipo I, Referencia: ASTM D1193), ácido acético (CH₃COOH) glacial, anhídrido acético ((CH₃CO)₂O) hidróxido de amonio (NH₄OH) concentrado, solución de monosacáridos (arabinosa, xilosa, manosa, galactosa, glucosa), diclorometano, inositol, 1-metilimidazol, borohidruro de potasio (KBH₄), KOH, H₂SO₄. Duración del proceso: 2 h 15 min (hidrólisis en baño de agua), 1 h (autoclave), 20 min (enfriamiento), 30 min (reacción).</p>	<p>agua (Tipo I, Referencia: ASTM D1193), carbonato de calcio, azúcares de alta pureza (arabinosa, xilosa, manosa, galactosa, glucosa), H₂SO₄. Duración del proceso: 2 h 15 min (hidrólisis en baño de agua), 1 h (autoclave), 20 min (enfriamiento), 20 min (enfriamiento). Condiciones del cromatógrafo HPLC: Volumen de muestra: 50 mL. Flujo: 0.6 mL/min. Temperatura de la columna: 85 °C. Tiempo de proceso: 20 min.</p>				
Carbohidratos estructurales y lignina					
ASTM		AOAC		TAPPI	NREL
<i>E1721</i>	<i>D-1166-84</i>	<i>932.01</i>	<i>949.04</i>	<i>T 222 om-02</i>	<i>NREL/TP-510-42618</i>
Biomásas de madera, materiales herbáceos, residuos agroindustriales y	Madera y materiales relacionados. Estimación del contenido de lignina a	Plantas. Método directo mediante digestión con ácido clorhídrico fumante.	Plantas. Método indirecto mediante extracción, digestión y posterior	Madera y pulpa. Determinación del contenido	Biomásas de madera, materiales herbáceos, residuos agroindustriales y

<p>papel de desecho. Determinación gravimétrica de lignina a partir de la obtención del residuo insoluble en ácido sulfúrico posterior a la hidrólisis de las correspondientes fracciones de celulosa y hemicelulosa, de muestras de biomasa.</p> <p>Equipo requerido: Balanza analítica, autoclave, horno de convección, horno de mufla, desecador, baño de agua, crisoles filtrantes de vidrio, botellas de suero de cristal, adaptador de vacío para crisoles filtrantes, viales.</p> <p>Tamaño de muestra: 300 mg.</p> <p>Tamaño de partícula: Material debe pasar por tamiz de malla 20 y ser retenido en malla 80.</p> <p>Temperaturas del proceso: 575 ± 25 °C (ignición), 30 ± 1 °C (hidrólisis en baño de agua), 121 ± 3 °C (autoclave), 4°C refrigeración de la muestra, 105 ± 3 °C</p>	<p>partir de la determinación de grupos metoxilo de acuerdo al método de Zeisel modificado.</p> <p>Equipo requerido: Cristalería volumétrica, fuente de calor (quemador), condensado vertical, depurador, recipientes para absorción.</p> <p>Tamaño de muestra: 0.1-0.2 g.</p> <p>Tamaño de partícula: 420 µm.</p> <p>Temperaturas del proceso: Temperatura específica de la reacción.</p> <p>Reactivos (grado químico): agua destilada, ácido yodhídrico, fenol, sulfato de cadmio (CdSO₄), tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃), CO₂ gaseoso, acetato de potasio, bromo líquido, acetato de sodio, yoduro de potasio, H₂SO₄, almidón, ácido fórmico.</p> <p>Duración del proceso: 30-45 min (calentamiento), 50 min (reacción), 1-2</p>	<p>Equipo requerido: Se requiere la construcción del aparato descrito en la norma.</p> <p>Tamaño de muestra: 1 g, material secado previamente a 105 °C.</p> <p>Tamaño de partícula: Material debe pasar por tamiz de malla 80.</p> <p>Temperaturas del proceso: 8-10 °C (refrigeración), 105 °C (secado).</p> <p>Reactivos (grado químico): agua, NaCl, HCl fumante, H₂SO₄.</p> <p>Duración del proceso: 2 h (flujo de gas), 1 h (reflujo y ebullición).</p> <p>Tasa de calentamiento: ND.</p>	<p>estimación de la pérdida de peso por ignición.</p> <p>Equipo requerido: Equipo Soxhlet de extracción, cristalería volumétrica, horno o estufa.</p> <p>Tamaño de muestra: 1 g.</p> <p>Tamaño de partícula: ND.</p> <p>Temperaturas del proceso: 45 °C (calentamiento), 40 °C (incubación), 20 °C (digestión), 105 °C (secado), 600 °C (ignición).</p> <p>Reactivos (grado químico): agua, alcohol, benceno, éter, HCl, H₂SO₄.</p> <p>Duración del proceso: 4 h (extracción), 12 h (incubación), 1 h (reflujo), 2 h (digestión).</p> <p>Tasa de calentamiento: ND.</p>	<p>de lignina mediante hidrólisis de carbohidratos en madera y pulpa con ácido sulfúrico, para separación posterior del residuo insoluble por filtración.</p> <p>Equipo requerido: Equipo de filtración consistente en recipientes volumétricos con adaptadores y tubos de sifón, crisoles de filtrado, baño de temperatura constante, cristalería volumétrica, condensador con reflujo (opcional), horno de convección forzada, plantilla de calentamiento, molino.</p> <p>Tamaño de</p>	<p>papel de desecho. Método es similar al descrito en la norma ASTM E1758.</p>
--	---	---	--	---	---

<p>(secado de crisoles). Reactivos (grado químico): agua desionizada, H₂SO₄. Duración del proceso: 2 h (hidrólisis en baño de agua), 1 h (autoclave), 20 min (enfriamiento), 30 min (reacción), 2 h (secado de crisoles). Tasa de calentamiento: 10 °C/min.</p>	<p>min (estabilización posterior a la adición de ácido fórmico). Tasa de calentamiento: ND. Flujo de CO₂: 60 burbujas/min.</p>			<p>muestra: 1.0 ± 0.1 g para madera, 2.0 ± 0.1 g para pulpa. Si la pulpa está húmeda se recomienda secado previo hasta temperatura máxima de 60 °C. Tamaño de partícula: Material debe pasar por tamiz de malla 10 ó 20. Temperaturas del proceso: 10 a 15 °C (refrigeración de la muestra), 20 °C (baño de agua), 105 ± 3 °C (secado). Reactivos: agua, etanol, benceno, H₂SO₄. Duración del proceso: 2 h (baño de agua), 4 h (período de ebullición). Tasa de calentamiento:</p>
---	---	--	--	---

				ND.	
<i>Poder calorífico</i>					
<i>ASTM</i>			<i>AOAC</i>	<i>TAPPI</i>	<i>NREL</i>
<i>D240-14</i>	<i>D5865-13</i>	<i>D2015</i>			
<p>Combustibles de hidrocarburos líquidos. Determinación del calor de combustión de una muestra mediante calorímetro de bomba con flujo de oxígeno bajo condiciones de temperatura y presión controladas. Los lavados de la bomba se recolectan para posterior análisis elemental.</p> <p>Equipo requerido: Calorímetro, bomba, chaqueta, termómetro, accesorios.</p> <p>Tamaño de muestra: Debe ser controlado de modo que el incremento de temperatura producido por la combustión de la muestra sea igual al correspondiente a 0.9-1.1 g del estándar de ácido benzoico.</p> <p>Tamaño de partícula:</p>	<p>Carbón y coque. Determinación del calor de combustión de una muestra mediante calorímetro de bomba isoperibólica o adiabática, estandarizado con ácido benzoico. Los lavados de la bomba se recolectan para posterior análisis elemental.</p> <p>Equipo requerido: Bomba de combustión, balanza, cubeta calorimétrica, chaqueta, termómetros de platino, termistores, de líquido, accesorios, crisoles de platino o cuarzo, controlador automático, fusible de ignición, circuito de ignición, bureta.</p> <p>Tamaño de muestra: 0.8-1.2 g de ácido benzoico para estandarización, y la misma cantidad de la</p>	<p>Carbón y coque. Determinación del poder calorífico de una muestra mediante calorímetro de bomba adiabática con flujo de oxígeno bajo condiciones de temperatura y presión controladas, estandarizado con ácido benzoico. Los lavados de la bomba se recolectan para posterior análisis elemental.</p> <p>Equipo requerido: Bomba de combustión, balanza, cubeta calorimétrica, chaqueta, termómetros de platino, termistores, de líquido, accesorios, termómetro diferencial de Beckman, crisoles de platino o cuarzo, controlador automático, fusible de ignición, circuito de ignición, bureta.</p> <p>Tamaño de muestra: 0.9-1.3 g de ácido benzoico para estandarización, y 1 g de</p>	ND	ND	ND

<p>ND. Temperaturas del proceso: La temperatura del agua del calorímetro es de 1.6-2.0 °C bajo la temperatura de la chaqueta para un proceso isotérmico y de 1.0-1.4 °C bajo la temperatura ambiente. Reactivos: Solución estándar de ácido benzoico, cápsulas de gelatina, indicadores naranja de metilo o rojo de metilo, aceite mineral, oxígeno, NaOH, Na₂CO₃, 2,2,4-trimetilpentano. Duración del proceso: Aprox. 7 min por muestra. Presión de O₂: 3.0 MPa.</p>	<p>muestra de interés. Tamaño de partícula: ND. Temperaturas del proceso: La temperatura del calorímetro debe igualar a la correspondiente a la chaqueta, con variación de 0.01 °C. Reactivos (grado químico): agua (Tipo II, Referencia: ASTM D1193), solución estándar de ácido benzoico, cápsulas de gelatina, indicadores naranja de metilo o rojo de metilo, aceite mineral, oxígeno, NaOH, solución estándar de Na₂CO₃, 2,2,4-trimetilpentano. Duración del proceso: 5 min para la estabilización del calorímetro, y aprox 1 min por muestra. Presión de O₂: 2-3 MPa.</p>	<p>la muestra de interés. Tamaño de partícula: 250 µm (tamiz de malla 60). Temperaturas del proceso: La temperatura del calorímetro debe igualar a la correspondiente a la chaqueta, con variación de 0.01 °C. Reactivos (grado químico): agua (Tipo II, Referencia: ASTM D1193), solución estándar de ácido benzoico, cápsulas de gelatina, indicadores naranja de metilo o rojo de metilo, aceite mineral, oxígeno, NaOH, solución estándar de Na₂CO₃, 2,2,4-trimetilpentano. Duración del proceso: 5 min para la estabilización del calorímetro, y aprox 1 min por muestra. Presión de O₂: 2-3 MPa.</p>			
Análisis termogravimétrico					
ASTM		AOAC	TAPPI	NREL	
<i>E1582-93</i>					
<p style="text-align: center;">Madera y materiales relacionados.</p> <p>Determinación de la temperatura de calibración para analizadores termogravimétricos con rangos de temperatura de entre 25-1500 °C. Se</p>		ND	ND	ND	

realiza la calibración y la observación del cambio de masa de la muestra bajo condiciones normales de operación de analizadores que utilizan estándares de transición magnética o analizadores acoplados a calorimetría de escaneo diferencial.

Equipo requerido: Analizador termogravimétrico, termobalanza compuesta por un horno con sensor de temperatura, balanza, controlador de temperatura, sistema de recolección de señales, contenedores, termocuplas,

Tamaño de muestra: 0.50 mg.

Tamaño de partícula: 420 μm .

Temperaturas del proceso: 50 °C bajo la temperatura teórica de fusión (procedimiento A), 50 °C bajo la temperatura teórica de transición (procedimiento B).

Reactivos (grado químico): estándares de punto de fusión y estándares de transición magnética especificados en la norma.

Duración del proceso: 5 min (estabilización de la temperatura en el sistema).

Rampa de calentamiento: 10 °C/min.

A partir del análisis anterior, considerando tanto los recursos disponibles en la universidad como la accesibilidad de la norma, se considera que las normas ASTM son las más adecuadas para ser utilizadas como metodologías base para la caracterización tanto de la biomasa de madera como de la broza de café utilizadas en el presente proyecto, dado que las condiciones operacionales y el equipo instrumental requerido presentan similitudes con los demás métodos con los que fueron comparados, poseen una mayor vigencia puesto que son revisadas y actualizadas de forma constante y, además, contemplan todos los análisis de caracterización fisicoquímica de materia prima requeridos para efectos de la investigación.

Cabe destacar, además, que no es necesaria la realización de modificaciones apreciables a los procedimientos, puesto que las mismas normas ASTM consideran, en lo relacionado a los métodos de preparación de muestras para análisis químico, el tratamiento correspondiente a biomasa con distintas condiciones de humedad.

8. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El objetivo general de este proyecto consistió en evaluar la incidencia de la zona geográfica de Costa Rica en la composición fisicoquímica de la broza de café para su potencial uso en sistemas de gasificación de lecho descendente. Para este efecto, se llevó a cabo una caracterización completa de broza de café procedente de tres zonas geográficas distintas, con el fin de determinar si existen diferencias significativas sobre los parámetros fisicoquímicos del material en función tanto de las condiciones climáticas, como de terreno y composición química del suelo, que puedan afectar eventualmente durante el proceso de operación de un gasificador.

De manera simultánea a la caracterización de las muestras de broza de café, se realizó la determinación de las propiedades fisicoquímicas de muestras de chips de madera, para efectos de desarrollar una comparación entre ambos materiales. Este análisis adicional se desarrolló tomando en cuenta que el gasificador del Plan Piloto del Instituto Costarricense del Café (ICAFE) se encuentra diseñado originalmente para su operación con madera como materia prima.

En el presente capítulo, se exponen los aspectos correspondientes a la selección de los sitios geográficos de estudio, la sistematización y análisis estadístico de datos, la definición de las variables analíticas de interés según su relevancia para el caso de estudio, la descripción de las metodologías de muestreo y preparación de muestras para análisis químico y, finalmente, la explicación detallada de los métodos y equipos utilizados para los análisis de caracterización fisicoquímica de las muestras de broza de café y chips de madera.

8.1 Selección de las zonas geográficas de estudio

La selección de las zonas geográficas de estudio se realizó en el marco del proyecto 325-B5-513 denominado “IMPLEMENTACIÓN Y EVALUACIÓN TECNOLÓGICA DE

GASIFICACIÓN EN LA INDUSTRIA DE CAFÉ, COMO ALTERNATIVA PARA DISMINUIR EMISIONES DE GASES DE EFECTO INVERNADERO (GEI) de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica. En dicho proyecto se realizó un análisis por parte de los investigadores, donde se consideró las zonas de producción de café, su relación con la composición química del suelo, temporada de cosecha, logística, capacidad de producción, entre otros. Como parte de los resultados, se tomó como criterio inicial de selección la altitud, ya que constituye una de las variables comprobadas que influyen en las propiedades organolépticas del café. Además, en orden de prioridad, se consideraron los aspectos: capacidad de procesamiento, tipo de suelo. Este último se relaciona con las zonas de vida y condiciones climáticas, que influyen también en el tiempo de cosecha. Dichos aspectos podrían influir en las características de la pulpa de café, de modo que, se seleccionaron los tres sitios geográficos productores de café de zona alta, media y baja altura.

La ubicación de los tres sitios geográficos de estudio se muestra en la Figura 8. 1.



Figura 8. 1. Ubicación geográfica de las zonas de estudio en Google Earth

Los beneficios cafetaleros seleccionados fueron CoopeTarrazú R.L. en San Marcos de Tarrazú en San José, Santa Rosa Ltda. en Turrialba de Cartago y Coopemontes de Oro R.L. en Miramar de Puntarenas, se definió que las Regiones Cafetaleras para recolectar la materia prima de la presente investigación corresponden a Tarrazú, Turrialba y Guanacaste, de forma respectiva.

8.2 Sistematización y análisis de datos experimentales

Para efectos de sistematización y análisis de los datos experimentales obtenidos, se desarrolló un diseño completamente aleatorizado (DCA), con un análisis estadístico de varianza de un factor (ANOVA) en Minitab y una prueba de comparación múltiple de Tukey en el software JMP de SAS. Esto, con el propósito de evaluar la incidencia de la zona geográfica sobre las características de la broza de café y su influencia en el proceso de gasificación, a partir del contraste de la hipótesis nula de que las medias de las tres poblaciones son iguales, frente a la hipótesis alternativa de que por lo menos una de las poblaciones difiere de las demás en cuanto a su valor esperado.

8.3 Variables experimentales

Como se mencionó al inicio de este capítulo, el propósito de la investigación consistió en evaluar si existen diferencias entre los parámetros fisicoquímicos del material en función tanto de las condiciones climáticas, como de terreno y composición química del suelo, que puedan afectar eventualmente durante el proceso de operación de un gasificador.

Para este efecto, se tomaron como variables experimentales las definidas por Basu (2013) como relevantes para el caso específico del proceso termoquímico de gasificación. Estos parámetros de interés, corresponden al contenido de humedad inicial (en base húmeda), contenido de humedad en base seca, contenido de compuestos volátiles, contenido de carbono fijo y contenido de cenizas (análisis próximo), composición elemental (contenidos de carbono, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre), contenido de metales (fósforo, calcio, magnesio, potasio, hierro, cobre, zinc, manganeso, boro, aluminio, estaño, sodio) y factores

de emisiones de los mismos a la atmósfera, poder calorífico, análisis termogravimétrico y contenido de materia orgánica (porcentajes de celulosa, hemicelulosa y lignina).

Cada parámetro se midió por triplicado para las muestras procedentes de cada zona geográfica, a excepción del contenido de oxígeno e hidrógeno, los cuales fueron datos extraídos de la Tesis de Maestría en Ingeniería Química y Bioquímica presentada por Diana Cruz Ceballos de la Universidad de Western Ontario, Canadá (2013).

Los resultados experimentales se adjuntan en el Apéndice A.

8.4 Metodología de muestreo

Para la presente investigación, se llevó a cabo un muestreo aleatorio del material a diferentes tiempos para obtener una muestra compuesta. En el caso de la broza de café, la materia prima fue recolectada directamente de los beneficios cafetaleros de CoopeTarrazú R.L. en San Marcos de Tarrazú en San José, Santa Rosa Ltda. en Turrialba de Cartago y Coopemontes de Oro R.L. en Miramar de Puntarenas. Los chips de madera, por su parte, fueron suministrados secos por el Centro de Investigación en Innovación Forestal (CIF) del Instituto Tecnológico de Costa Rica.

Es importante destacar que el proceso de muestreo de biomasa debe de realizarse de una manera apropiada, con el fin de asegurar la representatividad de la muestra extraída para los correspondientes análisis de caracterización fisicoquímica. Como resultado del carácter heterogéneo de la broza de café, se desarrolló el procedimiento experimental presentado en el Apéndice D para la obtención de las muestras de este material en específico.

En todos los casos, las muestras fueron tomadas directamente de la línea de descarga de broza a la salida del equipo de despulpado, tal y como se observa en la Figura 8. 2, para el caso de las muestras tomadas en el beneficio de CoopeTarrazú R.L. La totalidad de las muestras estudiadas fueron obtenidas de procesos de chancado en condiciones similares, con una metodología de beneficiado húmedo en el cual, no obstante, se utiliza poca agua. En este proceso, el fruto entra en contacto con el chancador, el cual presiona la pulpa y por

fricción expone el grano y lo extrae junto con el mucílago. La viscosidad característica del mucílago, por su parte, permite al grano continuar al siguiente proceso, separándolo de esta manera de la pulpa.



Figura 8. 2. Línea de descarga a la salida del equipo de despulpado del beneficio de CoopeTarrazú R.L., de donde se tomaron las muestras de broza correspondientes a la primera zona geográfica de estudio

Posterior a ello, en los tres beneficios, se cumple que la pulpa pasa por un proceso donde se escurre el exceso de agua en las bandas transportadoras, sobre las cuales se realizaron los correspondientes muestreos en puntos cercanos a la deposición de los residuos en la pila de broza. La banda transportadora, perforada en todos los casos, permite el drenado natural del exceso de agua. Finalmente, las muestras fueron transportadas en condiciones similares al laboratorio. Sobre esa broza de café, donde la humedad superficial es similar para las tres muestras, se inició el proceso de análisis para determinar el porcentaje de humedad.

La selección del tamaño de muestra, por su parte, se realizó con base en la estimación de la cantidad de material requerido para cada análisis, de acuerdo con lo establecido en las normas estandarizadas ASTM, o bien, según el mínimo indicado por cada centro de investigación. La información mencionada, se resume en el Cuadro 8. 1.

Cuadro 8. 1. Materia prima requerida por análisis de caracterización fisicoquímica

Análisis	Laboratorio/Centro de Investigación	Cantidad requerida por análisis individual (g)	Cantidad requerida para análisis por triplicado (g)
Contenido de humedad inicial		350	1050
Contenido de humedad en base seca	Laboratorio de Productos Forestales (Unidad ReForesta, INII)	50	150
Contenido de cenizas		50	150
Contenido de materias volátiles		50	150
Contenido de carbono fijo		50	150
Análisis elemental (C, N, S)	Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA)	350	1050
Análisis de metales pesados	Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ)	350	1050
Carbohidratos estructurales (hemicelulosa, celulosa) y lignina	Centro de Investigaciones en Nutrición Animal (CINA)	500	1500
Poder calorífico	Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ)	10	30
Análisis termogravimétrico (TGA)	Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LanammeUCR)	50	150
<i>Cantidad total de muestra seca requerida (g)</i>		1810	5430
<i>30% de imprevistos (g)</i>		543	1629
<i>Cantidad total de muestra seca + 30% de imprevistos (g)</i>		2353	7059
<i>Cantidad total de broza húmeda requerida, considerando que se pierde aprox. 80% de humedad en el proceso de secado (g)</i>		11765	35295
<i>Cantidad para muestreo (kg)</i>		12	36

8.5 Preparación de muestras para análisis químicos

8.5.1 *Condiciones de preparación y secado de muestras de broza de café*

La preparación de las muestras de broza de café se realizó con base en el Método B de la norma ASTM E1757, el cual es aplicable a biomásas húmedas con posibilidad de formación de moho y/o degradación por condiciones ambientales (American Society for Testing and Materials, 2015c.).

El proceso de secado se llevó a cabo a una temperatura de 45 ± 3 °C en dos secadores experimentales, a saber: uno del Centro para Investigaciones en Granos y Semillas (CIGRAS) y otro del Centro de Investigación en Innovación Forestal (CIF) del Instituto Tecnológico de Costa Rica, por un período de 4-5 días. Ambos equipos se ilustran en la Figura 8. 3 y Figura 8. 4, de manera respectiva. Para el caso del secador experimental del CIF, las muestras de broza de café se distribuyeron en bandejas de madera con cedazo en la parte inferior (ver Figura 8. 5), debidamente identificadas, procurando mantener un espesor máximo de 1 cm de la cama de sólidos. En cuanto al secador del CIGRAS, se utilizaron tamices circulares, identificados y procurando mantener el espesor máximo de 1 cm de la cama de sólidos.



Figura 8. 3. Secador experimental del Centro para Investigaciones en Granos y Semillas (CIGRAS) de la Universidad de Costa Rica



Figura 8. 4. Secador experimental del Centro de Investigación en Innovación Forestal (CIF) del Instituto Tecnológico de Costa Rica



Figura 8. 5. Bandejas con cedazo utilizadas para el secado de broza de café en el Centro de Investigación en Innovación Forestal (CIF) del Instituto Tecnológico de Costa Rica

Posterior al proceso de secado se llevó el material a molienda y se tamizó por un período aproximado de 15 minutos, de acuerdo a la norma ASTM E1757, para biomásas de madera, materiales herbáceos, residuos agroindustriales y papel de desecho, utilizando tamices de

malla 20, 25, 30, 35, 50, 60, y descartando los fondos (American Society for Testing and Materials, 2015c.). En la Figura 8. 6 y la Figura 8. 7 se muestran los equipos utilizados para este propósito.



Figura 8. 6. a) Molino del Centro de Investigaciones en Productos Naturales (CIPRONA);
b) Molino del Laboratorio de Ingeniería Química



Figura 8. 7. a) Material tamizado; b) Tamizador del Laboratorio de Ingeniería Química

Finalmente, el material molido se clasificó para análisis y se almacenó en bolsas de tipo “ziploc” de tamaño mediano, con las identificaciones correspondientes. Las especificaciones del equipo utilizado en este procedimiento se resumen en el Cuadro 8. 2.

Cuadro 8. 2. Características del equipo utilizado para la preparación y secado de muestras de broza de café

Equipo	Modelo	Placa UCR
Secador experimental (CIF)	-	-
Secador experimental (CIGRAS)	-	174396
Bandejas con cedazo	-	-
Molino	-	0995
Tamizador	Westinghouse	315P101-A
Tamices de malla 20, 25, 30, 35, 50, 60	-	-

8.5.2 Condiciones de preparación y secado de muestras de chips de madera

Como se mencionó previamente, las muestras de chips o astillas de madera, ilustradas en la Figura 8. 8, fueron recibidas secas directamente del Centro de Investigación en Innovación Forestal (CIF) del Instituto Tecnológico de Costa Rica. El proceso de secado para análisis se llevó a cabo a una temperatura de $103 \pm 1^\circ\text{C}$ en un secador convencional por un período de 18 horas aproximadamente, de acuerdo con la norma ASTM E871-82, específica para combustibles derivados de madera (American Society for Testing and Materials, 2013g.).



Figura 8. 8. Chips de madera para análisis químico

El material se distribuyó en bandejas de aluminio debidamente identificadas, procurando mantener un espesor máximo de 1 cm de la cama de sólidos. Posterior al proceso de secado se llevó el material a molienda y se tamizó por un período aproximado de 15 minutos, de acuerdo con la norma ASTM E1757, utilizando tamices de malla 20, 25, 30, 35, 50, 60, y descartando los fondos, de igual manera que para las muestras de broza de café. El material molido se clasificó para análisis y se almacenó en bolsas de tipo “ziploc” de tamaño mediano, y se identificó con el código: Muestra M1-C. Las especificaciones del equipo utilizado en este procedimiento experimental se resumen en el Cuadro 8. 3.

Cuadro 8. 3. Características del equipo utilizado para la preparación y secado de muestras de chips de madera

Equipo	Modelo	Placa UCR
Secador	Venticell	-
Molino	-	0995
Tamizador	Westinghouse	315P101-A
Tamices de malla 20, 25, 30, 35, 50, 60	-	-

8.6 Descripción de los análisis de caracterización fisicoquímica

En esta sección se realiza una descripción breve de los análisis químicos desarrollados para la determinación de las propiedades fisicoquímicas de las biomásas de madera y broza de café, correspondientes a la materia prima de la presente investigación. Los instrumentos aplicados constituyen normas y metodologías analíticas estandarizadas específicas para cada uno de los análisis requeridos y revisadas de forma continua por ASTM International (American Society for Testing and Materials).

Todos los procedimientos analíticos descritos se llevaron a cabo en diferentes centros de investigación de la Universidad de Costa Rica, bajo el marco del proyecto de investigación “ENERGÍA QUÍMICA A PARTIR DE PROCESOS DE GASIFICACIÓN DE BIOMASA”, del Centro de Investigación en Electroquímica y Energía Química (CELEQ). En el Cuadro 8. 4, se presenta la matriz de análisis fisicoquímicos que se conformó al inicio

de la investigación, en la que se incluyó cada análisis, metodología y laboratorio o centro de investigación.

Cuadro 8. 4. Matriz de análisis fisicoquímicos para la caracterización de muestras de broza de café y madera

Análisis	Metodología	Laboratorio/ Centro de Investigación
Contenido de humedad inicial	Preparación de muestras y estimación del contenido de humedad por diferencia, de acuerdo con las normas ASTM E-1757 y ASTM E871.	- Laboratorio de Ingeniería Química - Laboratorio de Productos Forestales (Unidad ReForesta, INII)
Secado de muestras	Método de secado, con ayuda del horno de la Unidad de Recursos Forestales. Método de secado, con ayuda del secador experimental del CIF. Método de secado, con ayuda del secador experimental del área de procesamiento agrícola de muestras.	- Laboratorio de Productos Forestales (Unidad ReForesta, INII) - Centro de Investigación en Innovación Forestal (CIF) - Centro para Investigaciones en Granos y Semillas (CIGRAS)
Contenido de humedad en base seca	Preparación de muestras y estimación del contenido de humedad por diferencia, de acuerdo con las normas ASTM E-1757 y ASTM E871.	- Laboratorio de Productos Forestales (Unidad ReForesta, INII)
Contenido de cenizas	Determinación del contenido de cenizas, expresado como el porcentaje de residuo restante después de la oxidación seca a 550 °C a 600 °C, según lo establecido en la norma ASTM E1755-0.	- Laboratorio de Productos Forestales (Unidad ReForesta, INII) - Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ) - Centro de Investigaciones en Tecnología de Alimentos (CITA)
Contenido de materias volátiles	Determinación del contenido de materias volátiles como el porcentaje de productos gaseosos resultantes de la calcinación de biomasa a 950 °C, según lo establecido en la norma ASTM 872.	- Laboratorio de Productos Forestales (Unidad ReForesta, INII) - Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ)

Cuadro 8. 4. (Continuación) Matriz de análisis fisicoquímicos para la caracterización de muestras de broza de café y madera

Análisis	Metodología	Laboratorio/ Centro de Investigación
Contenido de carbono fijo	Determinación por diferencia, posterior a la caracterización previa de los parámetros de humedad, cenizas y compuestos volátiles del material, de acuerdo con la norma ASTM D-3172.	- Laboratorio de Productos Forestales (Unidad ReForesta, INII) - Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ)
Análisis elemental (C, N, S)	Análisis químico completo de abono sólido orgánico, mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma, según un método estandarizado propio del centro de investigación (CIA-SC09-01-01-P10).	- Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA)
Análisis de metales pesados	Análisis de metales pesados mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Atómica por Plasma, según un método estandarizado propio del centro de investigación (CIA-SC09-01-01-P10). Análisis de metales pesados mediante la técnica de Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP), según el método interno “Medición de elementos en matrices acuosas por ICP” del CELEQ.	- Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA) - Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ)
Poder calorífico	Estimación del poder calorífico del material haciendo uso de una bomba calorimétrica adiabática, según la norma ASTM D240.	- Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ)
Análisis termogravimétrico (TGA)	Realización del análisis termogravimétrico de la broza de café, mediante un equipo TGA Q5000 IR, de acuerdo con los procedimientos estandarizados según las normas ASTM E914-83 y ASTM E1582-93.	- Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LanammeUCR)
Carbohidratos estructurales (hemicelulosa, celulosa)	Determinación del contenido de carbohidratos de la biomasa, bajo el marco de las normas INTE-ISO/IEC 17025:2005 e ISO 17025.	- Centro de Investigaciones en Tecnología de Alimentos (CITA)

Cuadro 8. 4. (Continuación) Matriz de análisis fisicoquímicos para la caracterización de muestras de broza de café y madera

Análisis	Metodología	Laboratorio/ Centro de Investigación
Lignina	Estimación del contenido de lignina de la muestra de biomasa, bajo el método de ensayo bromatológico.	- Centro de Investigaciones en Nutrición Animal (CINA)

8.6.1 Determinación del contenido de humedad inicial

El contenido de humedad inicial de la biomasa se determinó en el Laboratorio de la unidad de Recursos Forestales de la universidad de Costa Rica, con base al método gravimétrico establecido en la norma ASTM E871-82 para combustibles derivados de la madera (American Society for Testing and Materials, 2013g.). Las muestras se distribuyeron en bandejas de aluminio debidamente identificadas, con una masa inicial de aproximadamente 300 g y un espesor de cama de sólidos no mayor a 1 mm, como se puede observar en la Figura 8. 9.



Figura 8. 9. Muestras de biomasa húmeda de broza de café distribuidas en bandejas de aluminio

El valor de interés se calculó por diferencia de peso, bajo calentamiento en horno con condiciones controladas de 103 ± 1 °C por un período de 16 h para el caso de la madera, y

45 ± 3 °C por un período de 4-5 días para el caso de la broza. El material se consideró seco cuando el cambio en el contenido de humedad fue menor al 1% (American Society for Testing and Materials, 2015c.).

Posterior al secado y determinación de la humedad, se llevó a cabo la molienda, tamizado y almacenaje de las muestras para los análisis futuros. El equipo utilizado en este procedimiento experimental se muestra en el Cuadro 8. 5.

Cuadro 8. 5. Características del equipo utilizado para la determinación del contenido de humedad inicial de las muestras de biomasa

Equipo	Modelo	Placa UCR
Horno	Humboldt H30145E	-
Bandejas de aluminio	-	-
Balanza analítica	A&D FX-1200i	320389

8.6.2 Análisis próximo: Contenido de humedad, cenizas, materias volátiles y carbono fijo

El análisis próximo se realizó en su totalidad en el Laboratorio de la unidad de Recursos Forestales de la universidad de Costa Rica. En la presente sección, se describe la metodología seguida para cada propiedad en particular. Las características del equipo utilizado para este procedimiento experimental se muestra en el Cuadro 8. 6.

Cuadro 8. 6. Características del equipo utilizado para el análisis próximo de las muestras de biomasa

Equipo	Modelo	Placa UCR
Horno	Humboldt H30145E	-
Mufla	Thermolyne/Thermo - Scientific	305145
Crisoles de porcelana	-	-
Balanza analítica	A&D FX-1200i	320389

8.6.2.1 Contenido de humedad en base seca:

Para la determinación del contenido de humedad en base seca, se utilizó el método gravimétrico descrito en la sección anterior. El material se colocó en crisoles de porcelana

previamente pesados hasta masa constante y se depositó en el horno con condiciones controladas de 103 ± 1 °C por un período de 16-18 h tanto para la biomasa de madera como la de broza de café, como se ilustra en la Figura 8. 10.



Figura 8. 10. Crisoles de porcelana en horno para determinación de humedad y porcentaje de sólidos totales en muestras de broza de café y madera

Posterior a dicho período de tiempo, se colocaron los crisoles en el desecador hasta que se enfriaran, se registró el nuevo peso y se realizó la respectiva corrección por el porcentaje de sólidos totales.

8.6.2.2 Contenido de cenizas:

El contenido de cenizas se determinó como el residuo sólido remanente de un proceso de oxidación seca de 1 g de biomasa a 575 ± 25 °C por un período de tres horas, de acuerdo con la norma ASTM E1755 para biomasa de madera, materiales herbáceos, residuos agroindustriales y papel de desecho (American Society for Testing and Materials, 2015b.).

Se utilizó una muestra del material en crisoles de porcelana con tapa, identificados, previamente calcinados para eliminar posibles impurezas, y llevados a masa constante.

El material distribuido en los crisoles se precalentó hasta una temperatura de 250 °C por un período de 30 min, y posteriormente se incineró a 575 °C en una mufla Thermo-Scientific (ver Figura 8. 11).



Figura 8. 11. Mufla Thermo-Scientific del Laboratorio de la Unidad de Recursos Forestales

Finalmente, cuando los crisoles se enfriaron, se dejaron reposando en un desecador, previo a registrar su peso en la balanza analítica. Las cenizas remanentes del proceso, tanto de broza de café, como de madera, se muestran en la Figura 8. 12 y Figura 8. 13.



Figura 8. 12. Cenizas de broza de café obtenidas al final del proceso de oxidación seca



Figura 8. 13. Cenizas de chips de madera obtenidas al final del proceso de oxidación seca

8.6.2.3 Contenido de materias volátiles:

El contenido de materias volátiles se determinó según la norma ASTM E872-82 como el porcentaje de productos gaseosos a partir de la cuantificación de la pérdida de peso resultante del calentamiento de 1 g de biomasa bajo condiciones controladas de $950 \pm 20^\circ\text{C}$ por un período aproximado de 7 min en una mufla (American Society for Testing and Materials, 2013h.). Se utilizaron los mismos crisoles que para el análisis anterior; no obstante, calcinados previamente a 1000°C para eliminar posibles partículas que sean volátiles a esa temperatura y puedan influir en el resultado final. En la Figura 8. 14 se observan los residuos generados en el proceso.



Figura 8. 14. Residuos de la determinación de materias volátiles mediante calentamiento a 950°C

8.6.2.4 Contenido de carbono fijo:

El contenido de carbono fijo corresponde a un valor calculado, el cual se determinó mediante la suma de los porcentajes de humedad, cenizas y materia volátil, sustraída de 100%; siempre y cuando todos los porcentajes se encuentren en una misma base de referencia de humedad (American Society for Testing and Materials, 2013f.).

8.6.3 *Análisis elemental: CHONS*

El análisis elemental se realizó en el Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA) de la Universidad de Costa Rica, dentro de la categoría de Análisis Químico para Abonos Orgánicos.

El método utilizado correspondió al método interno CIA-SC09-01-01-P10 del centro de investigación, el cual consistió en la aplicación de la técnica de espectroscopía de emisión atómica con plasma (ICP-OES).

8.6.4 *Análisis de metales*

El análisis de metales se realizó en el Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ) de la Universidad de Costa Rica de acuerdo con el método interno “*Medición de elementos en matrices acuosas por ICP*” del centro de investigación.

Este método, de manera similar al del Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA), residió en la aplicación de la técnica de espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP).

En la Figura 8. 15 se muestra el equipo de laboratorio utilizado para este análisis.



Figura 8. 15. Espectroscopio de emisión atómica con plasma (ICP) del Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ)

8.6.5 Carbohidratos estructurales (hemicelulosa, celulosa) y lignina

El análisis de carbohidratos estructurales y lignina se realizó en el Centro de Investigaciones en Nutrición Animal (CINA) de la Universidad de Costa Rica mediante un analizador de fibras de marca ANKOM.

El método utilizado en el centro de investigación se basó en la norma AOAC 973.18, que consiste en la aplicación de un detergente catiónico para la remoción de carbohidratos lábiles en medio ácido, proteínas que no forman complejos con los productos de reacciones de Maillard y grasas.

La técnica, también conocida como “fibra soluble”, permite la obtención de un residuo fibroso que consiste principalmente en celulosa y lignina, para el caso de productos de origen vegetal (Association of Analytical Communities, 1973).

8.6.6 Poder calorífico

La determinación del poder calorífico de las biomásas de madera y broza de café, se realizó en el Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ) de la Universidad de Costa Rica de acuerdo a la norma ASTM D240 para combustibles de hidrocarburos líquidos.

La metodología se basó en la determinación del calor de combustión de una muestra mediante el uso de un calorímetro de bomba con flujo de oxígeno bajo condiciones de temperatura y presión controladas (American Society for Testing and Materials, 2014a.).

Las condiciones de operación del sistema fueron definidas internamente por el personal del laboratorio del centro de investigación.

8.6.7 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de las biomásas se llevó a cabo en la Unidad de Materiales y Pavimentos del Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LANAMME) de la Universidad de Costa Rica, mediante el uso del equipo analizador TGA Q5000 IR de la marca TA Instruments, el cual se ilustra en la Figura 8. 16.

Los ensayos se realizaron en una rampa de calentamiento de 10 °C/min, con un rango de temperaturas desde 40°C como valor inicial hasta 990 °C como valor final, y un flujo de nitrógeno de 90 ml/min para mantener una atmósfera inerte en el sistema.

El material analizado se tamizó previamente para asegurar un tamaño de partícula menor a 300 µm (malla 500), según lo recomendado en la literatura (Seebauer, Petek, & Staudinger, 1997).



Figura 8. 16. Equipo para análisis termogravimétrico TGA Q5000 IR (Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales, 2017)

9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La energía juega un papel de gran importancia en el presente y el futuro de la humanidad. En los últimos años se ha venido observando un crecimiento rápido y constante de la demanda energética a nivel internacional, de modo que la diversificación de fuentes de materia prima para la producción de energía es fundamental para suplir el requerimiento energético de la población.

Tomando en cuenta la disminución significativa actual de las reservas de combustibles fósiles, la fluctuación de precios y la necesidad de minimizar el impacto ambiental debido al efecto invernadero por el aumento del CO₂ atmosférico, se considera a la biomasa natural como una fuente renovable de energía con gran potencial para la sustitución de los combustibles fósiles. A pesar de que la biomasa por sí misma satisface el 14% de las demandas de energía globales (Demirbas, 2004), los combustibles de origen biomásico representan recursos energéticos que aún se encuentran incompletos, como resultado del desconocimiento general sobre la composición y propiedades del material, debido a la variabilidad en cuanto al origen y características heterogéneas propias de los residuos.

Como consecuencia de lo anterior, globalmente se han llevado a cabo diversas investigaciones con el propósito de recolectar cantidades importantes de datos tanto sobre biomasa como de los productos posteriores a los procesos de conversión energética, con el propósito de sentar los precedentes de una base de datos significativa en la literatura, que pueda ser utilizada tanto para la caracterización y clasificación, como para el uso sostenible de las biomásas de interés a escala industrial.

En el presente estudio se lleva a cabo una caracterización fisicoquímica de broza de café procedente de tres zonas geográficas distintas del país, enfocada a su aplicación como biomasa para generación de energía mediante el proceso termoquímico de gasificación.

En este capítulo, se realiza una descripción breve sobre las modificaciones realizadas a los procedimientos analíticos para adecuarlos en función de las características propias del material, una descripción de las zonas geográficas de estudio seleccionadas y la determinación experimental junto con el desarrollo de los correspondientes análisis estadísticos del contenido de humedad inicial, análisis próximo (humedad en base seca, cenizas, materias volátiles y carbono fijo), análisis último (contenido de C, H, O, N, S, metales y elementos traza), poder calorífico y contenido de materia orgánica (celulosa, hemicelulosa y lignina).

La selección de los parámetros fisicoquímicos a determinar se realiza con base en lo establecido por la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM), el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL), la Agencia Internacional de Energía (IEA; por sus siglas en inglés: International Energy Agency) y otras fuentes de la literatura, al respecto de las propiedades físicas y químicas de la biomasa que son relevantes para el diseño adecuado del proceso.

9.1 Caracterización de biomasa a nivel internacional

La identificación y caracterización de propiedades fisicoquímicas de un combustible sólido representa una etapa fundamental durante su investigación y aplicación, dado que el análisis composicional determina directamente la calidad, las aplicaciones potenciales y los posibles problemas ambientales relacionados a cualquier combustible (Demirbas, 2004) (García, Pizarro, Lavín, & Bueno, 2012).

Como se menciona anteriormente, la caracterización adecuada de cualquier material biomásico a ser utilizado como combustible para procesos termoquímicos de gasificación, específicamente, debe contemplar como mínimo, la lista de análisis establecidos por Basu (2013) y por la Agencia Internacional de Energía (IEA, s.f.).

De manera general, según la literatura consultada, la variabilidad en cuanto a la composición de la biomasa se debe a factores tales como el tipo, especie o parte de la planta

(Monti, Virgilio, & Venturi, 2008), los procesos de crecimiento y habilidad de la especie para extraer selectivamente compuestos específicos del agua, suelo y aire, las condiciones de crecimiento, por ejemplo la localización geográfica (McKendry, 2002a.), el clima, la estación en que se recolecta el material, el tipo de suelo y la edad de la planta.

Otros factores influyentes, comprenden los tipos de fertilizantes y pesticidas utilizados, según sea el caso, la distancia de los cultivos respecto a fuentes de contaminación, los tiempos de recolección, metodologías de muestreo, condiciones de almacenamiento y transporte, contaminación del material con partículas de polvo, suelo o tierra, y variaciones en las fracciones de cenizas, entre otras (Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010).

9.2 Normas y procedimientos analíticos para caracterización fisicoquímica de biomasa

A nivel internacional, la IEA define los parámetros críticos de la materia prima que influyen directamente en la calidad del gas de síntesis producido, desempeñan un papel decisivo en la selección de la tecnología de gasificación y afectan globalmente el sistema de conversión para el caso de biomásas de madera y herbáceas (IEA, s.f.).

No obstante, debido a la gran variabilidad de la biomasa, aún no se encuentran metodologías estandarizadas para el desarrollo de la totalidad de los análisis de caracterización fisicoquímica requeridos para el caso de biomásas herbáceas o residuos agroindustriales.

Es por ello, que muchos de los procedimientos analíticos para la broza de café se aproximan con las normas correspondientes a las establecidas para el caso de la madera.

De modo que, a partir de lo anterior, resulta importante considerar que, como consecuencia del tipo de material, puede requerirse el desarrollo de algunas modificaciones a los procedimientos, lo cual se discute brevemente en la siguiente sección.

9.2.1 Modificaciones a nivel procedimental

Los procedimientos analíticos utilizados para cada uno de los análisis de caracterización fisicoquímica se resumen en el Cuadro 9. 1.

Cuadro 9. 1. Procedimientos analíticos para la caracterización fisicoquímica de broza de café

Análisis químico	Procedimiento analítico
<i>Metodología general de análisis</i>	ASTM E870-82: Combustibles de madera
<i>Recolección y preparación de muestras</i>	ASTM E1757-01: Biomásas de madera, materiales herbáceos, residuos agroindustriales y papel de desecho
<i>Análisis próximo: contenido de humedad, cenizas, materias volátiles y carbono fijo</i>	E871-82: Combustibles derivados de madera E1755-01: Biomásas de madera, materiales herbáceos, residuos agroindustriales y papel de desecho E872-82: Combustibles derivados de madera
<i>Análisis último: análisis elemental</i>	CIA-SC09-01-01-P10: Abonos orgánicos (Método interno del Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA), de la Universidad de Costa Rica)
<i>Análisis de metales</i>	ICP: Matrices acuosas (Método interno del Centro de Electroquímica y Energía Química, de la Universidad de Costa Rica)
<i>Carbohidratos estructurales (hemicelulosa, celulosa) y lignina</i>	AOAC 973.18: Fibra ácida detergente y lignina en alimento animal
<i>Poder calorífico</i>	ASTM D240-14: Combustibles de hidrocarburos líquidos

La metodología general de análisis, definida por las normas ASTM y NREL, establece como etapas de caracterización a los procedimientos del análisis próximo, análisis último

(CHONS) y poder calorífico para combustibles de madera. En relación con la broza de café, la primera modificación realizada a estos conjuntos de normas corresponde a la adición del análisis de metales y elementos traza, además del análisis del contenido de materia orgánica, es decir, carbohidratos estructurales y lignina, cuya relevancia para el proceso de gasificación es alta, según lo expresa la IEA (IEA, s.f.).

En cuanto a la segunda modificación, esta comprende la actualización de la metodología para la determinación del poder calorífico, ya que la norma establecida originalmente (ASTM E711), se encuentra retirada de circulación. Por lo que, para el presente proyecto, se utilizó el método interno del Centro de Electroquímica y Energía Química, que corresponde a la norma ASTM D240.

En cuanto a la metodología de recolección y preparación de muestras, dentro de la cual se contempla la determinación gravimétrica del contenido de humedad inicial, no se requiere realizar modificaciones, puesto que la norma ASTM E1757 ya contempla el procesamiento de biomásas de residuos agroindustriales que ingresan con altos niveles de humedad.

Lo anterior se cumple también para el caso del análisis del contenido de cenizas, dentro de los procedimientos del análisis próximo, puesto que la norma aplica para residuos agroindustriales.

En cuanto a los contenidos de humedad en base seca, materias volátiles y carbono fijo, al ser métodos gravimétricos con condiciones de análisis específicas en función de su uso para caracterización de combustibles de acuerdo con Basu (2013), tampoco requieren ser modificadas, por lo que se mantienen los procedimientos establecidos en las normas ASTM y NREL.

En la Figura 9. 1, se muestra un esquema de las etapas del proceso de preparación de las muestras de broza de café y madera para caracterización fisicoquímica.

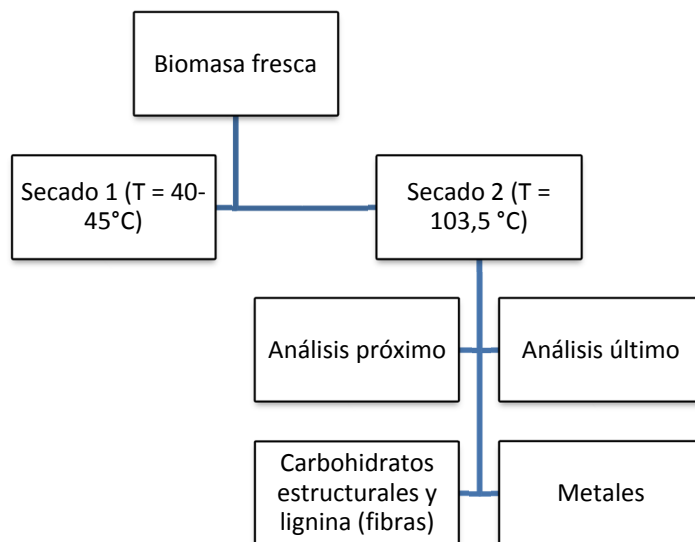


Figura 9. 1. Etapas del proceso de preparación de las muestras de broza de café y madera para caracterización fisicoquímica

La metodología empleada para el análisis elemental corresponde a un método interno del Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA).

Originalmente este análisis se desarrolla de acuerdo con metodologías ASTM que utilizan un equipo analizador CHN automático; no obstante, al no contar con este equipo dentro de la universidad, se procede a efectuar el análisis de acuerdo con el método del centro de investigación, definido para abonos orgánicos.

De similar manera, las metodologías para la determinación de metales, poder calorífico, carbohidratos estructurales y lignina, corresponden a metodologías adaptadas según las normativas internas del Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ), para el caso del poder calorífico y el análisis de metales por espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo; y las normativas del Centro de Investigaciones en Nutrición Animal (CINA), para el caso de la determinación de los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina.

9.2.2 Incidencia en procesos de conversión termoquímica

La caracterización fisicoquímica de la broza de café como biomasa para ser utilizada con propósitos energéticos mediante un método de conversión termoquímica, como lo es la gasificación, es una parte vital del proceso. Esto debido a que los parámetros definidos previamente proporcionan la información crítica que se requiere para el diseño adecuado y el mejor conocimiento del proceso.

La incidencia de cada parámetro en particular sobre el proceso de gasificación se aborda de manera más detallada a lo largo de la discusión de los resultados experimentales en la siguiente sección.

9.3 Caracterización fisicoquímica de broza de café

9.3.1 Diferencias de la broza de café respecto a otras biomasas

La broza de café, mostrada en la Figura 9. 2, se define como una Biomasa Herbácea y Agrícola, según la clasificación establecida por Vassilev, et al. (2010), en función de su origen y método de procesamiento.



Figura 9. 2. Biomasa de broza de café: a) fresca; b) deshidratada

El autor especifica que existen diferencias apreciables a nivel composicional entre las diversas variedades de biomasa. Para el caso del tipo de biomasa mencionado, se establece que este cuenta con mayores cantidades de carbono fijo, potasio, oxígeno y materias

volátiles respecto a las demás clasificaciones, dentro de las cuales se contemplan los grupos: *Madera y Biomasa Leñosa*, *Biomasa Animal*, *Biomasa Contaminada*, entre otros.

Por otro lado, contiene menores cantidades de carbono, hidrógeno y calcio. De modo que, es de esperar esta clase de tendencias para efectos de la broza de café, al pertenecer a este grupo.

En comparación con el carbón, la broza de café, al ser una biomasa de origen natural, contiene mayores cantidades de humedad, materias volátiles, contenidos de calcio, cloro, hidrógeno, potasio, magnesio, manganeso, oxígeno y silicio.

Al mismo tiempo, cuenta con menores concentraciones de aluminio, carbono, hierro, nitrógeno, azufre y titanio, respecto al combustible fósil (Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010; Vassilev, Vassileva, & Vassilev, 2015).

9.3.2 Caracterización de las zonas geográficas de estudio

Los sitios de estudio para el presente proyecto se muestran en la Figura 9. 3, correspondiente al Mapa Digital de Suelos de Costa Rica, de acuerdo con el sistema Soil Taxonomy USDA (Mata, Rosales, Vazquez, & Sandoval, 2016).

De acuerdo con lo anterior, se observa que las zonas geográficas de estudio corresponden a tres órdenes de suelo distintos, a saber: Ultisol/Inceptisol, Andisol/Inceptisol y Ultisol, los cuales presentan variaciones composicionales entre sí, y corresponden a las zonas de San Marcos de Tarrazú en San José, Santa Rosa de Turrialba y Miramar de Puntarenas, respectivamente.

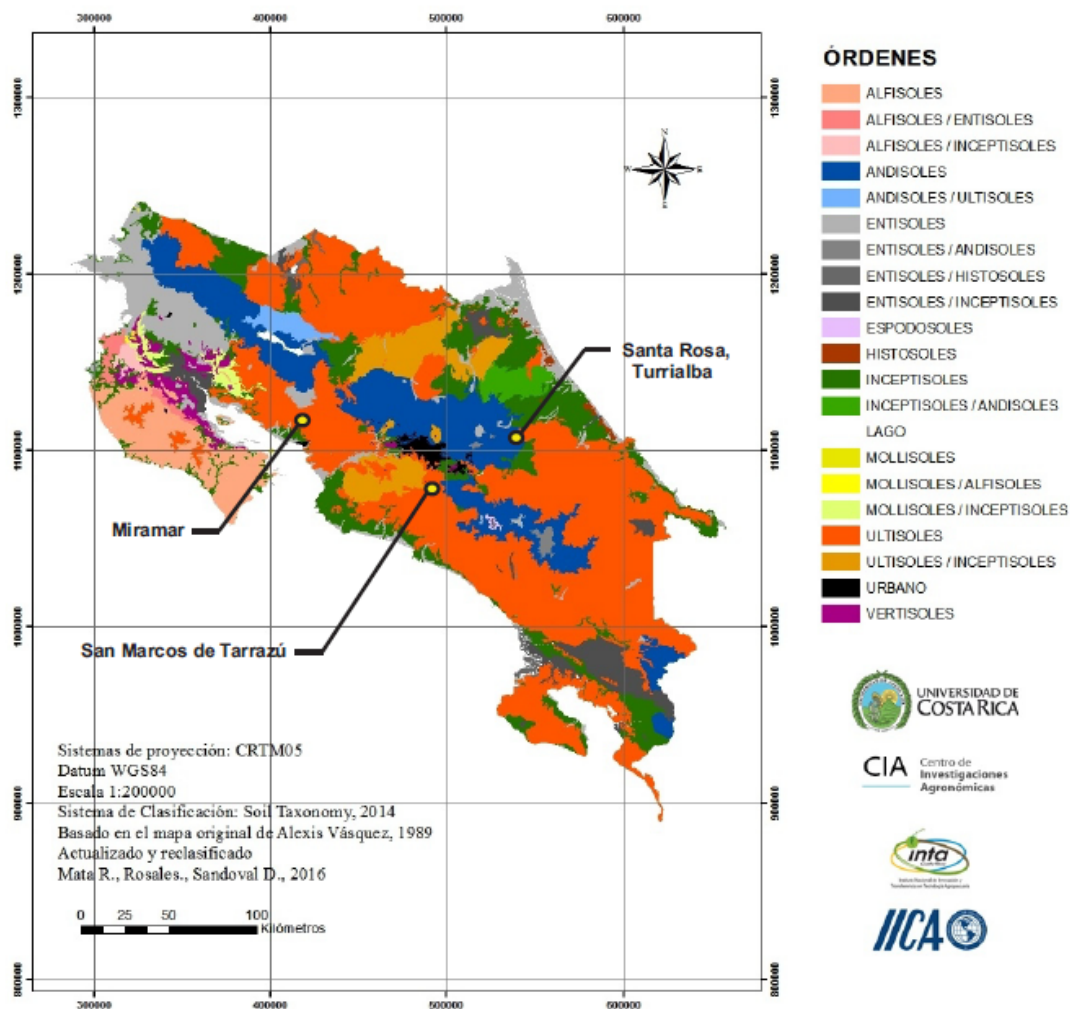


Figura 9. 3. Ubicación de las zonas geográficas de estudio sobre el Mapa Digital de Suelos de Costa Rica

Por otro lado, con objeto de clasificar las zonas en función de sus características climáticas, los tres sitios de estudio se ubican en el mapa de Zonas de Vida de Holdridge presentado en la Figura 9. 4.

A partir de la información que se extrae del mapa, se establece que la zona de San Marcos de Tarrazú se clasifica como Bosque Muy Húmedo Premontano/Montano Bajo, la zona de Santa Rosa de Turrialba como Bosque Muy Húmedo Premontano, y la zona de Miramar como Bosque Húmedo Tropical.

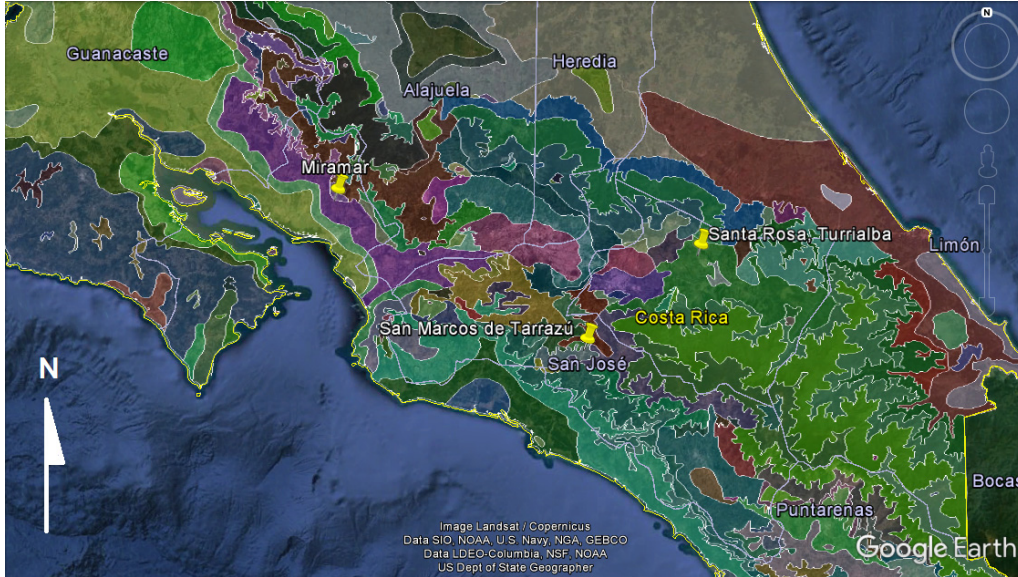


Figura 9. 4. Ubicación de las zonas geográficas de estudio sobre el mapa de Zonas de Vida de Holdridge para Costa Rica [Adaptado de Google Earth]

Tal y como se mencionó en el Capítulo 8, la selección realizada de los sitios de estudio se lleva a cabo tomando en cuenta diferencias de altitud, condiciones climáticas y de terreno, que podrían influir en las características del material y eventualmente en el proceso de gasificación como tal. Dado que el Plan Piloto del Instituto Costarricense del Café (ICAFE) procura el desarrollo de esta tecnología como alternativa para el tratamiento de los residuos del proceso productivo de café en cualquier zona del país, es fundamental evaluar la incidencia de este último factor. En el Cuadro 9. 2, se muestran algunas generalidades sobre las tres zonas de estudio.

Cuadro 9. 2. Características de las zonas geográficas de estudio

Parámetro	Zona geográfica		
	San Marcos de Tarrazú, San José	Santa Rosa, Turrialba	Miramar, Puntarenas
Altitud (msnm)	1200 – 1900	500 – 1400	340
Precipitación (mm)	3400	2800	3500
Temperatura (°C)	18	23	31
Humedad relativa (%)	75	82	60 – 80

Fuente: (IMN, s.f.)

9.3.3 Resultados experimentales

A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la caracterización fisicoquímica de las muestras de broza de café procedentes de las tres zonas en estudio. Para cada uno de los parámetros determinados experimentalmente, se desarrolla el correspondiente análisis estadístico de varianza con un factor (ANOVA) en Minitab y una prueba de comparación múltiple de Tukey en el software JMP de SAS, con el propósito de evaluar la incidencia geográfica sobre las características de la broza de café y su influencia en el proceso de gasificación a partir del contraste de la hipótesis nula de que las medias de las tres poblaciones son iguales, frente a la hipótesis alternativa de que por lo menos una de las poblaciones difiere de las demás en cuanto a su valor esperado. Matemáticamente, lo anterior se expresa de la siguiente manera:

Hipótesis nula (H_0):	$\tau_1 = \tau_2 = \tau_3 = 0$
Hipótesis Alternativa (H_A):	$\tau_i \neq 0$ para algún i

El valor de significancia dado es $\alpha=0,05$ para un 95% de confianza.

Dado que la caracterización del material biomásico a utilizar como materia prima es fundamental para el diseño y la puesta en marcha de cualquier proceso termoquímico en general, se realiza, adicionalmente al análisis de varianza, una comparación de los valores obtenidos para la broza de café tomando como referencia los determinados experimentalmente para chips de madera, analizados de manera simultánea con los primeros y presentados en el Cuadro 9. 3.

Cuadro 9. 3. Resumen de resultados de caracterización fisicoquímica para chips de madera

	Análisis químico	Valor promedio	Metodología de análisis
<i>Análisis próximo</i> ¹	<i>Contenido de humedad inicial (%)</i> ¹	29,20	ASTM E1757
	<i>Contenido de humedad en base seca (%)</i>	8,76	ASTM E871
		6,00 ²	CIA-SC09-01-01-P10

Centros de investigación para el desarrollo de los análisis: ¹Laboratorio de Recursos Forestales; ²Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA); ³Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ); ⁴Centro de Investigaciones en Nutrición Animal (CINA).

Cuadro 9. 3. (Continuación) Resumen de resultados de caracterización fisicoquímica para chips de madera

Análisis químico		Valor promedio	Metodología de análisis
<i>Análisis próximo</i> ¹	<i>Contenido de cenizas (%)</i>	4,84	ASTM 1755
	<i>Contenido de materias volátiles (%)</i>	88,82	ASTM E872
	<i>Contenido de carbono fijo (%)</i>	6,35	ASTM E870
<i>Análisis último</i> ²	<i>N (%)</i>	0,59	CIA-SC09-01-01-P10
	<i>P (%)</i>	0,08	
	<i>Ca (%)</i>	0,97	
	<i>Mg (%)</i>	0,12	
	<i>K (%)</i>	0,43	
	<i>S (%)</i>	0,10	
	<i>Fe (mg/kg)</i>	1179,00	
	<i>Cu (mg/kg)</i>	16,00	
	<i>Zn (mg/kg)</i>	39,00	
	<i>Mn (mg/kg)</i>	103,00	
	<i>B (mg/kg)</i>	16,00	
	<i>C (%)</i>	46,23	
	<i>Relación C/N</i>	79,00	
<i>H₂O (pH)</i>	6,80		
<i>CE (mS/cm)</i>	1,30		
<i>Análisis de metales y elementos traza</i> ³	<i>Al (mg/kg)</i>	68,00	ICP
	<i>Ca (mg/kg)</i>	5600,00	
	<i>Cu (mg/kg)</i>	4,70	
	<i>Sn (mg/kg)</i>	127,00	
	<i>Fe (mg/kg)</i>	499,00	
	<i>Mg (mg/kg)</i>	703,00	
	<i>Mn (mg/kg)</i>	50,00	
<i>K (mg/kg)</i>	1100		
<i>Na (mg/kg)</i>	515,00		
<i>Zn (mg/kg)</i>	14,80		
<i>Carbohidratos estructurales y lignina</i> ⁴	<i>Contenido de hemicelulosa (%)</i>	12,20	AOAC 973.18
	<i>Contenido de celulosa (%)</i>	51,70	
	<i>Contenido de lignina (%)</i>	23,20	
	<i>Poder calorífico (MJ/kg)</i> ³	14,30	

Centros de investigación para el desarrollo de los análisis: ¹Laboratorio de Recursos Forestales; ²Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA); ³Centro de Electroquímica y Energía Química (CELEQ); ⁴Centro de Investigaciones en Nutrición Animal (CINA).

La caracterización de los chips de madera es de gran importancia, dado que uno de los principales objetivos que persigue el Plan Piloto del Instituto Costarricense del Café (ICAFFE) para la utilización de los residuos del proceso productivo del café con miras a la generación de energía, comprende la búsqueda del desarrollo de una transferencia tecnológica de un proceso de conversión termoquímica mediante gasificación con madera, a un proceso de gasificación con broza de café.

9.3.3.1 Determinación del contenido de humedad inicial

En el Cuadro 9. 4 se registran los resultados de la determinación del contenido de humedad inicial realizado a las muestras de broza de café en el Laboratorio de la Unidad de Recursos Forestales de la Universidad de Costa Rica.

Cuadro 9. 4. Contenido de humedad inicial para las muestras de broza de café

Muestra	Contenido de humedad inicial (%)
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	85,03
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	84,64
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	83,09
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	86,76
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	85,81
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	85,21
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	79,7
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	78,6
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	77,7

De acuerdo con los valores estimados, se observa que porcentaje de humedad que contiene la broza de café en su estado original es bastante alto para cualquiera de las tres zonas en estudio, con valores que van desde un 77,7% para el caso del material procedente de Turrialba, hasta un 86,76% para la broza recolectada en la zona de Miramar de Puntarenas.

A nivel teórico existe concordancia, puesto que diversos autores establecen que la humedad inicial de diversos tipos de biomasa fresca presentan valores que varían entre 10,00 – 50,00% (García, Pizarro, Lavín, & Bueno, 2012), 2,50 – 62,9% (Vassilev, Vassileva, &

Vassilev, 2015), e incluso superar el 50% (Lestander, 2013) y llegar a un 80% (Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010), en función de diversos parámetros de composición química, condiciones climáticas, variedad de biomasa, condiciones de muestreo y almacenamiento, entre otros. Para el caso de los subproductos del café, las diferencias en cuanto al contenido de humedad inicial se encuentran directamente relacionadas a los factores climáticos de las zonas de estudio, dentro de los que se consideran fundamentales los gradientes de precipitación y temperatura (Liu, Liu, Gong, Wang, & Sun, 2014).

De acuerdo con el Instituto Meteorológico Nacional de Costa Rica, las precipitaciones anuales registradas para las zonas de San Marcos de Tarrazú, Miramar y Turrialba presentan valores de 3.400 mm, 3.500 mm y 2.800 mm anuales respectivamente, evidenciando una correspondencia directa con los valores de humedad determinados (IMN, s.f.).

Por otro lado, en relación con la temperatura, se observa que el porcentaje mayor de humedad corresponde a las muestras procedentes de la zona de Miramar, la cual representa la zona con la temperatura promedio más alta (31 °C), en contraposición con las temperaturas correspondientes a las zonas de San Marcos de Tarrazú (18 °C) y Turrialba (23 °C) (IMN, s.f.).

Los resultados del análisis de varianza se reportan en el Cuadro 9. 5. Dado que el valor P obtenido (0,0002) es menor que 0,05; se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa, es decir, se comprueba la existencia de diferencias significativas entre el contenido de humedad inicial de la broza de café en función de su zona geográfica de procedencia.

Cuadro 9. 5. Resultados del análisis de varianza para el contenido de humedad inicial de las muestras de broza de café

Análisis químico	Normalidad	Homocedasticidad	Valor P	Conclusión
<i>Contenido de humedad inicial (%)</i>	No	Sí	0,0002	Se acepta H_A

El análisis comparativo de Tukey generado en el software JMP de SAS, se presenta en la Figura 9. 5 y en el Cuadro 9. 6, donde en la columna de agrupación se cumple que las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

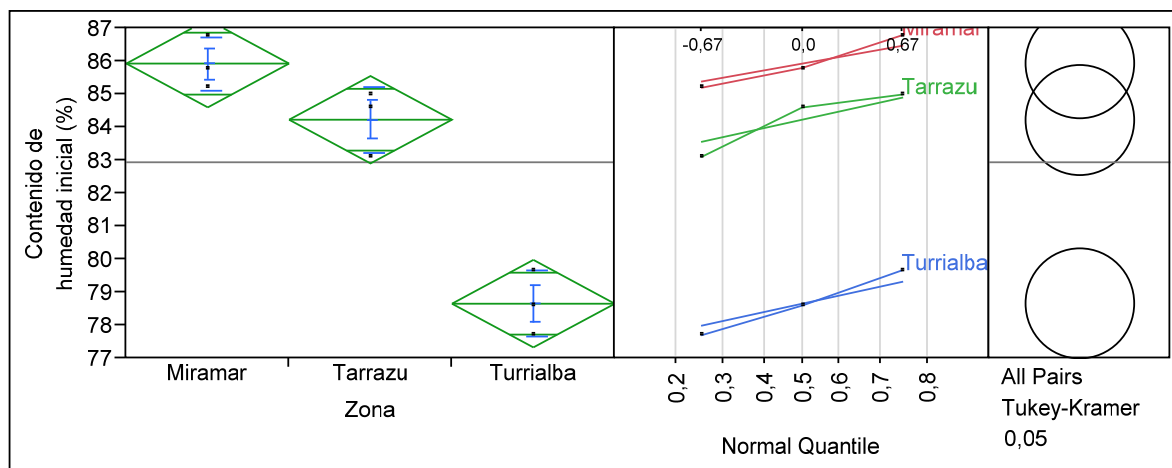


Figura 9. 5. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de humedad inicial, generadas por el software JMP de SAS

A partir de esto, se infiere que la diferencia muestral entre los valores del contenido de humedad inicial para la broza de café de las zonas de Miramar/Tarrazú no es significativa puesto que comparten la misma letra; en contraposición con la comparación entre Miramar/Turrialba y Tarrazú/Turrialba.

Lo anterior se ilustra de manera gráfica en el lado derecho de la Figura 9. 5, donde las muestras que no presentan diferencias significativas entre sí se observan entrelazadas. En el lado izquierdo, por su parte, se destaca el valor de la media muestral de la variable estudiada, de 82,94%, evidenciado por la posición de la línea de corte.

Cuadro 9. 6. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el contenido de humedad inicial de las muestras de broza de café

Análisis químico	Zona geográfica	Agrupación
Contenido de humedad inicial (%)	Miramar	A
	Tarrazú	A
	Turrialba	B

En el Cuadro 9. 7 se sintetizan los cambios presentes entre los resultados del contenido de humedad inicial para las muestras de broza de café, con respecto a los valores correspondientes para la madera.

El contenido de humedad inicial representa un parámetro crítico para la viabilidad del proceso de gasificación. En comparación a la madera, se obtiene que la broza de café presenta un valor sustancialmente mayor de humedad, tal y como se observa en los desvíos absolutos del Cuadro 9. 7.

Cuadro 9. 7. Cambios absolutos del contenido de humedad inicial de la broza de café con respecto a la madera

Parámetro	Desvíos absolutos								
	San Marcos de Tarrazú			Miramar			Turrialba		
	C1	C2	C3	Mi1	Mi2	Mi3	T1	T2	T3
<i>Contenido de humedad inicial (%)</i>	55,8	55,4	53,9	57,6	56,6	56,0	50,5	49,4	48,5

El gran contenido de agua presente en la broza de café tiende a ocasionar una reducción importante en la temperatura dentro del gasificador, puesto que sería necesario destinar una gran cantidad de energía para evaporar la humedad previamente a la etapa de gasificación o combustión.

Lo anterior eventualmente deriva en un incremento en la generación de alquitranes resultantes del craqueo incompleto de hidrocarburos y una reducción importante de la eficiencia térmica del equipo respecto al rendimiento de la operación original con madera, debido a que dicha energía destinada para evaporación, ya no se encontraría disponible para las reacciones de reducción y para la transformación de la energía térmica en energía química del gas.

Choudhury et al. (2015) establecen que un contenido de humedad superior al 30% puede dificultar la ignición del gasificador y reducir el poder calorífico del gas generado en el proceso, como consecuencia del incremento en la producción de hidrógeno y metano

debido a la extensión de la reacción de desplazamiento de gas y la hidrogenación directa de carbono en la biomasa, respectivamente.

Los dos procesos anteriores ocasionan de forma paralela una reducción importante en la producción de monóxido de carbono, el cual presenta un calor de combustión mayor que el del metano e hidrógeno combinados.

Es por ello por lo que, en general, las muestras de broza de café, previo a su utilización como biomasa en un proceso termoquímico, deben ser sometidas a un pretratamiento que involucre un proceso de secado y reducción de tamaño de partícula.

No obstante, a pesar de haber obtenido diferencias estadísticamente significativas entre los porcentajes de humedad inicial de las muestras estudiadas, cabe destacar que, para efectos del sistema de gasificación en estudio, se cumple que la biomasa pasa por un proceso de prensado previo a su alimentación dentro del reactor, tal y como se puede observar en los resultados del proyecto de investigación número 325-B5-513. Como consecuencia de esto, se considera que, para la broza a utilizar como materia prima, esta variable de humedad inicial no es significativa.

9.3.3.2 Análisis próximo

Los resultados del análisis próximo para las muestras de broza de café se presentan en el Cuadro 9. 8. Las determinaciones fueron llevadas a cabo en el Laboratorio de la Unidad de Recursos Forestales de la Universidad de Costa Rica.

A partir de los datos obtenidos, se observa que el contenido de humedad en base seca, con la correspondiente corrección por sólidos totales a 105 °C según la norma ASTM E871-82, se encuentra en un rango global de 9,33% a 13,60%.

En función de la zona geográfica de procedencia, es interesante notar que, en base seca, los resultados del contenido de humedad son inversos a los correspondientes en base húmeda.

En este caso, se obtiene que los mayores porcentajes de humedad en base seca corresponden a las muestras procedentes de Turrialba, las cuales contaron con los menores porcentajes de humedad en base húmeda, inicialmente. El caso contrario ocurre con las muestras procedentes de la zona de Miramar, donde los porcentajes de humedad en base seca son los menores, en contraposición con los respectivos valores en base húmeda, que fueron los mayores.

Cuadro 9. 8. Resultados del análisis próximo para las muestras de broza de café

Muestra	Contenido de sólidos totales (%)	Contenido de humedad (%)	Contenido de cenizas (%)	Contenido de materias volátiles (%)	Contenido de carbono fijo (%)
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	86,63	13,37	12,00	79,16	8,84
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	86,40	13,60	13,55	79,15	7,30
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	87,75	12,25	11,06	80,82	8,12
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	90,67	9,33	13,80	82,80	3,41
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	89,90	10,10	12,83	82,13	5,03
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	90,22	9,78	11,14	82,43	6,43
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	84,01	13,47	10,45	80,77	8,79
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	82,46	10,38	10,4	83,76	5,84
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	82,72	12,3	9,93	81,83	8,24

Lo anterior permite inferir que las muestras procedentes de la zona de Turrialba, a pesar de contar con los menores porcentajes de humedad inicial en base húmeda, son las que

presentan los valores más altos de humedad inherente o de equilibrio, la cual se encuentra absorbida dentro de las paredes celulares del fruto.

Esto concuerda con lo esperado a nivel teórico según Basu (2013) en relación con el incremento de la humedad de equilibrio de la biomasa conforme aumenta la humedad relativa del aire, puesto que se observa que la zona geográfica de Turrialba, precisamente, es la que cuenta con el mayor valor de humedad relativa (82%) respecto a las zonas de San Marcos de Tarrazú (75% HR) y Miramar (60-80%), según el Instituto Meteorológico Nacional de Costa Rica (IMN, s.f.).

Los resultados del contenido de humedad en base seca para las tres zonas se consideran adecuados y concordantes con la teoría para propósitos de gasificación de biomasa, dado que de acuerdo a lo establecido en la literatura, el valor recomendado para este tipo de procesos de aprovechamiento energético debe encontrarse dentro del rango de 10 - 15% (Choudhury, Chakma, & Moholkar, 2015), por las razones especificadas en la sección anterior.

En cuanto al contenido de cenizas, se obtiene que los valores determinados experimentalmente varían entre 9,93 – 13,80%, donde los mayores porcentajes son observados para las muestras de la zona de Miramar, y los menores para el caso de Turrialba. Respecto a la literatura, se encuentra concordancia en relación con varias fuentes, dado que el valor esperado se encuentra entre 0,10 – 34,30% (Vassilev, Vassileva, & Vassilev, 2015), 0,50 – 22,90% (García, Pizarro, Lavín, & Bueno, 2012), 5,00 – 20,00% (Yao, y otros, 2005), 0,43 – 13,43% (Virmond, y otros, 2012) y 0,50 – 22,60% (Demirbas, 2004).

La variabilidad entre los contenidos de ceniza obtenidos para la broza de café en relación con su zona de procedencia se adjudica, entre otras cosas, al hecho de que las plantas absorben macronutrientes, micronutrientes y elementos traza del suelo, el cual a su vez, en función de la interacción entre factores como el clima, la biota, el material parental, la

topografía y el tiempo, presenta variaciones y propiedades que afectan en las variables de respuesta que dependen de sus características específicas (Ahrens & Arnold, 2011).

Adicionalmente, se debe considerar la posibilidad de contaminación del material con arena o partículas del suelo que puedan interferir con la exactitud del valor reportado.

De acuerdo con el Mapa Digital de Suelos de Costa Rica (Mata, Rosales, Vazquez, & Sandoval, 2016), como se mencionó previamente, las zonas de San Marcos de Tarrazú, Turrialba y Miramar, pertenecen a los órdenes de suelo Ultisol/Inceptisol, Andisol/Inceptisol y Ultisol, en forma respectiva.

Tal y como se observa en el Cuadro 9. 8, el mayor contenido de cenizas lo presenta la broza de café procedente de la zona de Miramar, lo cual se explica debido a los altos niveles de arcillas y material inorgánico característico de los ultisoles, de acuerdo con Arnalds, et.al (2011). Este material inorgánico, compuesto principalmente por óxidos ferrosos y silicatos, se mantiene como el residuo posterior a la combustión de la biomasa a 575 °C, como resultado de sus altos puntos de fusión.

Para el caso de la zona de Tarrazú, que corresponde a un ultisol/inceptisol, se observa que los valores son muy similares a los de la zona de Miramar. Dado que comparten las propiedades del ultisol, es de esperar semejanza en los nutrientes absorbidos por la planta. Por otro lado, el contenido de cenizas se reduce ligeramente en la zona de Turrialba, dado que, a diferencia de los órdenes anteriores, los andisoles, según Arnalds, et.al (2011), presentan una mayor cantidad de materia orgánica en su composición.

El estudio del contenido de cenizas es un parámetro crítico para el proceso de gasificación, puesto que el sistema puede presentar serios problemas operacionales, tales como la corrosión, formación de escorias, emisiones de partículas indeseadas y la deposición o acumulación de material en las paredes del reactor (Lestander, 2013; Speight, 2014). Esto último puede llevar eventualmente a la generación de puntos calientes en el sistema debido a la presencia de altas temperaturas localizadas en los vacíos que se generan en la cama de

sólidos como consecuencia de la resistencia debida a la alta fuerza de fricción entre la alimentación y la pared del reactor.

Según lo establecido en la literatura, el contenido recomendado de cenizas para evitar los problemas mencionados anteriormente debe ser inferior a 5-6%, dado que la formación severa de escorias y los problemas de acumulación dentro del reactor se observan para combustibles que presentan contenidos de ceniza superiores al 12% (Speight, 2014).

Para el caso de la broza de café, cuyos valores se encuentran al límite en el caso de las muestras de Tarrazú y Miramar, la ocurrencia o no de la formación de escorias va a depender mucho de la composición química de las cenizas, su correspondiente temperatura de fusión y el perfil de temperaturas diseñado para la operación del sistema.

En cuanto a la broza de café procedente de Turrialba, se evidencia en el Cuadro 9. 8, que no supera el valor límite. Esto es sumamente importante, ya que la generación de escorias puede provocar la formación excesiva de alquitranes y/o el bloqueo completo del reactor (Speight, 2014).

El contenido de materias volátiles determinado para las muestras de broza de café se encuentra en el rango de 79,15 – 83,76%, según lo reportado en el Cuadro 9. 8. De acuerdo con los valores obtenidos se infiere que las materias volátiles representan una fracción significativa de la biomasa. Esto se corrobora con los valores esperados a nivel teórico de diversas referencias, los cuales varían entre 30,40 – 79,70% (Vassilev, Vassileva, & Vassilev, 2015), 26,00 – 86,50% (García, Pizarro, Lavín, & Bueno, 2012), 65,00 – 85,00% (Yao, y otros, 2005), 72,58 – 85,36% (Virmond, y otros, 2012) y 7,30 – 87,40% (Demirbas, 2004).

Vassilev et al. (2010), establecen que la generación de materias volátiles incluye hidrocarburos de bajo peso molecular, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, agua y alquitranes. De modo que la determinación de este parámetro es

importante para estimar los requerimientos de diseño para la remoción de alquitranes del gas producido.

En relación con el contenido de carbono fijo, se observa que los valores del Cuadro 9. 8 se encuentran entre 3,41 – 8,84%, lo cual representa un intervalo considerable. Los resultados obtenidos presentan concordancia con la teoría, puesto que diversas fuentes expresan que los valores de carbono fijo para la biomasa varían entre 6,50 – 35,30% (Vassilev, Vassileva, & Vassilev, 2015), 1,00 – 68,10% (García, Pizarro, Lavín, & Bueno, 2012), 7,00 – 20,00% (Yao, y otros, 2005), 14,64 – 27,42% (Virmond, y otros, 2012) y 10,90 – 37,90% (Demirbas, 2004).

A partir de los datos se evidencia que los menores contenidos de carbono fijo corresponden a las muestras procedentes de la zona de Miramar, seguidos por las muestras de Tarrazú, y finalmente por las muestras de Turrialba, las cuales presentan los mayores valores.

No obstante, al ser un resultado determinado matemáticamente a partir del contenido de cenizas y materias volátiles, el cálculo se ve afectado debido a la posible presencia de partículas contaminantes.

La estimación del contenido de carbono fijo es significativa para el análisis del proceso de gasificación, puesto que en la mayoría de gasificadores, la conversión de carbono fijo a gases, determina la tasa de gasificación y su rendimiento (Basu, 2013), de modo que, el conocimiento de este factor es de gran importancia para el desarrollo de los balances de masa y energía requeridos para el monitoreo del sistema de reacción.

Los resultados de las pruebas estadísticas para el análisis próximo de broza de café llevadas a cabo en el software Minitab 16, se resumen en el Cuadro 9. 9.

Se observa que el valor P obtenido para el contenido de humedad en base seca y el contenido de materias volátiles es menor al nivel de significancia establecido (0,05); de modo que se rechaza la hipótesis nula y se acepta la hipótesis alternativa para estas dos variables.

Cuadro 9. 9. Resultados de pruebas estadísticas para el análisis próximo de broza de café

Análisis químico	Normalidad	Homocedasticidad	Valor P	Conclusión
Contenido de humedad en base seca (%)	No	Sí	0,017	Se acepta H_A
Contenido de cenizas (%)	Sí	Sí	0,077	Se retiene H_0
Contenido de materias volátiles (%)	No	Sí	0,037	Se acepta H_A
Contenido de carbono fijo (%)	Sí	Sí	0,056	Se retiene H_0

Con base en lo anterior, se determina que los contenidos de humedad en base seca y materia volátiles para las muestras de broza de café como materia prima para gasificación, son las variables que presentan diferencias estadísticamente significativas en función de la zona geográfica de procedencia del material. Esto se ilustra de manera gráfica en la Figura 9. 6, Figura 9. 7, Figura 9. 8 y Figura 9. 9, de donde se obtiene que los valores de la media muestral para cada variable estudiada son de 11,62%, 11,68%, 81,43% y 6,89%, respectivamente.

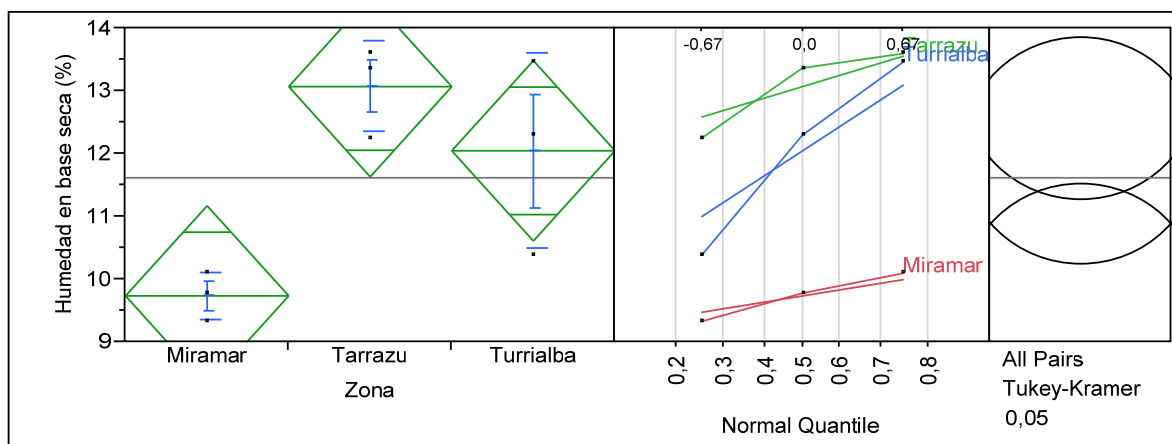


Figura 9. 6. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de humedad en base seca, generadas por el software JMP de SAS

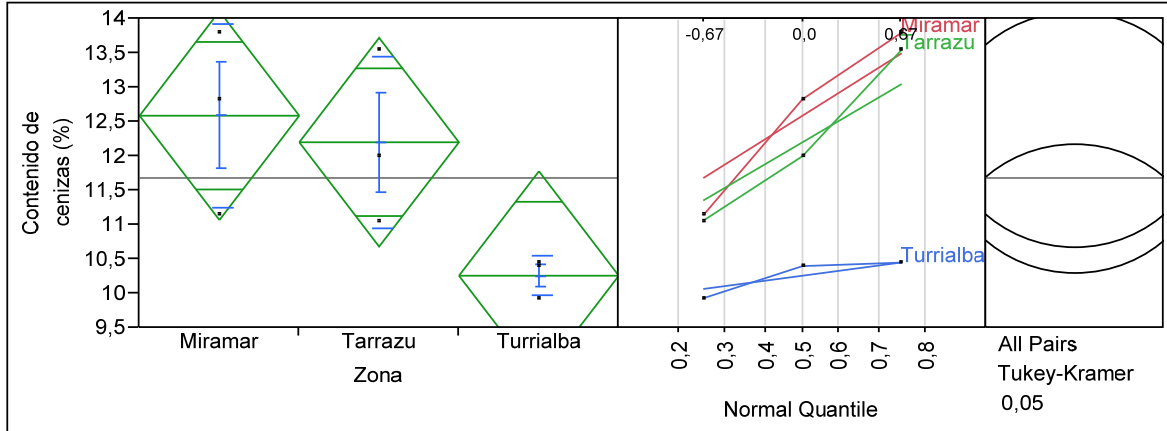


Figura 9. 7. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de cenizas, generadas por el software JMP de SAS

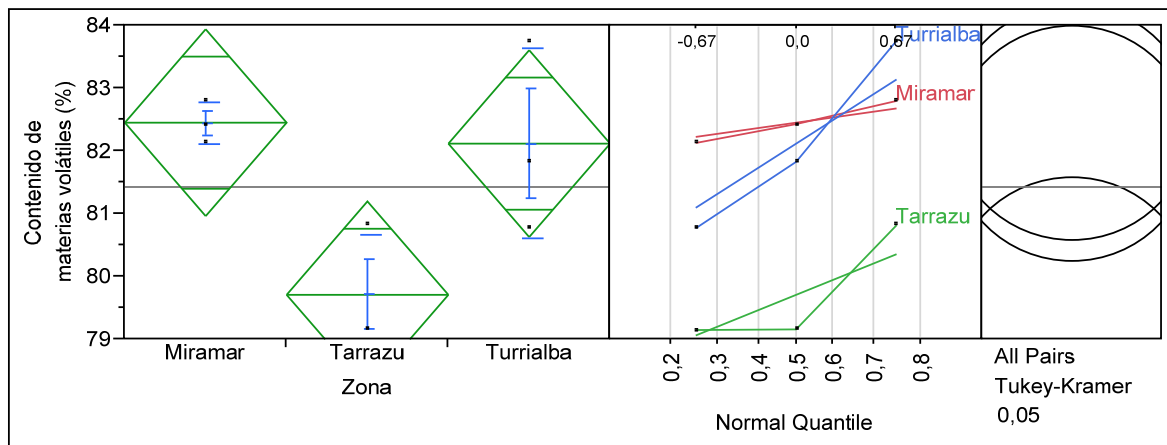


Figura 9. 8. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de materias volátiles, generadas por el software JMP de SAS

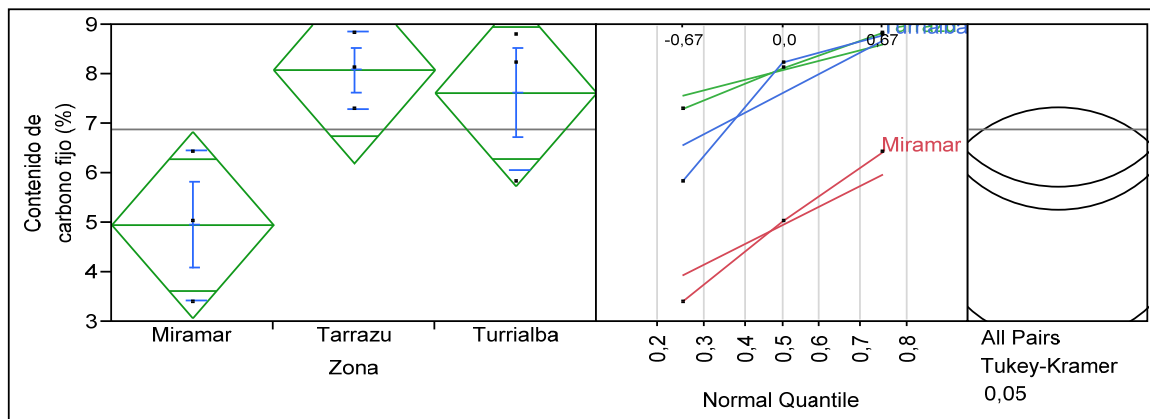


Figura 9. 9. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de carbono fijo, generadas por el software JMP de SAS

El análisis comparativo de Tukey se muestra en el Cuadro 9. 10 y se ilustra en el lado derecho de las figuras anteriores. A partir de esto, se infiere que las diferencias muestrales entre los resultados del análisis del contenido de humedad en base seca y el contenido de materias volátiles son estadísticamente significativas.

De forma específica, se observa en las gráficas anteriores, que, tanto para el contenido de humedad en base seca como para el contenido de carbono fijo, existe una variación visualmente significativa entre las zonas de Tarrazú y Turrialba respecto a Miramar, a pesar de que el análisis estadístico para el contenido de carbono fijo indicó que no existen diferencias significativas para esta variable. En cuanto al contenido de materias volátiles, la variación significativa se observa respecto a las muestras de Tarrazú.

Por su parte, en relación con el contenido de cenizas, se observa una variación entre Miramar y Turrialba; no obstante, de acuerdo con los resultados obtenidos del software JMP de SAS, el correspondiente valor de probabilidad se mantiene por encima del nivel de significancia establecido.

Cuadro 9. 10. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el análisis próximo de las muestras de broza de café

Análisis químico	Zona geográfica	Agrupación	
<i>Contenido de humedad en base seca (%)</i>	Miramar		B
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	B
<i>Contenido de cenizas (%)</i>	Miramar	A	
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	
<i>Contenido de materias volátiles (%)</i>	Miramar	A	
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	B
<i>Contenido de carbono fijo (%)</i>	Miramar	A	
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	

En el Cuadro 9. 11 se sintetizan los cambios presentes entre los resultados del análisis próximo para las muestras de broza de café, con respecto a los valores correspondientes para la madera.

Cuadro 9. 11. Cambios absolutos de los resultados del análisis próximo de la broza de café con respecto a la madera

Parámetro	Desvíos absolutos								
	San Marcos de Tarrazú			Miramar			Turrialba		
	C1	C2	C3	Mi1	Mi2	Mi3	T1	T2	T3
<i>Contenido de humedad en base seca (%)</i>	4,61	4,84	3,49	0,57	1,34	1,02	4,71	1,62	3,54
<i>Contenido de cenizas (%)</i>	7,16	8,71	6,22	8,96	7,99	6,3	5,61	5,56	5,09
<i>Contenido de materias volátiles (%)</i>	-9,66	-9,67	-8	-6,02	-6,69	-6,39	-8,05	-5,06	-6,99
<i>Contenido de carbono fijo (%)</i>	2,49	0,95	1,77	-2,94	-1,32	0,08	2,44	-0,51	1,89

Se observa que los cambios son positivos para las variables del contenido de humedad en base seca y el contenido de cenizas, indicando que dichos valores son mayores en la broza de café, tal y como se establece en la teoría.

Asimismo, se observan cambios negativos en relación con el contenido de materias volátiles y en ciertos datos para el contenido de carbono fijo, junto con desviaciones pequeñas para este último parámetro. Esto corresponde con lo establecido según Vassilev et al. (2010), quien establece que estos parámetros son generalmente mayores para la madera y otras biomásas leñosas.

En la Figura 9. 10 se clasifican las muestras de broza de café y madera en un diagrama ternario realizado con base a los resultados del análisis próximo, de acuerdo con Vassilev et

al (2015), considerando los parámetros normalizados del contenido de cenizas, carbono fijo y materias volátiles. Se destaca la elevada proporción de materias volátiles en ambas biomásas, donde el mayor contenido corresponde a la madera.

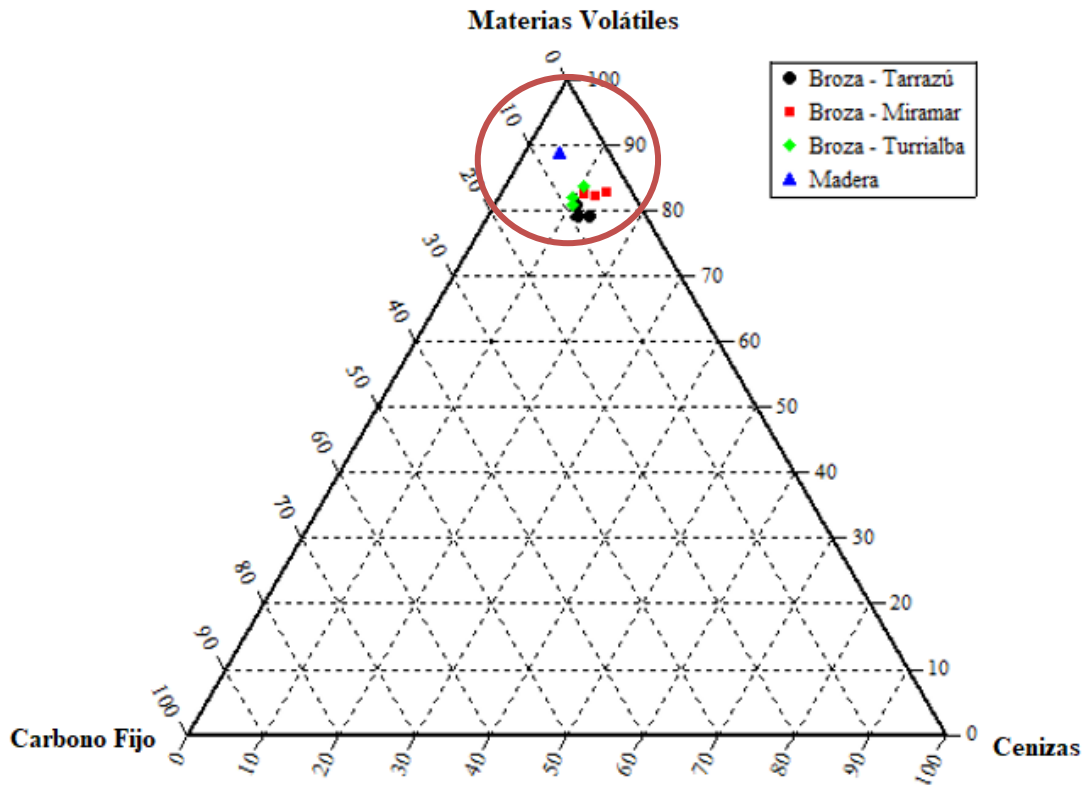


Figura 9. 10. Diagrama ternario para las muestras de broza de café y madera según los resultados del análisis próximo

Para efectos de comparación visual, en la Figura 9. 11 se presentan los diagramas ternarios desarrollados por Vassilev et al (2015) para diferentes biomásas desde herbáceas a leñosas.

En relación con la Figura 9. 10, se observa que ésta es consistente con el diagrama mostrado en a), donde la mayoría de las biomásas estudiadas por el autor, se agrupan en la zona con mayor cantidad de volátiles.

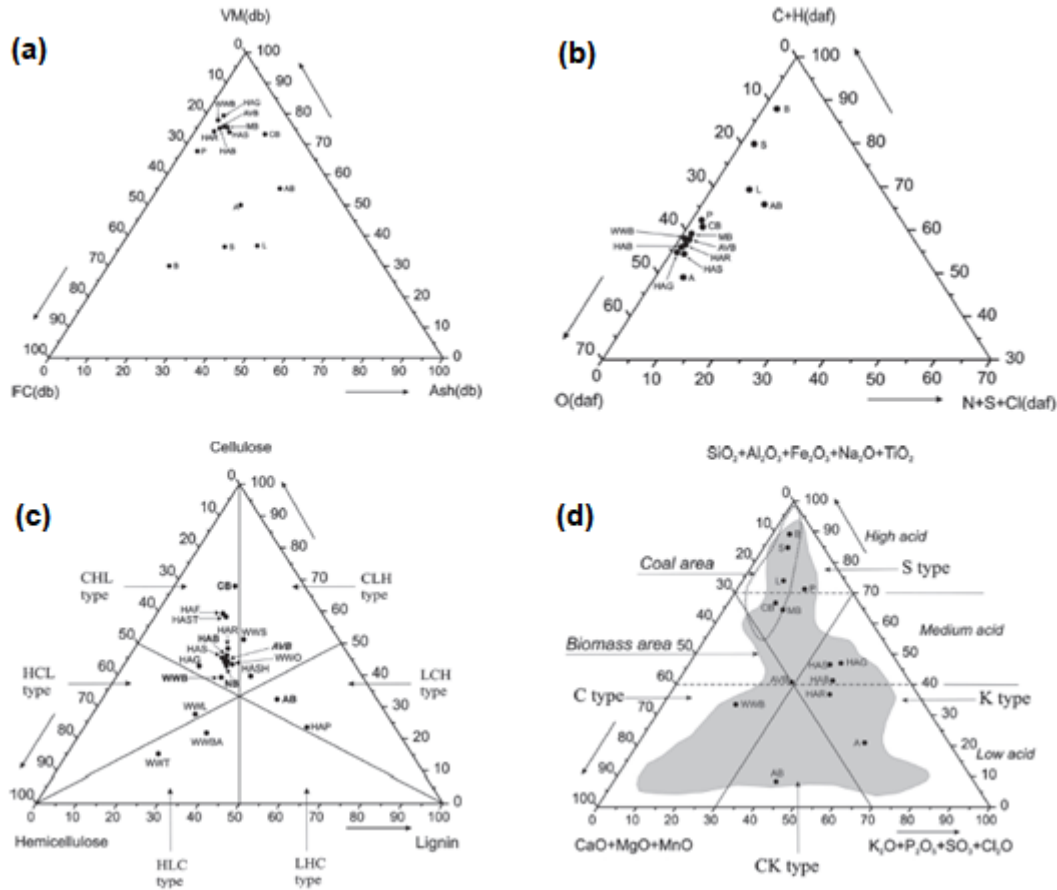


Figura 9. 11. Sistemas de clasificación de distintos tipos de biomazas con base en: a) análisis próximo, b) análisis último, c) análisis de composición estructural y d) análisis de cenizas (metales y elementos traza) (Vassilev, Vassileva, & Vassilev, 2015)

9.3.3.3 Análisis último: CHONS

Los resultados del análisis último para las muestras de broza de café se presentan en el Cuadro 9. 12. La determinación de los contenidos de carbono, nitrógeno, azufre y la relación carbono/nitrógeno se realizó en el Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA) de la Universidad de Costa Rica.

En cuanto a los contenidos de hidrógeno y oxígeno, éstos corresponden a valores consultados en la literatura, dado que el equipo requerido para su determinación experimental no se encontró disponible en los laboratorios de la universidad.

Cuadro 9. 12. Resultados del análisis último para las muestras de broza de café

Muestra	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	O/C	H/C	Relación C/N	Materia orgánica (%)
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	45,03			2,47	0,20	0,64	2,13	18,20	64,39
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	44,68			2,39	0,20	0,64	2,15	18,70	63,89
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	44,18			2,41	0,20	0,65	2,17	18,30	63,18
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	43,33			2,39	0,22	0,66	2,22	18,20	61,96
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	43,63	8,00 ¹	38,30 ¹	2,13	0,20	0,66	2,20	20,50	62,39
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	43,26			2,34	0,22	0,66	2,22	18,50	61,86
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	44,82			2,02	0,21	0,64	2,14	22,20	64,09
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	44,51			2,12	0,24	0,65	2,16	21,00	63,65
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	43,53			2,31	0,23	0,66	2,21	18,90	62,25

¹ (Cruz, 2013)

Los resultados obtenidos para el contenido de carbono en la broza de café se encuentran dentro del rango esperado para biomasa según diversas fuentes, el cual varía entre 42,2 – 60,5% (Vassilev, Vassileva, & Vassilev, 2015), 45 – 60% (García, Pizarro, Lavín, & Bueno, 2012), 30 – 60% (Virmond, y otros, 2012) y 42 – 54% (Demirbas, 2004).

A partir del Cuadro 9. 12, se observa que las muestras que presentan los mayores contenidos de carbono corresponden a las recolectadas en las zonas de Turrialba y San Marcos de Tarrazú, con valores que van entre 44,18% hasta 45,03%.

Las muestras procedentes de Miramar presentan valores ligeramente menores, de entre 43,26 – 43,63%, lo cual se refleja en los porcentajes de materia orgánica calculados.

Esto presenta concordancia con lo mencionado previamente sobre la mayor presencia de materia orgánica en el suelo de la zona de Turrialba; de modo que, se podría considerar una mayor absorción de carbono por parte de la planta en esta zona.

Por su parte, los contenidos de hidrógeno y oxígeno para la broza de café tomados de la literatura se encuentran dentro de los intervalos de variación esperados para la biomasa en general, de 3,2 – 10,2% y 20,8 – 49%, respectivamente (Vassilev, Vassileva, & Vassilev, 2015). El porcentaje alto de oxígeno establecido, en contraposición con el porcentaje bajo de hidrógeno, implica, según Basu (2013), que la broza de café tiende a formar mayor cantidad de productos gaseosos que líquidos, lo cual es fundamental para el proceso de gasificación.

A partir de los valores anteriores y sus correspondientes pesos moleculares se determina que las relaciones atómicas O/C y H/C varían entre 0,64 – 0,66 y 2,14 – 2,22 en forma respectiva. Con base en estos parámetros es posible predecir, de acuerdo con lo establecido por Basu (2013) que el poder calorífico de la broza de café se encuentra dentro de un intervalo de 15 MJ/kg y 20,5 MJ/kg, lo cual se confirma más adelante en el documento. Cabe destacar, no obstante, que se requiere tomar en cuenta el efecto de la relación H/C sobre el poder calorífico, puesto que conforme incrementa este parámetro, se da una reducción apreciable en dicha propiedad termofísica. Lo anterior se encontrará, en función de la edad geológica del combustible (Basu, 2013).

En relación con los porcentajes de nitrógeno y azufre, en el Cuadro 9. 12 se muestra que los valores presentan intervalos de variación muy pequeños entre las muestras de las tres zonas de estudio, obteniéndose rangos de 2,13 – 2,47% y 0,16 – 0,26%, de manera respectiva. Estos elementos suelen presentarse en valores bajos, menores al 1% en base seca (Virmond,

y otros, 2012) o bien, de 0,1 – 12,2% para el caso del nitrógeno y de 0,01 – 1,69% para el azufre (Vassilev, Vassileva, & Vassilev, 2015).

De acuerdo con Virmond, et al. (2012), la presencia de nitrógeno y azufre en la biomasa genera problemas de operación y contaminación de catalizadores dentro de un sistema de conversión termoquímica. Adicionalmente, se debe tomar en cuenta que existe el riesgo de generación de emisiones gaseosas de óxidos nitrosos (NO_x), compuestos derivados de azufre (SO_x , H_2S , COS), además de la posibilidad de formación de escorias y depósitos de material dentro del reactor.

A pesar de que los valores obtenidos para la broza de café son bajos en cualquiera de las tres zonas, la literatura indica que la generación de emisiones significativas relacionadas a biocombustibles sólidos, se espera para el caso en que las concentraciones de nitrógeno y azufre superan el 0,6% y 0,2% en base seca, respectivamente (Oberberger, Brunner, & Barnthaler, 2006). De modo que, de acuerdo con lo reportado en el Cuadro 9. 12, se esperarían mayores emisiones de óxidos nitrosos que de compuestos derivados del azufre, para efectos de la biomasa en estudio.

En cuanto a la relación C/N, se observa en el Cuadro 9. 12 que su valor se encuentra dentro de un ámbito de 18,20 – 22,20. La literatura reporta que para que exista una mayor producción de gas por unidad de biomasa, la relación C/N debe ajustarse a un intervalo mínimo recomendado de 20-30 partes de carbono por una de nitrógeno, o de forma inversa, 0,033-0,050, para el caso de que la relación se exprese como N/C (Lestander, 2013).

Dado que se cumple que la generación de gas incrementa en función del aumento de la relación C/N, se puede deducir que la broza de café procedente de las tres zonas de estudio, generarían una cantidad de gas similar para aprovechamiento.

Los resultados de las pruebas estadísticas para el análisis último de broza de café llevadas a cabo en el software Minitab 16, se resumen en el Cuadro 9. 13. Se observa que el único parámetro para el cual el el valor P obtenido es menor al nivel de significancia establecido

(0,05) corresponde al contenido de carbono; de modo que el rechazo de la hipótesis nula y la consiguiente aceptación de la hipótesis alternativa, solo se cumple para este resultado.

Cuadro 9. 13. Resultados de pruebas estadísticas para el análisis último de broza de café

Análisis químico	Normalidad	Homocedasticidad	Valor P	Conclusión
C (%)	Sí	Sí	0,047	Se acepta H_A
N (%)	Sí	Sí	0,080	Se retiene H_0
S (%)	Sí	Sí	0,068	Se retiene H_0
Relación C/N	Sí	Sí	0,135	Se retiene H_0

Con base en lo anterior, se determina que el porcentaje de carbono para las muestras de broza de café presenta diferencias estadísticamente significativas en función de la zona geográfica de procedencia del material, en contraposición con los contenidos de nitrógeno, azufre y la relación C/N.

Esto se ilustra de manera gráfica en la Figura 9. 12, Figura 9. 13, Figura 9. 14 y Figura 9. 15, de donde se obtiene que los valores de la media muestral para cada variable estudiada son de 44,11%, 2,29%, 0,21% y 19,38, respectivamente.

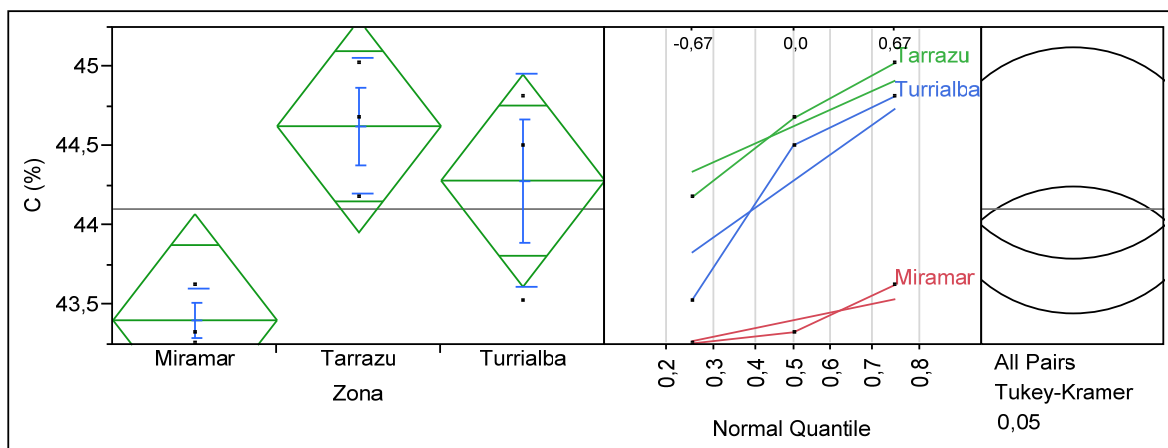


Figura 9. 12. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de carbono, generadas por el software JMP de SAS

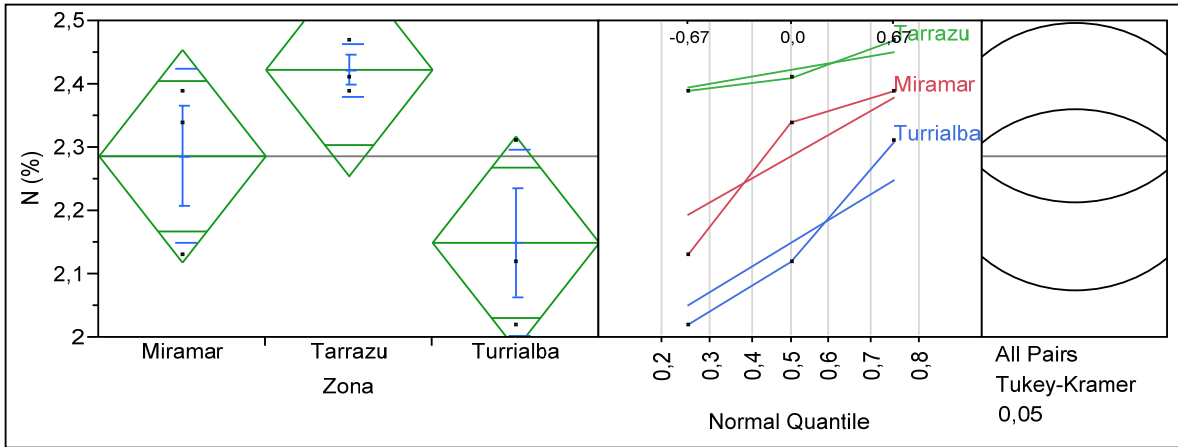


Figura 9.13. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de nitrógeno, generadas por el software JMP de SAS

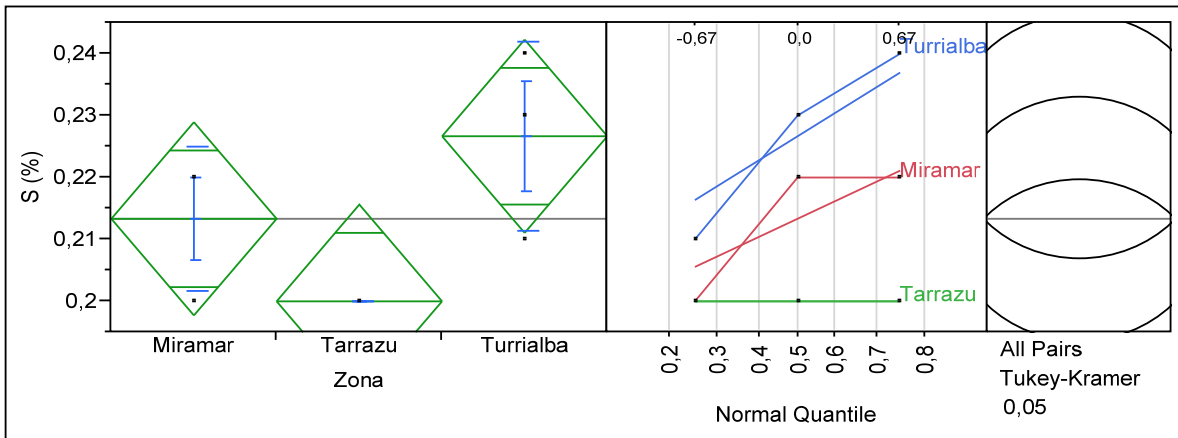


Figura 9.14. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de azufre, generadas por el software JMP de SAS

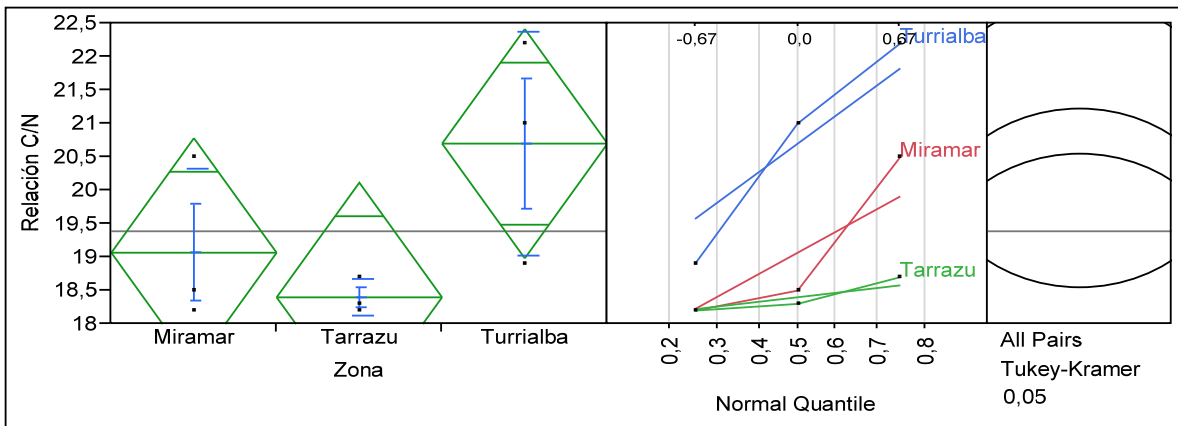


Figura 9.15. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para la relación C/N, generadas por el software JMP de SAS

El análisis comparativo de Tukey se muestra en el Cuadro 9. 14 y se ilustra en el lado derecho de las figuras anteriores. Se confirma lo determinado por el análisis de varianza, donde el contenido de carbono corresponde a la única variable, dentro del análisis último, que presenta una variación significativa. Esta variación, cabe destacar, se observa respecto a la zona de Miramar.

Cuadro 9. 14. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el análisis último de las muestras de broza de café

Análisis químico	Zona geográfica	Agrupación
<i>C (%)</i>	Miramar	B
	Tarrazú	A
	Turrialba	A
<i>N (%)</i>	Miramar	A
	Tarrazú	A
	Turrialba	A
<i>S (%)</i>	Miramar	A
	Tarrazú	A
	Turrialba	A
<i>Relación C/N</i>	Miramar	A
	Tarrazú	A
	Turrialba	A

En el Cuadro 9. 15 se sintetizan los cambios presentes entre los resultados del análisis último para las muestras de broza de café, con respecto a los valores correspondientes para la madera.

Cuadro 9. 15. Cambios absolutos de los resultados del análisis próximo de la broza de café con respecto a la madera

Parámetro	Desvíos absolutos								
	San Marcos de Tarrazú			Miramar			Turrialba		
	C1	C2	C3	Mi1	Mi2	Mi3	T1	T2	T3
<i>C (%)</i>	-1,2	-1,55	-2,05	-2,9	-2,6	-2,97	-1,41	-1,72	-2,7
<i>N (%)</i>	1,88	1,8	1,82	1,8	1,54	1,75	1,43	1,53	1,72

Cuadro 9. 15. (Continuación) Cambios absolutos de los resultados del análisis próximo de la broza de café con respecto a la madera

Parámetro	Desvíos absolutos								
	San Marcos de Tarrazú			Miramar			Turrialba		
	C1	C2	C3	Mi1	Mi2	Mi3	T1	T2	T3
<i>S (%)</i>	0,1	0,1	0,1	0,12	0,1	0,12	0,11	0,14	0,13
<i>Relación C/N</i>	-60,8	-60,3	-60,7	-60,8	-58,5	-60,5	-56,8	-58	-60,1

Se observan desviaciones pequeñas, consistentes con la teoría, excepto para la relación C/N, la cual es mucho mayor para la madera que para la broza.

Lo anterior indica que, a nivel operacional del sistema, la generación de gas con madera es mucho mayor que la correspondiente con broza de café.

En la Figura 9. 16 se presenta el correspondiente diagrama ternario realizado con base a los resultados del análisis último, considerando en este caso el contenido de oxígeno, y las combinaciones de carbono e hidrógeno, junto con la combinación de nitrógeno, azufre y cloro, según la clasificación de Vassilev et al. (2015).

Cabe destacar, sin embargo, que en las muestras estudiadas no se determinó el contenido de cloro, dado que, de acuerdo con los resultados experimentales, este se consideró como elemento traza.

Se observa en el diagrama que la broza de café y la madera se concentran hacia el lado izquierdo del diagrama, presentando una proporción similar entre carbono, hidrógeno y oxígeno, de manera consistente con la teoría representada en la Figura 9. 11, donde las biomásas estudiadas por Vassilev et al. (2015) se agrupan hacia la zona de mayor contenido de oxígeno, carbono e hidrógeno, con proporciones cercanas al 40 – 45%.

Los datos para la construcción del diagrama se encuentran normalizados.

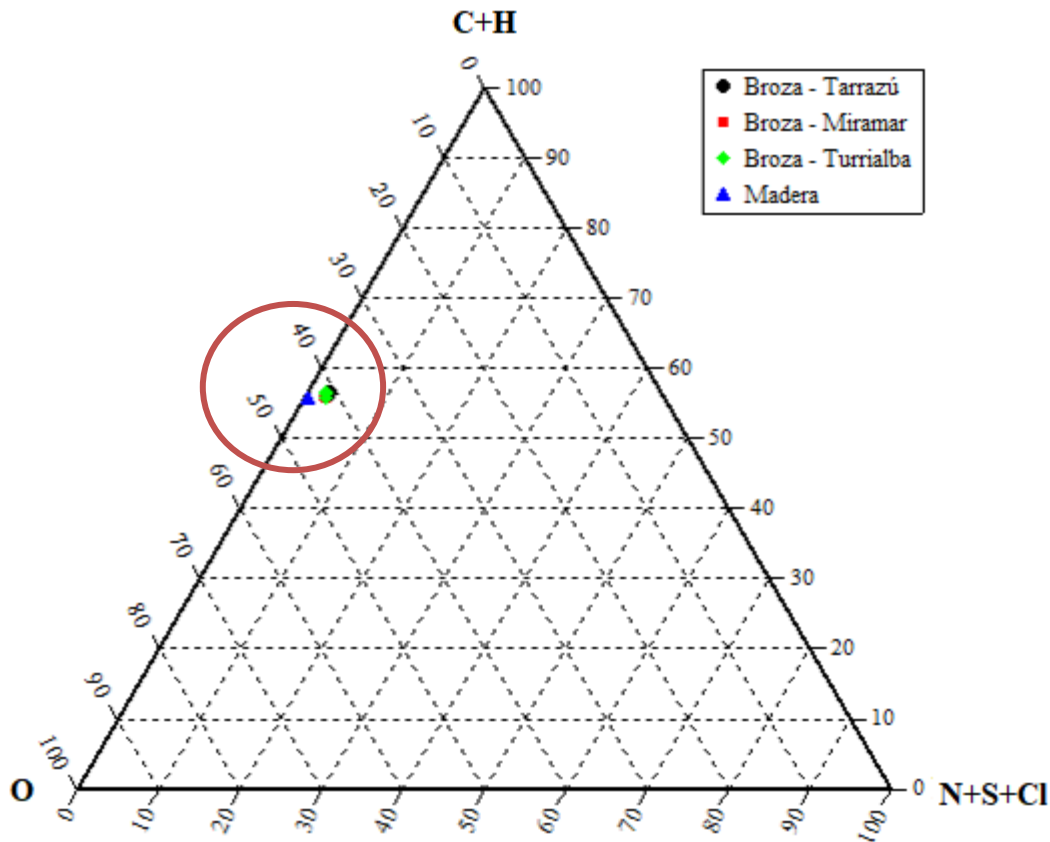


Figura 9. 16. Diagrama ternario para las muestras de broza de café y madera según los resultados del análisis último

9.3.3.4 Análisis de metales y elementos traza

Los resultados del análisis de metales y elementos traza para las muestras de broza de café se presentan en el Cuadro 9. 16 y en el Cuadro 9. 17. El análisis químico de abonos orgánicos, mostrado en el Cuadro 9. 16, se llevó a cabo en el Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA). Se observan variaciones importantes entre las muestras, principalmente en cuanto al contenido de hierro y zinc, los cuales presentan los intervalos de variación más grandes, de 90 – 589 mg/kg y 10 – 1336 mg/kg, respectivamente.

Esta gran variabilidad se encuentra sujeta a la alta diversidad de componentes y clases genéticas de la materia inorgánica presente, ya que ciertos elementos como el silicio, aluminio, titanio, hierro, zinc y sodio, tienden a ser introducidos en los combustibles

biomásicos como arenas, arcillas y otros componentes del suelo durante el proceso de recolección y transporte del material (Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010).

Cuadro 9. 16. Resultados del análisis químico de abonos orgánicos (por elemento) para muestras de broza de café

Muestra	%				mg/kg					pH
	P	Ca	Mg	K	Fe	Cu	Zn	Mn	B	H ₂ O
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	0,14	0,5	0,14	3,98	152	21	691	75	42	4,4
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	0,16	0,46	0,14	4,40	172	18	874	42	38	4,4
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	0,14	0,5	0,14	4,00	589	22	1336	68	40	4,4
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	0,22	0,52	0,12	4,80	90	19	10	62	28	5,6
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	0,19	0,46	0,12	4,42	116	18	10	55	26	4,9
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	0,21	0,51	0,13	4,74	220	20	1266	56	30	5,0
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	0,12	0,65	0,16	3,12	296	16	344	32	30	4,80
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	0,14	0,71	0,19	3,37	416	17	387	39	35	4,90
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	0,14	0,67	0,18	3,08	464	16	279	35	31	4,90

De acuerdo con Vassilev, et al. (2010), los elementos más abundantes en la biomasa, en orden decreciente, corresponden a los siguientes: Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, Mn y Ti. Sin embargo, no es posible generalizar, puesto que existe gran variabilidad en cuanto a la composición del material y muchos otros factores a considerar, tal y como se ha mencionado previamente. No obstante, a partir de los resultados del Cuadro 9. 16, es posible observar que las muestras de broza de café de las tres zonas de estudio coinciden en presentar niveles altos de calcio, potasio, magnesio y fósforo, lo cual es concordante con la teoría, ya que los dos primeros representan los macroelementos mayoritariamente presentes en biomasa herbáceas (Demeyer, Voundi, & Verloo, 2001).

Por su parte, la determinación de metales y elementos traza, se desarrolló en el Centro de Investigación en Electroquímica y Energía Química (CELEQ). Además de los resultados

registrados en el Cuadro 9. 17, se procuró la determinación de otros elementos tales como antimonio, arsénico, bismuto, cadmio, cobalto, cobre, cromo, mercurio, molibdeno, plomo y selenio; sin embargo, esto no fue posible de realizar con el método establecido por el CELEQ. De modo que, como consecuencia de lo anterior, dichos elementos se consideran como trazas, puesto que se encuentran en una concentración tan baja dentro de la biomasa, que son imposibles de cuantificar con el método utilizado.

Cuadro 9. 17. Resultados del análisis de metales mediante ICP para las muestras de broza de café

Muestra	mg/kg								
	Al	Ca	Sn	Fe	Mg	Mn	Na	Zn	K
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	16,1	352	2,8	8,7	117	4,9	46	29	3300
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	11,2	325	2,9	8,7	109	-	33	69	3800
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	16,5	348	4,9	13,7	121	4,1	45	51	3400
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	12,5	410	2,5	7,4	108	5,3	38	-	4600
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	34,4	366	3,1	9,4	102	4,0	53	5,3	4300
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	12,2	399	3,6	11,0	102	3,4	42	63	4100
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	-	1900	80	453	3800	24	417	213	29000
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	-	4700	74	182	4000	23	589	49	34000
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	-	3800	136	306	3900	23	586	180	14000

De forma análoga con el Cuadro 9. 16, se mantiene el patrón de que los elementos mayoritarios corresponden al calcio, potasio y magnesio, de modo que se mantiene el cumplimiento a la teoría. Las variaciones entre los valores determinados en el CIA y en el

CELEQ se adjudican, como se ha mencionado previamente, al carácter altamente heterogéneo del material, a la variabilidad del contenido de la materia inorgánica, y a posibles errores sistemáticos o aleatorios en cuanto al procesamiento de las muestras y los métodos analíticos empleados por ambos centros de investigación, lo cual enfatiza la necesidad que se tiene de estandarizar las metodologías de análisis para biomasa.

Adicionalmente se obtuvo información sobre el contenido de aluminio, estaño y sodio. La teoría especifica que el aluminio y el estaño corresponden a un 1% de los componentes estructurales de las cenizas de la biomasa, cuyas variaciones están en función del tamaño de partícula de elementos externos contaminantes (Demeyer, Voundi, & Verloo, 2001).

En cuanto al sodio, los valores teóricos se encuentran entre un rango amplio de 19,5 mg/kg – 600 mg/kg (Telmo, Lousada, & Moreira, 2010), dentro del cual se ubican en efecto los resultados experimentales obtenidos.

La presencia de estos metales alcalinos y alcalinotérreos en las muestras de broza de café es un aspecto fundamental que considerar para efectos de su utilización como materia prima para conversión termoquímica, dado que estos componentes tienden a volatilizarse y a exhibir comportamientos químicos bastante complejos a altas temperaturas durante procesos de combustión, pirólisis y gasificación.

Estos elementos, de acuerdo con Lestander (2013), corresponden a un 95% o más de la cantidad total de óxidos minerales que se forman y derivan posteriormente en la generación de cenizas, considerándose como precursores de la generación de escorias y ensuciamiento dentro del reactor.

Dicho ensuciamiento, se da como resultado de la deposición de silicatos y sulfatos alcalinos en las paredes del reactor, los cuales se generan como resultado de reacciones químicas entre metales alcalinos con sílice o azufre a temperaturas superiores a 900 °C (Virmond, y otros, 2012).

Estos depósitos presentan puntos de fusión menores a 700 °C y tienden a dejar residuos en la superficie de las partículas, ocasionando problemas de sinterización y desfluidización de la cama de sólidos. Cabe destacar, adicionalmente, que la presencia de cenizas alcalinas en el gas de síntesis generado posterior al proceso de gasificación, puede causar problemas de deposición, corrosión y erosión en los equipos que utilicen “syngas” como corriente de alimentación.

Los resultados de las pruebas estadísticas para el análisis químico de abonos orgánicos (por elemento) para muestras de broza de café llevadas a cabo en el software Minitab 16, se resumen en el Cuadro 9. 18. Se observa que los parámetros para los cuales el valor P obtenido es menor al nivel de significancia establecido (0,05) corresponden a los contenidos de fósforo, calcio, magnesio, potasio, cobre, manganeso y boro; de modo que el rechazo de la hipótesis nula y la consiguiente aceptación de la hipótesis alternativa, se cumplen para dichos resultados.

Cuadro 9. 18. Resultados de pruebas estadísticas para el análisis químico de abonos orgánicos (por elemento) para muestras de broza de café

Análisis químico	Normalidad	Homocedasticidad	Valor P	Conclusión
<i>P (%)</i>	Sí	Sí	0,001	Se acepta H _A
<i>Ca (%)</i>	Sí	Sí	0,0003	Se acepta H _A
<i>Mg (%)</i>	Sí	Sí	0,001	Se acepta H _A
<i>K (%)</i>	No	Sí	0,0003	Se acepta H _A
<i>Fe (mg/kg)</i>	Sí	Sí	0,219	Se retiene H ₀
<i>Cu (mg/kg)</i>	Sí	Sí	0,031	Se acepta H _A
<i>Zn (mg/kg)</i>	Sí	Sí	0,272	Se retiene H ₀
<i>Mn (mg/kg)</i>	Sí	Sí	0,044	Se acepta H _A
<i>B (mg/kg)</i>	Sí	Sí	0,002	Se acepta H _A

Con base en lo anterior, se obtiene que los parámetros que presentan diferencias estadísticamente significativas entre sí corresponden a los contenidos de fósforo, calcio, magnesio, potasio, cobre, manganeso y boro. Esto se ilustra en la Figura 9. 17.

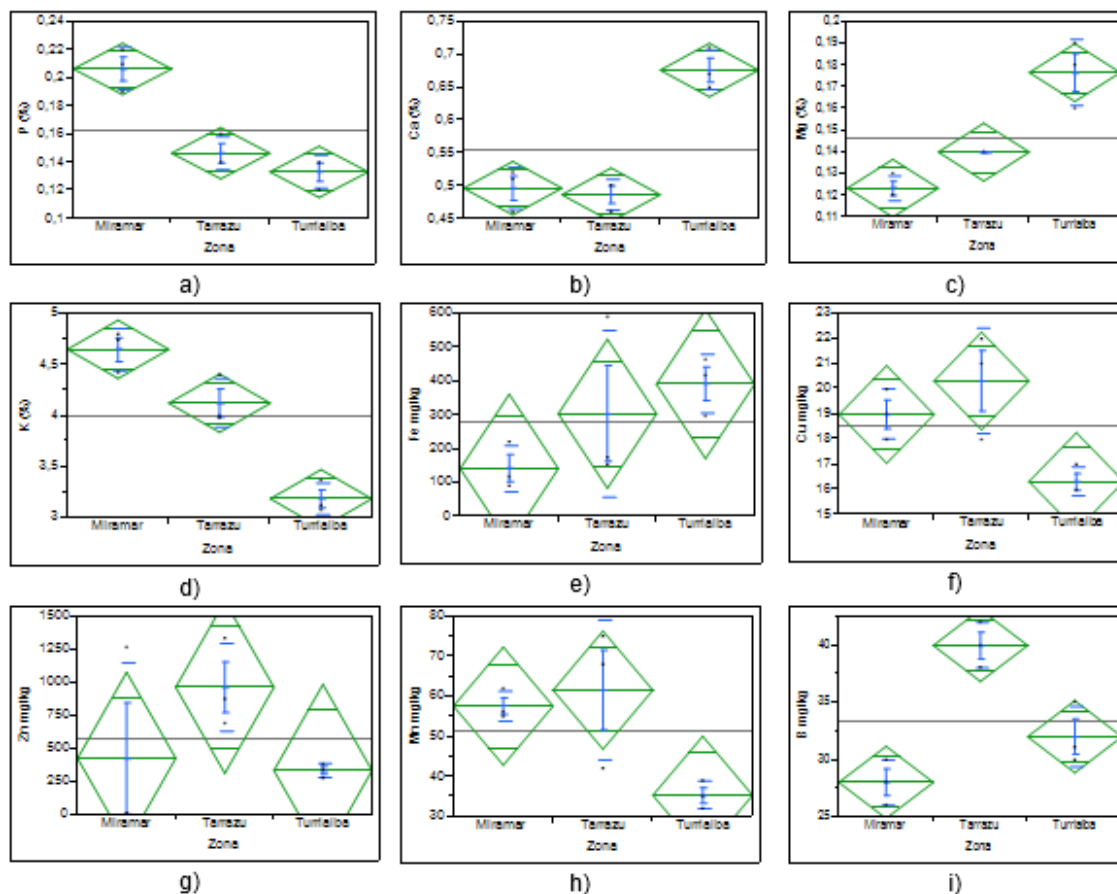


Figura 9. 17. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor para: a) contenido de fósforo, b) contenido de calcio, c) contenido de magnesio, d) contenido de potasio, e) contenido de hierro, f) contenido de cobre, g) contenido de zinc, h) contenido de manganeso, i) contenido de boro; generadas por el software JMP de SAS

El análisis comparativo de Tukey se muestra en el Cuadro 9. 19. Se confirma lo determinado por el análisis de varianza, de acuerdo con la agrupación de las letras.

Cuadro 9. 19. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el análisis químico de abonos orgánicos (por elemento) para muestras de broza de café

Análisis químico	Zona geográfica	Agrupación
<i>P</i> (%)	Miramar	A
	Tarrazú	B
	Turrialba	B

Cuadro 9. 19. (Continuación) Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el análisis químico de abonos orgánicos (por elemento) para muestras de broza de café

Análisis químico	Zona geográfica	Agrupación	
<i>Ca (%)</i>	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	
<i>Mg (%)</i>	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	
<i>K (%)</i>	Miramar	A	
	Tarrazú		B
	Turrialba		C
<i>Fe (mg/kg)</i>	Miramar	A	
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	
<i>Cu (mg/kg)</i>	Miramar	A	B
	Tarrazú	A	
	Turrialba		B
<i>Zn (mg/kg)</i>	Miramar	A	
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	
<i>Mn (mg/kg)</i>	Miramar	A	B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	
<i>B (mg/kg)</i>	Miramar		B
	Tarrazú	A	
	Turrialba		B

En el Cuadro 9. 20, se sintetizan los cambios presentes entre los resultados del análisis químico de abonos orgánicos (por elemento) para las muestras de broza de café, con respecto a los valores correspondientes para la madera. Las mayores desviaciones se obtienen para los contenidos de hierro y zinc, lo que indica que, en comparación con la broza, la madera se encuentra mayormente enriquecida en estos componentes.

Cuadro 9. 20. Cambios absolutos de los resultados del análisis químico de abonos orgánicos (por elemento) de la broza de café con respecto a la madera

Parámetro	Desvíos absolutos								
	San Marcos de Tarrazú			Miramar			Turrialba		
	C1	C2	C3	Mi1	Mi2	Mi3	T1	T2	T3
<i>P (%)</i>	0,06	0,08	0,06	0,14	0,11	0,13	0,04	0,06	0,06
<i>Ca (%)</i>	-0,47	-0,51	-0,47	-0,45	-0,51	-0,46	-0,32	-0,26	-0,3
<i>Mg (%)</i>	0,02	0,02	0,02	0	0	0,01	0,04	0,07	0,06
<i>K (%)</i>	3,55	3,97	3,57	4,37	3,99	4,31	2,69	2,94	2,65
<i>Fe (mg/kg)</i>	-1027	-1007	-590	-1089	-1063	-959	-883	-763	-715
<i>Cu (mg/kg)</i>	5	2	6	3	2	4	0	1	0
<i>Zn (mg/kg)</i>	652	835	1297	-29	-29	1227	305	348	240
<i>Mn(mg/kg)</i>	-28	-61	-35	-41	-48	-47	-71	-64	-68
<i>B (mg/kg)</i>	26	22	24	12	10	14	14	19	15

Por su parte, los resultados de las pruebas estadísticas para el análisis de metales mediante ICP para las muestras de broza de café llevadas a cabo en el software Minitab 16, se resumen en el Cuadro 9. 21. En este caso, se observa que para la mayoría de los parámetros se cumple que el valor P obtenido es menor al nivel de significancia establecido (0,05); de modo que el rechazo de la hipótesis nula y la consiguiente aceptación de la hipótesis alternativa, se cumplen para todos los resultados, con excepción del contenido de zinc.

Cuadro 9. 21. Resultados de pruebas estadísticas para el análisis de metales mediante ICP para las muestras de broza de café

Análisis químico	Normalidad	Homocedasticidad	Valor P	Conclusión
<i>Al (mg/kg)</i>	No	Sí	-	-
<i>Ca (mg/kg)</i>	No	Sí	0,005	Se acepta H _A
<i>Sn (mg/kg)</i>	No	Sí	0,002	Se acepta H _A
<i>Fe (mg/kg)</i>	No	Sí	0,005	Se acepta H _A
<i>Mg (mg/kg)</i>	No	Sí	0,0001	Se acepta H _A
<i>Mn (mg/kg)</i>	No	Sí	0,0001	Se acepta H _A

Cuadro 9. 21. (Continuación) Resultados de pruebas estadísticas para el análisis de metales mediante ICP para las muestras de broza de café

Análisis químico	Normalidad	Homocedasticidad	Valor P	Conclusión
Na (mg/kg)	No	Sí	0,0001	Se acepta H_A
Zn (mg/kg)	Sí	No	0,144	Se retiene H_0
K (mg/kg)	No	Sí	0,007	Se acepta H_A

De acuerdo con los resultados obtenidos para el análisis de metales mediante ICP, se obtienen diferencias estadísticamente significativas para todos los resultados del Cuadro 9. 21, excepto para el contenido de zinc. Esto se ilustra de manera gráfica en la Figura 9. 18.

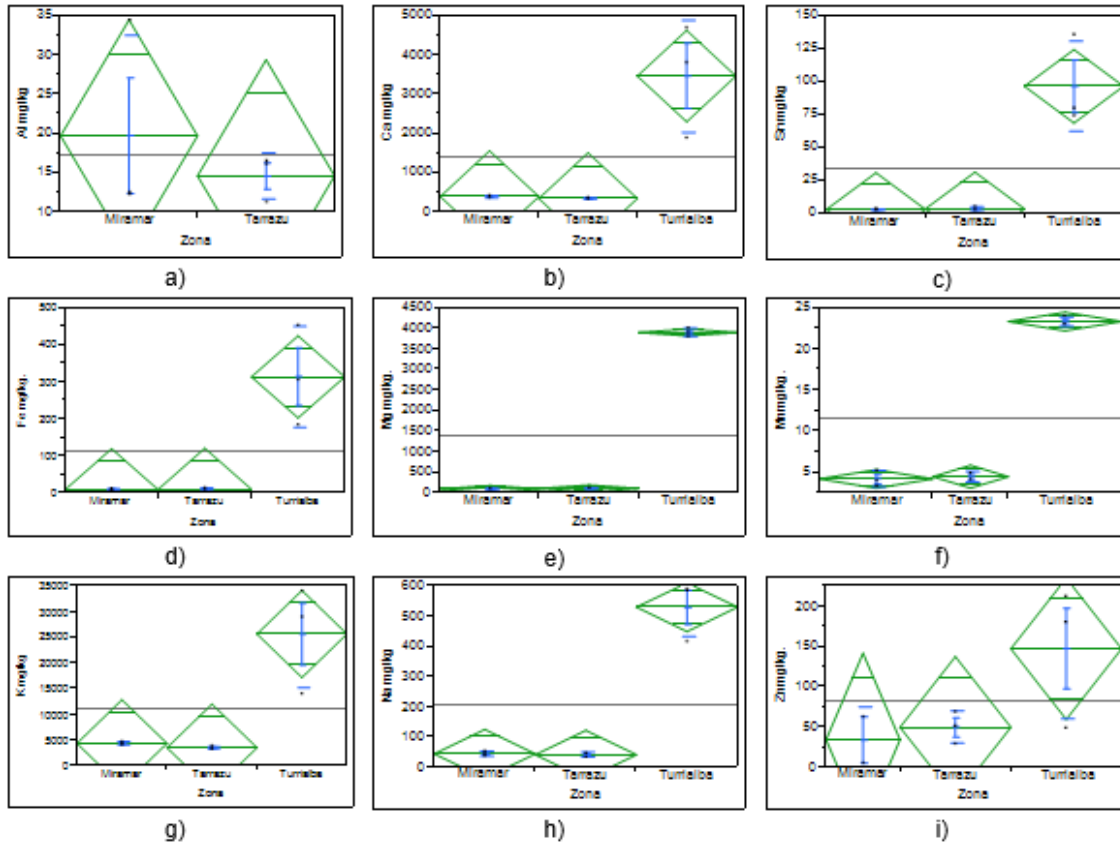


Figura 9. 18. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor para: a) contenido de aluminio, b) contenido de calcio, c) contenido de estaño, d) contenido de hierro, e) contenido de magnesio, f) contenido de manganeso, g) contenido de potasio, h) contenido de sodio, i) contenido de zinc; generadas por el software JMP de SAS

El análisis comparativo de Tukey se muestra en el Cuadro 9. 22.

De igual forma que para el caso anterior, se confirma lo determinado por el análisis de varianza, tal y como se evidencia en función de la agrupación de las letras.

Cuadro 9. 22. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el análisis de metales mediante ICP para las muestras de broza de café

Análisis químico	Zona geográfica	Agrupación	
<i>Al (mg/kg)</i>	Miramar	-	-
	Tarrazú	-	-
	Turrialba	-	-
<i>Ca (mg/kg)</i>	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	
<i>Sn (mg/kg)</i>	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	
<i>Fe (mg/kg)</i>	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	
<i>Mg (mg/kg)</i>	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	
<i>Mn (mg/kg)</i>	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	
<i>Na (mg/kg)</i>	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	
<i>Zn (mg/kg)</i>	Miramar	A	
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	
<i>K (mg/kg)</i>	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	

En el Cuadro 9. 23, se sintetizan los cambios presentes entre los resultados del análisis de metales mediante ICP para para las muestras de broza de café, con respecto a los valores correspondientes para la madera.

Se observan desvíos negativos importantes para los contenidos de calcio, estaño, hierro, magnesio y sodio, que indican que dichos elementos se encuentran en mayor proporción en la madera que en la broza de café.

En cuanto al contenido de potasio, al observarse desvíos positivos implica una mayor presencia de este componente en la broza de café, lo cual es consistente con la teoría, ya que, para el caso de las biomásas herbáceas y agrícolas, los altos niveles de potasio son una característica importante que las diferencia de otras variedades (Vassilev, Baxter, Andersen, & Vassileva, 2010).

Cuadro 9. 23. Cambios absolutos de los resultados análisis de metales mediante ICP para la broza de café con respecto a la madera

Parámetro	Desvíos absolutos								
	San Marcos de Tarrazú			Miramar			Turrialba		
	C1	C2	C3	Mi1	Mi2	Mi3	T1	T2	T3
<i>Al (mg/kg)</i>	-51,9	-56,8	-51,5	-55,5	-33,6	-55,8	-	-	-
<i>Ca (mg/kg)</i>	-5248	-5275	-5252	-5190	-5234	-5201	-3700	-900	-1800
<i>Sn (mg/kg)</i>	-124,2	-124,1	-122,1	-124,5	-123,9	-123,4	-47	-53	9
<i>Fe (mg/kg)</i>	-490,3	-490,3	-485,3	-491,6	-489,6	-488	-46	-317	-193
<i>Mg (mg/kg)</i>	-586	-594	-582	-595	-601	-601	3097	3297	3197
<i>Mn (mg/kg)</i>	-45,1	-	-45,9	-44,7	-46	-46,6	-26	-27	-27
<i>Na (mg/kg)</i>	-469	-482	-470	-477	-462	-473	28485	33485	13485
<i>Zn (mg/kg)</i>	14,2	54,2	36,2	-	-9,5	48,2	402,2	574,2	571,2
<i>K (mg/kg)</i>	2200	2700	2300	3500	3200	3000	-887	-1051	-920

En la Figura 9. 19 se presenta el correspondiente diagrama ternario realizado con base a los resultados del análisis de metales y elementos traza, según la clasificación de Vassilev et al. (2013), considerando que los elementos mayores (>1%), menores (1 – 0,1%) y traza (< 0,1%), según su concentración elemental, se encuentran presentes como óxidos.

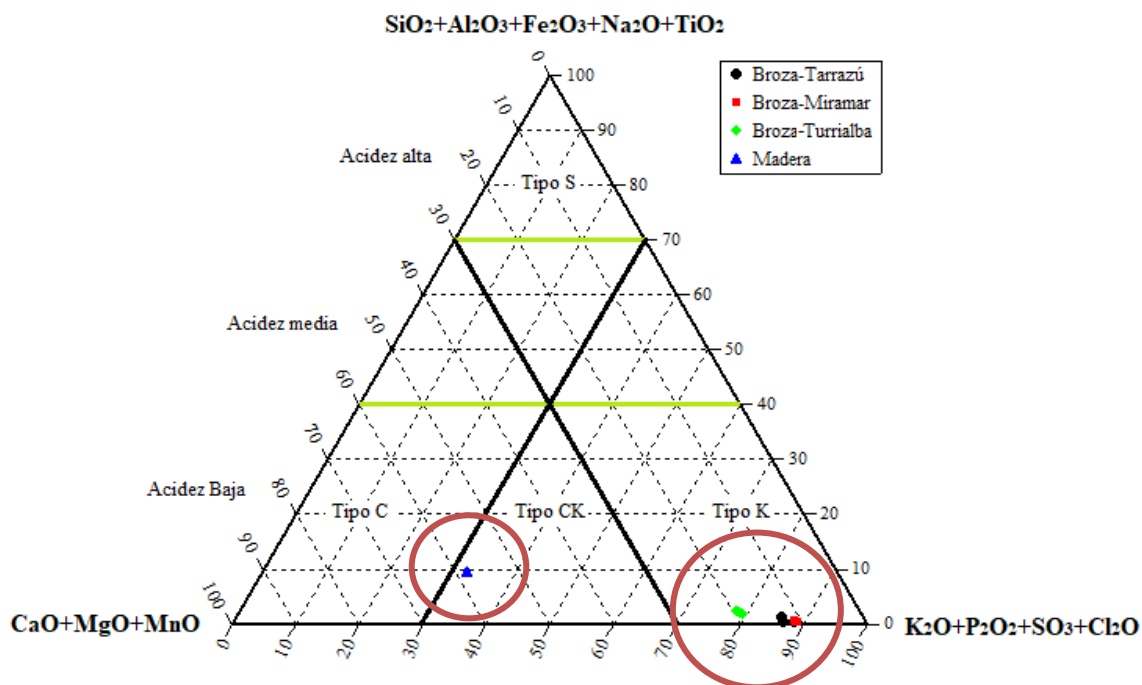


Figura 9. 19. Diagrama ternario para las muestras de broza de café y madera según los resultados del análisis de metales y elementos traza

Se observa que las muestras de broza de café analizadas se ubican en la parte inferior del diagrama, en la zona correspondiente a las mayores proporciones de óxidos de potasio, fósforo, azufre y cloro, con niveles de acidez baja, a diferencia de la muestra de madera, que presenta mayor contenido de calcio, de acuerdo con los datos normalizados.

Las diferencias respecto al diagrama ternario del análisis de cenizas, presentado como el esquema d) de la Figura 9. 11, están en función de las características específicas de la biomasa, su origen y su composición heterogénea.

9.3.3.5 *Determinación de carbohidratos estructurales (celulosa, hemicelulosa) y lignina*

Los resultados de la determinación de carbohidratos estructurales y lignina para las muestras de broza de café se presentan en el Cuadro 9. 24. La determinación de los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina se realizó en el Centro de Investigaciones en Nutrición Animal (CINA) de la Universidad de Costa Rica.

Cuadro 9. 24. Contenido de carbohidratos estructurales y lignina para muestras de broza de café

Muestra	Contenido de hemicelulosa (%)	Contenido de celulosa (%)	Contenido de lignina (%)
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	12,6	22,4	9,4
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	11,7	18,1	9,6
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	12,8	21,2	9,8
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	13,6	21,5	12,7
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	13,3	23,4	10,8
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	13,8	23,3	11,5
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	12,20	20,30	8,90
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	13,70	23,00	11,10
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	14,20	23,30	10,80

A partir de los datos obtenidos en el Cuadro 9. 24, se observa que todas las muestras de broza de café presentan un mayor contenido de celulosa que de lignina o hemicelulosa, lo cual es concordante con la teoría, puesto que se establece que la celulosa corresponde al componente dominante de la biomasa (Gani & Naruse, 2007).

Los valores determinados experimentalmente se encuentran entre 18,1 – 23,4%, donde los resultados más altos corresponden al material recolectado en la zona de Turrialba. No

obstante, estos valores son menores a los reportados en la literatura de 33 – 35%, para el caso de biomasas de residuos agroindustriales (Pasangulapati, y otros, 2012).

Lo anterior, resulta fundamental en el proceso de gasificación de biomasa, dado que se establece que la celulosa, al ser un componente estructural de naturaleza cristalina en ciertas partes y amorfa en otras, junto con enlaces de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares fuertes, contribuye a la generación de alquitranes (Basu, 2013).

De acuerdo con esto, es importante notar el hecho de que los valores obtenidos sean menores a los esperados en general para biomasas de este tipo, ya que esto implica que es posible observar una reducción en la cantidad esperada de alquitranes, respecto a otras biomasas similares.

En cuanto al contenido de hemicelulosa, se observa en el Cuadro 9. 24, que este parámetro se encuentra dentro de un rango de 11,7 – 14,2%, menor al 21 – 24% reportado en la literatura para biomasas de residuos agroindustriales (Pasangulapati, y otros, 2012).

Este dato presenta niveles de variación apreciables respecto a otros tipos de biomasa en cuanto a su composición química, en función del método de recolección, almacenamiento, el origen estructural -es decir, el tipo de tejido o el tipo de célula-, y de la localización en la pared celular de la planta.

Como consecuencia de su naturaleza amorfa y bajo grado de polimerización, este material, de acuerdo con Basu (2013), presenta por lo general baja estabilidad térmica, de modo que en un proceso termoquímico tiende a generar mayor cantidad de gases y menos alquitranes, en contraposición con la celulosa.

Por su parte, los resultados determinados para lignina varían entre 8,9 – 12,7%, frente a un intervalo de 17 – 22% establecido en la literatura (Pasangulapati, y otros, 2012).

Para efectos de producción de syngas mediante un sistema termoquímico, el procesamiento de la lignina es difícil como consecuencia de su estructura ramificada compleja, dentro de

la que se encuentran anillos de benceno y grupos funcionales oxigenados, entre otros, los cuales dificultan su descomposición.

De manera similar al caso de la celulosa, el incremento en cuanto al contenido de lignina en un material biomásico, se encuentra fuertemente ligado con la generación de alquitranes y la reducción de las tasas de reacción del sistema de conversión termoquímica (McKendry, 2002a.).

Los resultados de las pruebas estadísticas para el análisis del contenido de carbohidratos estructurales y lignina para muestras de broza de café llevadas a cabo en el software Minitab 16, se resumen en el Cuadro 9. 25. Es posible observar que, para todos los parámetros determinados, se cumple que el valor P obtenido es mayor al nivel de significancia establecido (0,05); de modo que la retención de la hipótesis nula se cumple para los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina.

Cuadro 9. 25. Resultados de pruebas estadísticas para el análisis del contenido de carbohidratos estructurales y lignina para muestras de broza de café

Análisis químico	Normalidad	Homocedasticidad	Valor P	Conclusión
<i>Contenido de hemicelulosa (%)</i>	Sí	Sí	0,163	Se retiene H ₀
<i>Contenido de celulosa (%)</i>	Sí	Sí	0,339	Se retiene H ₀
<i>Contenido de lignina (%)</i>	Sí	Sí	0,073	Se retiene H ₀

A partir de lo anterior, se determina que los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina para las muestras de broza de café no presentan diferencias significativas en función de la zona geográfica de procedencia del material.

Esto se ilustra de manera gráfica en la Figura 9. 20, Figura 9. 21 y Figura 9. 22, de donde se obtiene que los valores de la media muestral para cada variable estudiada son de 13,1%, 21,83% y 10,51%, respectivamente.

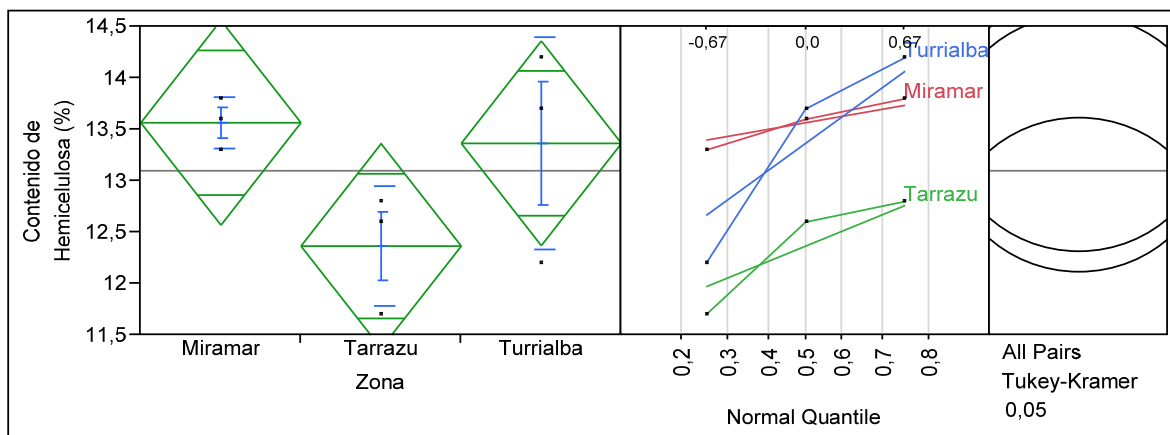


Figura 9. 20. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de hemicelulosa, generadas por el software JMP de SAS

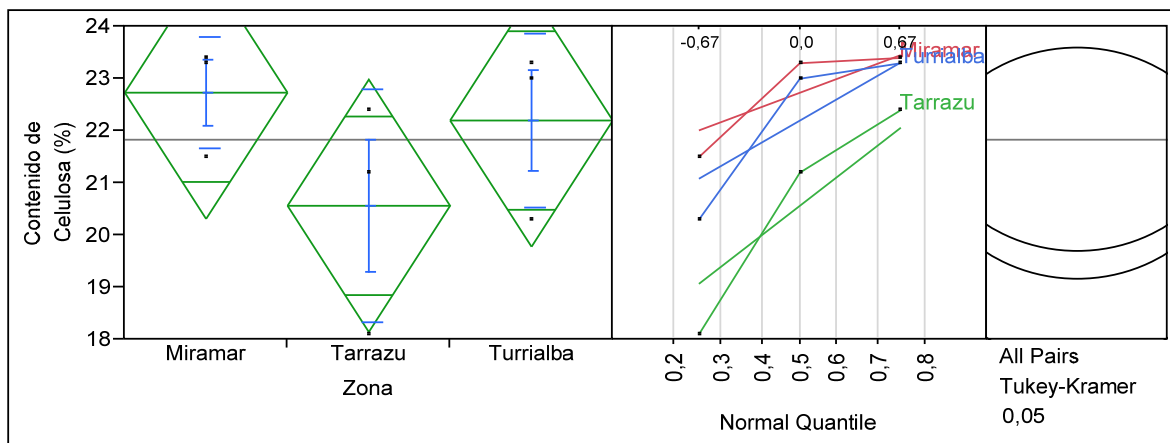


Figura 9. 21. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de celulosa, generadas por el software JMP de SAS

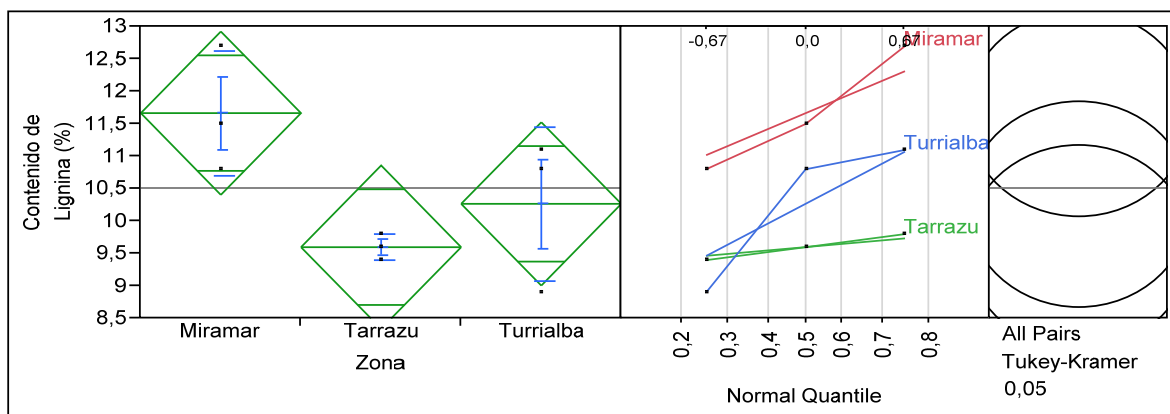


Figura 9. 22. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el contenido de lignina, generadas por el software JMP de SAS

El análisis comparativo de Tukey se muestra en el Cuadro 9. 26 y se ilustra en el lado derecho de las figuras anteriores. Se confirma lo determinado por el análisis de varianza.

Cuadro 9. 26. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el análisis composición estructural para las muestras de broza de café

Análisis químico	Zona geográfica	Agrupación
<i>Contenido de hemicelulosa (%)</i>	Miramar	A
	Tarrazú	A
	Turrialba	A
<i>Contenido de celulosa (%)</i>	Miramar	A
	Tarrazú	A
	Turrialba	A
<i>Contenido de lignina (%)</i>	Miramar	A
	Tarrazú	A
	Turrialba	A

En el Cuadro 9. 27, se sintetizan los cambios presentes entre los resultados de la determinación de carbohidratos estructurales y lignina para las muestras de broza de café, con respecto a los valores correspondientes para la madera.

Cuadro 9. 27. Cambios absolutos de los resultados de la determinación de carbohidratos estructurales y lignina para la broza de café con respecto a la madera

Parámetro	Desvío absoluto								
	San Marcos de Tarrazú			Miramar			Turrialba		
	C1	C2	C3	Mi1	Mi2	Mi3	T1	T2	T3
<i>Contenido de hemicelulosa (%)</i>	0,4	-0,5	0,6	1,4	1,1	1,6	0,00	1,5	2
<i>Contenido de celulosa (%)</i>	-29,3	-33,6	-30,5	-30,2	-28,3	-28,4	-31,4	-28,7	-28,4
<i>Contenido de lignina (%)</i>	-13,8	-13,6	-13,4	-10,5	-12,4	-11,7	-14,3	-12,1	-12,4

Se observan desvíos negativos que indican que los contenidos de carbohidratos estructurales y lignina son mayores en la madera que en la broza de café, lo cual se encuentra en concordancia con los porcentajes de composición estructural estimados a nivel teórico, donde el porcentaje de celulosa para biomásas leñosas se encuentra entre un 40 – 44%, el porcentaje de hemicelulosa entre un 20 – 30% y el porcentaje de lignina entre 18 – 25% o 25 – 35% (Basu, 2013), los cuales comprenden valores mayores a los determinados para la broza de café.

En la Figura 9. 23 se presenta el correspondiente diagrama ternario realizado con base a los resultados normalizados del análisis de composición estructural, según la clasificación de Vassilev et al. (2013).

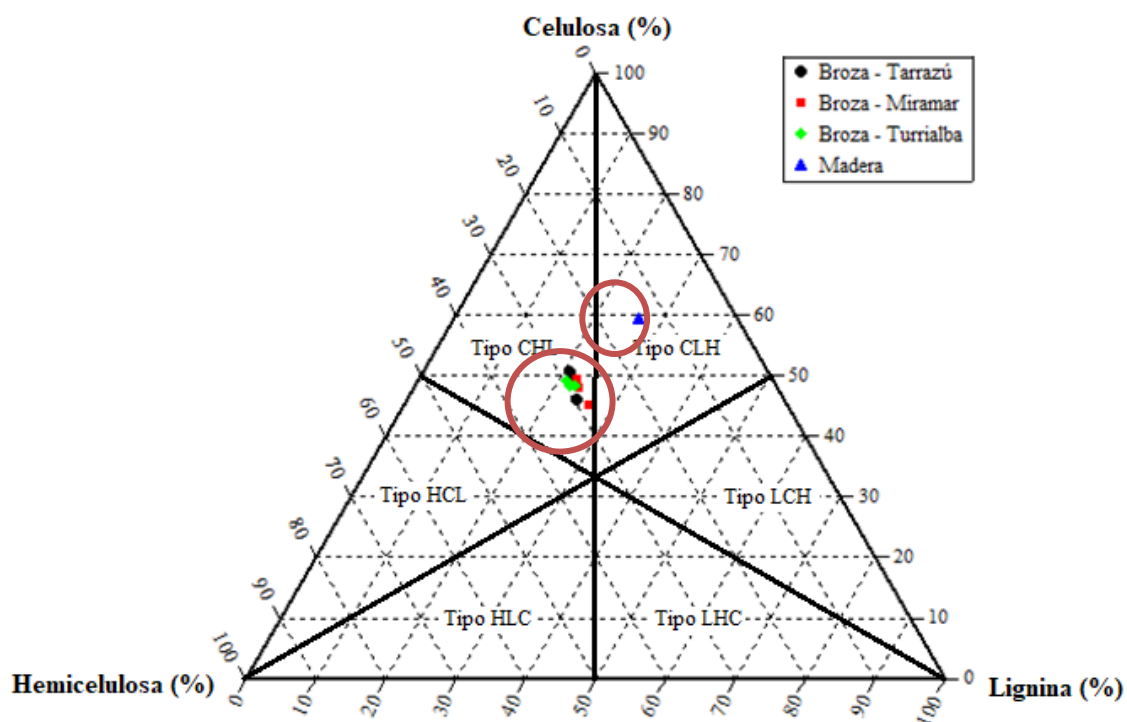


Figura 9. 23. Diagrama ternario para las muestras de broza de café y madera según los resultados del análisis de composición estructural

Se observa que las muestras de broza de café se ubican en la zona de mayor proporción de celulosa, hemicelulosa y lignina en orden decreciente, respecto a la madera, que se clasifica

dentro de la zona de mayor porcentaje de celulosa, lignina y hemicelulosa, similarmente en orden descendiente.

9.3.3.6 Determinación del poder calorífico

Los resultados de la determinación del poder calorífico o calor de combustión para las muestras de broza de café se presentan en el Cuadro 9. 28.

Los análisis se desarrollaron en el Centro de Investigación en Electroquímica y Energía Química (CELEQ) de la Universidad de Costa Rica.

Cuadro 9. 28. Resultados de la determinación del poder calorífico para muestras de broza de café

Muestra	Calor de combustión (MJ/kg)
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	16,7
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	16,3
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	16,5
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	16,2
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	16,2
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	17,0
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	16,2
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	16,0
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	16,9

A partir de lo anterior, se observa que los valores obtenidos presentan un rango de variación entre 16,0 – 17,0 MJ/kg, en concordancia con el intervalo de 15 MJ/kg y 20,5 MJ/kg predicho en la sección 9.3.3.3 con base en las relaciones atómicas O/C y H/C.

Cabe destacar, que los resultados registrados en el Cuadro 9. 28 se realizan en base seca, ya que de acuerdo con Basu (2013), los correspondientes valores en base húmeda presentan una variabilidad muy alta en función de la composición, contenido de humedad y contenido de cenizas del material.

Respecto a la literatura, se determina que los valores respectivos del poder calorífico para biomasa en general se encuentran dentro del ámbito de 18,8 – 20,0 MJ/kg (Lestander, 2013); lo cual es ligeramente superior a los resultados obtenidos. Este parámetro es de gran importancia, ya que, en función de su valor, dependerá la selección de una biomasa específica como combustible para gasificación, dado que el poder calorífico sirve como criterio comparativo entre materiales combustibles.

Según establece Demirbas (2004), el contenido de humedad y cenizas en la biomasa comprenden las dos variables más críticas que afectan el poder calorífico. Un contenido alto de humedad generalmente reduce el poder calorífico del material. Por otra parte, el incremento en el contenido de cenizas hace que un material lignocelulósico sea menos atractivo como combustible.

Los resultados de las pruebas estadísticas para la determinación del poder calorífico para las muestras de broza de café llevadas a cabo en el software Minitab 16, se resumen en el Cuadro 9. 29.

Es posible observar que el valor P obtenido es mayor al nivel de significancia establecido (0,05); de modo que, en este caso, se procede al rechazo de la hipótesis alternativa y a la consiguiente retención de la hipótesis nula. Es decir, no es posible comprobar la existencia de diferencias significativas entre el poder calorífico de la broza de café en función de su zona geográfica de procedencia.

Cuadro 9. 29. Resultados de pruebas estadísticas para la determinación del poder calorífico de las muestras de broza de café

Análisis químico	Normalidad	Homocedasticidad	Valor P	Conclusión
<i>Calor de combustión (MJ/kg)</i>	Sí	Sí	0,914	Se retiene H_0

Lo anterior se ilustra de manera gráfica en la Figura 9. 24, donde se observa la similitud entre los diagramas del análisis de varianza a la izquierda, y los círculos concéntricos para el análisis de Tukey a la derecha. Al lado izquierdo se obtiene que el valor de la media muestral para la variable estudiada es de 16,44 MJ/kg.

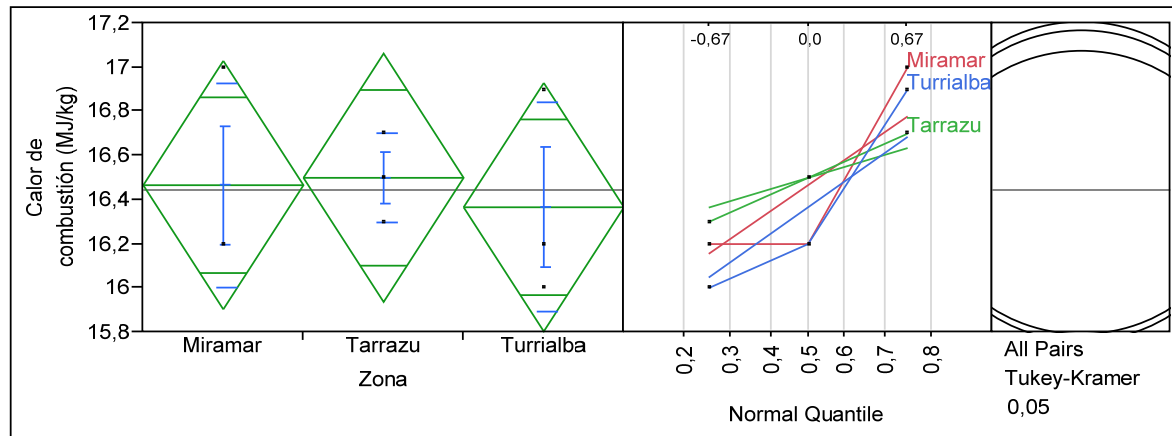


Figura 9. 24. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor y prueba de Tukey para el poder calorífico, generadas por el software JMP de SAS

Asimismo, en el Cuadro 9. 30, se observa la agrupación correspondiente, que indica que no existen variaciones entre las muestras procedentes de las tres zonas de estudio.

Cuadro 9. 30. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para el análisis de metales mediante ICP para las muestras de broza de café

Análisis químico	Zona geográfica	Agrupación
<i>Calor de combustión (MJ/kg)</i>	Miramar	A
	Tarrazú	A
	Turrialba	A

En el Cuadro 9. 31 se sintetizan los cambios presentes entre los resultados de la determinación del poder calorífico para las muestras de broza de café, con respecto a los valores correspondientes para la madera. La variación observada es pequeña, de modo que a nivel operacional se esperaría que la energía desprendida por la broza de café al ocurrir una reacción química sea similar a la correspondiente para la madera.

Cuadro 9. 31. Cambios absolutos de los resultados de la determinación del poder calorífico para la broza de café con respecto a la madera

Parámetro	Desvío absoluto								
	San Marcos de Tarrazú			Miramar			Turrialba		
	C1	C2	C3	Mi1	Mi2	Mi3	T1	T2	T3
<i>Poder calorífico (MJ/kg)³</i>	2,4	2	2,2	1,9	1,9	2,7	1,9	1,7	2,6

9.3.3.7 Determinación de factores de emisión de metales pesados y elementos traza

La estimación de la contribución de los metales pesados respecto a la emisión de gases a partir del aprovechamiento termoquímico de un combustible es una información muy importante por considerar para efectos de la protección del medio ambiente.

En el caso de los elementos traza, Jagustyn et al. (2016) indican que estos se emiten a la atmósfera principalmente en la superficie de las partículas de polvo liberadas durante la etapa inicial de combustión, por lo que establecen la importancia de correlacionar la contribución de un contaminante respecto al poder calorífico del combustible. Esto debido a que entre mayor sea el valor calorífico del combustible, se requiere de una menor cantidad de éste para producir una cantidad predeterminada de energía, de modo que habría una menor liberación de contaminantes durante el proceso termoquímico.

Para este efecto, se calcularon los correspondientes factores de emisión para las muestras de broza de café y madera estudiadas, a partir de la información registrada en el Cuadro 9. 3, Cuadro 9. 16, Cuadro 9. 17 y Cuadro 9. 28.

Los resultados obtenidos, se presentan en el Cuadro 9. 32, Cuadro 9. 33, Cuadro 9. 34 y Cuadro 9. 35.

Cuadro 9. 32. Factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis químico de abonos orgánicos

Muestra	Factor de emisión por elemento (kg/TJ)								
	W _{e,Fe}	W _{e,Cu}	W _{e,Zn}	W _{e,Mn}	W _{e,B}	W _{e,P}	W _{e,Ca}	W _{e,Mg}	W _{e,K}
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	0,0091	0,0013	0,0414	0,0045	0,0025	0,0838	0,2994	0,0838	2,3832
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	0,0106	0,0011	0,0536	0,0026	0,0023	0,0982	0,2822	0,0859	2,6994
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	0,0357	0,0013	0,0810	0,0041	0,0024	0,0848	0,3030	0,0848	2,4242
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	0,0056	0,0012	0,0006	0,0038	0,0017	0,1358	0,3210	0,0741	2,9630
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	0,0072	0,0011	0,0006	0,0034	0,0016	0,1173	0,2840	0,0741	2,7284
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	0,0129	0,0012	0,0745	0,0033	0,0018	0,1235	0,3000	0,0765	2,7882
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	0,0183	0,0010	0,0212	0,0020	0,0019	0,0741	0,4012	0,0988	1,9259
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	0,0260	0,0011	0,0242	0,0024	0,0022	0,0875	0,4438	0,1188	2,1063
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	0,0275	0,0000	0,0133	0,0005	0,0080	0,0010	0,0009	0,8800	0,0001

Cuadro 9. 33. Factores de emisión por elemento para muestras de chips de madera a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis químico de abonos orgánicos

Muestra	Factor de emisión por elemento (kg/TJ)								
	Fe	Cu	Zn	Mn	B	P	Ca	Mg	K
CHIPS DE MADERA	0,0824	0,0011	0,0027	0,0072	0,0011	0,0559	0,6783	0,0839	0,3007

Cuadro 9. 34. Factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis con ICP

Muestra	Factor de emisión por elemento (kg/TJ)								
	W _{e, Al}	W _{e, Ca}	W _{e, Sn}	W _{e, Fe}	W _{e, Mg}	W _{e, Mn}	W _{e, Na}	W _{e, Zn}	W _{e, K}
BROZA DE CAFÉ - C1 – TARRAZÚ	0,001	0,0211	0,0002	0,0005	0,007	0,0003	0,0028	0,0017	0,1976
BROZA DE CAFÉ - C2 – TARRAZÚ	0,0007	0,0199	0,0002	0,0005	0,0067	-	0,002	0,0042	0,2331
BROZA DE CAFÉ - C3 – TARRAZÚ	0,001	0,0211	0,0003	0,0008	0,0073	0,0002	0,0027	0,0031	0,2061
BROZA DE CAFÉ - Mi1 – MIRAMAR	0,0008	0,0253	0,0002	0,0005	0,0067	0,0003	0,0023	-	0,284
BROZA DE CAFÉ - Mi2 – MIRAMAR	0,0021	0,0226	0,0002	0,0006	0,0063	0,0002	0,0033	0,0003	0,2654
BROZA DE CAFÉ - Mi3 – MIRAMAR	0,0007	0,0235	0,0002	0,0006	0,006	0,0002	0,0025	0,0037	0,2412
BROZA DE CAFÉ - T1 – TURRIALBA	-	0,1173	0,0049	0,0280	0,2346	0,0015	0,0257	0,0131	1,7901
BROZA DE CAFÉ - T2 – TURRIALBA	-	0,2938	0,0046	0,0114	0,2500	0,0014	0,0368	0,0031	2,1250
BROZA DE CAFÉ - T3 – TURRIALBA	-	0,2959	0,0034	0,0144	0,0947	0,0046	0,0189	0,0008	1,1243

Cuadro 9. 35. Factores de emisión por elemento para muestras de chips de madera a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis con ICP

Muestra	Factor de emisión por elemento (kg/TJ)								
	Al	Ca	Sn	Fe	Mg	Mn	Na	Zn	K
CHIPS DE MADERA	0,0048	0,3916	0,0089	0,0349	0,0492	0,0035	0,0769	0,0360	0,0010

Los resultados de las pruebas estadísticas llevadas a cabo en el software Minitab 16 para los factores de emisión del Cuadro 9. 32, calculados a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis químico de abonos orgánicos, se resumen en el Cuadro 9. 36.

Se observa que los parámetros para los cuales el valor P obtenido es menor al nivel de significancia establecido (0,05) corresponde al factor de emisión del manganeso, de modo que el rechazo de la hipótesis nula y la consiguiente aceptación de la hipótesis alternativa se cumple para dicho resultado.

Cuadro 9. 36. Resultados de pruebas estadísticas para los factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis químico de abonos orgánicos

Factor de emisión	Normalidad	Homocedasticidad	Valor P	Conclusión
$W_{e,Fe}$	Sí	Sí	0,206	Se retiene H_0
$W_{e,Cu}$	Sí	Sí	0,220	Se retiene H_0
$W_{e,Zn}$	Sí	Sí	0,248	Se retiene H_0
$W_{e,Mn}$	Sí	Sí	0,040	Se acepta H_A
$W_{e,B}$	Sí	Sí	0,395	Se retiene H_0
$W_{e,P}$	Sí	Sí	0,054	Se retiene H_0
$W_{e,Ca}$	Sí	Sí	0,985	Se retiene H_0
$W_{e,Mg}$	Sí	Sí	0,355	Se retiene H_0
$W_{e,K}$	Sí	Sí	0,083	Se retiene H_0

Con base en lo anterior, se obtiene que el parámetro que presenta diferencias estadísticamente significativas entre sí corresponde al factor de emisión del manganeso.

Esto se ilustra de manera gráfica en la Figura 9. 25.

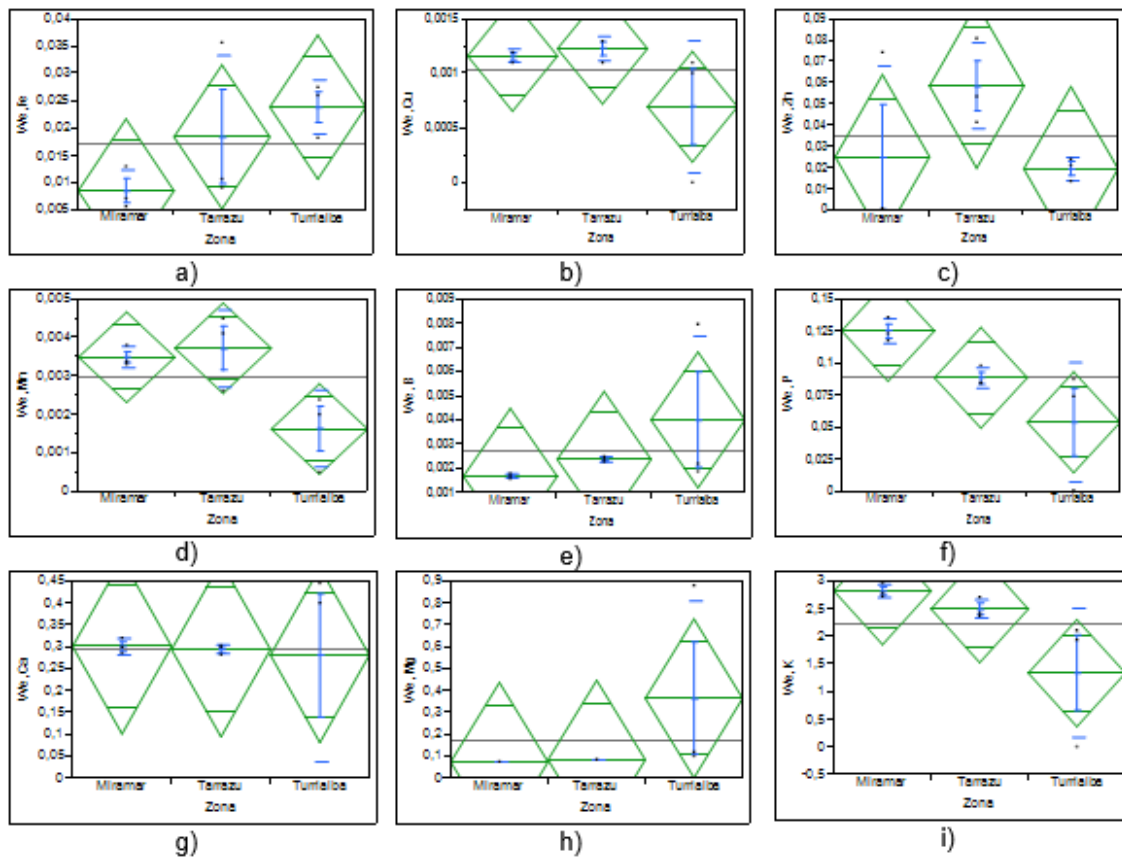


Figura 9. 25. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor para: a) factor de emisión de hierro, b) factor de emisión de cobre, c) factor de emisión de zinc, d) factor de emisión de manganeso, e) factor de emisión de boro, f) factor de emisión de fósforo, g) factor de emisión de calcio, h) factor de emisión de magnesio, i) factor de emisión de potasio; generadas por el software JMP de SAS

El análisis comparativo de Tukey se muestra en el Cuadro 9. 37.

Se corrobora lo determinado por el análisis de varianza, de acuerdo con la agrupación de las letras.

Cuadro 9. 37. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para los factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis químico de abonos orgánicos

Análisis químico	Zona geográfica	Agrupación	
$W_{e,Fe}$	Miramar	A	
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	
$W_{e,Cu}$	Miramar	A	
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	
$W_{e,Zn}$	Miramar	A	
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	
$W_{e,Mn}$	Miramar	A	B
	Tarrazú	A	
	Turrialba		B
$W_{e,B}$	Miramar	A	
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	
$W_{e,P}$	Miramar	A	
	Tarrazú	A	B
	Turrialba		B
$W_{e,Ca}$	Miramar	A	
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	
$W_{e,Mg}$	Miramar	A	
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	
$W_{e,K}$	Miramar	A	
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	

En el Cuadro 9. 38 se sintetizan los cambios presentes entre los resultados de la estimación de los factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis químico de abonos orgánicos, con respecto a los valores correspondientes para la madera.

Cuadro 9. 38. Cambios absolutos de los resultados de los factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis químico de abonos orgánicos con respecto a la madera

Parámetro	Desvío absoluto								
	San Marcos de Tarrazú			Miramar			Turrialba		
	C1	C2	C3	Mi1	Mi2	Mi3	T1	T2	T3
$W_{e,Fe}$	-0,0733	-0,0719	-0,0468	-0,0769	-0,0753	-0,0695	-0,0642	-0,0564	-0,0550
$W_{e,Cu}$	0,0001	0,0000	0,0002	0,0001	0,0000	0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0011
$W_{e,Zn}$	0,0386	0,0509	0,0782	-0,0021	-0,0021	0,0717	0,0185	0,0215	0,0105
$W_{e,Mn}$	-0,0027	-0,0046	-0,0031	-0,0034	-0,0038	-0,0039	-0,0052	-0,0048	-0,0067
$W_{e,B}$	0,0014	0,0012	0,0013	0,0006	0,0005	0,0006	0,0007	0,0011	0,0069
$W_{e,P}$	0,0279	0,0422	0,0289	0,0799	0,0613	0,0676	0,0181	0,0316	-0,0549
$W_{e,Ca}$	-0,3789	-0,3961	-0,3753	-0,3573	-0,3944	-0,3783	-0,2771	-0,2346	-0,6774
$W_{e,Mg}$	-0,0001	0,0020	0,0009	-0,0098	-0,0098	-0,0074	0,0148	0,0348	0,7961
$W_{e,K}$	2,0825	2,3987	2,1235	2,6623	2,4277	2,4875	1,6252	1,8056	-0,3006

Por otra parte, los resultados de las pruebas estadísticas llevadas a cabo en el software Minitab 16 para los factores de emisión del Cuadro 9. 34, calculados a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis con ICP, se resumen en el Cuadro 9. 39.

En este caso, se observa que, para todos los parámetros, exceptuando a los factores de emisión del zinc y del manganeso, el valor P obtenido es menor al nivel de significancia establecido (0,05), de modo que el rechazo de la hipótesis nula y la consiguiente aceptación de la hipótesis alternativa, se cumplen para dichos resultados.

Cuadro 9. 39. Resultados de pruebas estadísticas para los factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis con ICP

Factor de emisión	Normalidad	Homocedasticidad	Valor P	Conclusión
$W_{e,Al}$	Sí	Sí	-	-
$W_{e,Ca}$	Sí	Sí	0,0067	Se acepta H_A
$W_{e,Sn}$	Sí	Sí	0,0001	Se acepta H_A
$W_{e,Fe}$	Sí	Sí	0,0088	Se acepta H_A
$W_{e,Mg}$	Sí	Sí	0,0053	Se acepta H_A
$W_{e,Mn}$	Sí	Sí	0,1071	Se retiene H_0
$W_{e,Na}$	Sí	Sí	0,0017	Se acepta H_A
$W_{e,Zn}$	Sí	Sí	0,6347	Se retiene H_0
$W_{e,K}$	Sí	Sí	0,0014	Se acepta H_A

Con base en lo anterior, se obtiene que los parámetros que presentan diferencias estadísticamente significativas entre sí, corresponden a todos los factores de emisión determinados para cada metal, exceptuando a los que corresponden al zinc y al manganeso.

Esto se ilustra de manera gráfica en la Figura 9. 26.

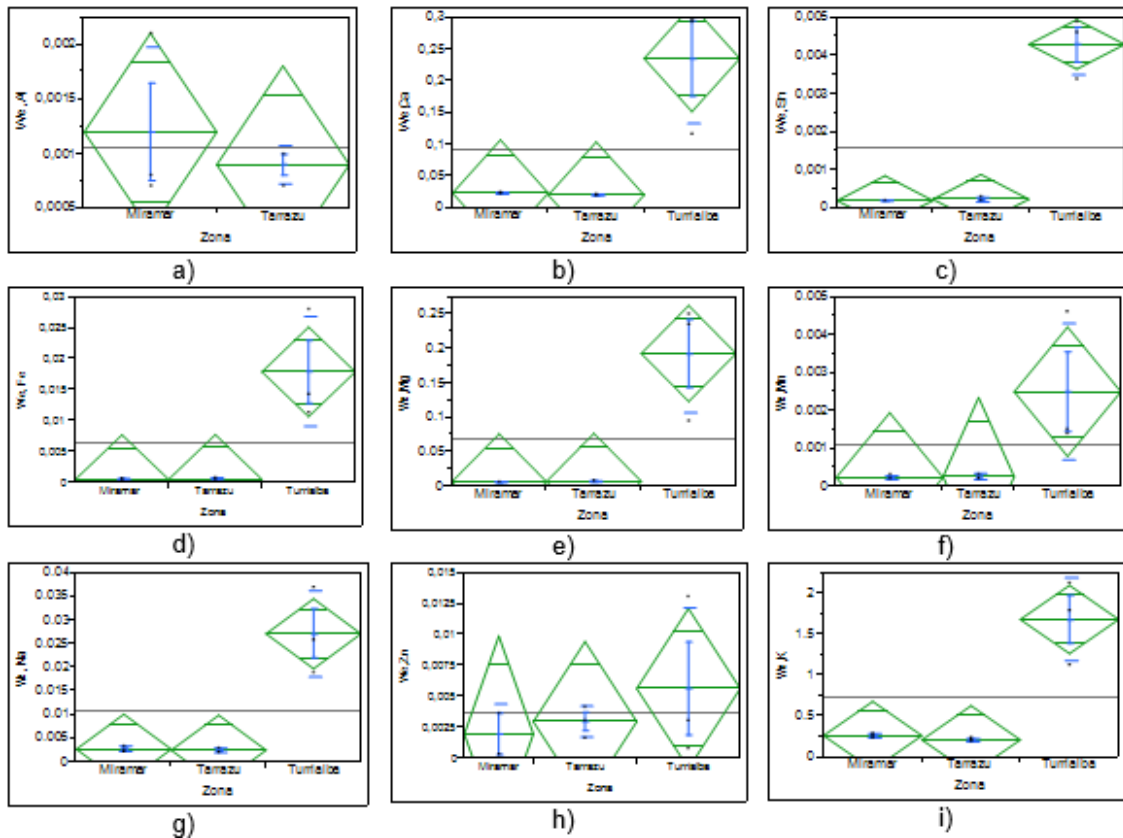


Figura 9. 26. Gráficas correspondientes al análisis de varianza de un factor para: a) factor de emisión de aluminio, b) factor de emisión de calcio, c) factor de emisión de estaño, d) factor de emisión de hierro, e) factor de emisión de magnesio, f) factor de emisión de manganeso, g) factor de emisión de sodio, h) factor de emisión de zinc, i) factor de emisión de potasio; generadas por el software JMP de SAS

El análisis comparativo de Tukey se muestra en el Cuadro 9. 40.

Al igual que para el caso anterior, se corrobora lo determinado por el análisis de varianza, de acuerdo con la agrupación de las letras.

Cuadro 9. 40. Resultados de la prueba de comparación múltiple de Tukey para los factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis con ICP

Análisis químico	Zona geográfica	Agrupación	
$W_{e,Al}$	Miramar	-	-
	Tarrazú	-	-
	Turrialba	-	-
$W_{e,Ca}$	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	
$W_{e,Sn}$	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	
$W_{e,Fe}$	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	
$W_{e,Mg}$	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	
$W_{e,Mn}$	Miramar	A	
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	
$W_{e,Na}$	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	
$W_{e,Zn}$	Miramar	A	
	Tarrazú	A	
	Turrialba	A	
$W_{e,K}$	Miramar		B
	Tarrazú		B
	Turrialba	A	

En el Cuadro 9. 41 se sintetizan los cambios presentes entre los resultados de la estimación de los factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis con ICP, con respecto a los valores correspondientes para la madera.

Cuadro 9. 41. Cambios absolutos de los resultados de los factores de emisión por elemento para muestras de broza de café a partir del contenido de metales y elementos traza determinados mediante análisis con ICP con respecto a la madera

Parámetro	Desvío absoluto								
	San Marcos de Tarrazú			Miramar			Turrialba		
	C1	C2	C3	Mi1	Mi2	Mi3	T1	T2	T3
$W_{e,Al}$	-0,0038	-0,0041	-0,0038	-0,0040	-0,0026	-0,0040	-	-	-
$W_{e,Ca}$	-0,3705	-0,3717	-0,3705	-0,3663	-0,3690	-0,3681	-0,2743	-0,0979	-0,1668
$W_{e,Sn}$	-0,0087	-0,0087	-0,0086	-0,0087	-0,0087	-0,0087	-0,0039	-0,0043	-0,0008
$W_{e,Fe}$	-0,0344	-0,0344	-0,0341	-0,0344	-0,0343	-0,0342	-0,0069	-0,0235	-0,0168
$W_{e,Mg}$	-0,0422	-0,0425	-0,0418	-0,0425	-0,0429	-0,0432	0,1854	0,2008	0,1816
$W_{e,Mn}$	-0,0032	-	-0,0032	-0,0032	-0,0032	-0,0033	-0,0020	-0,0021	-0,0021
$W_{e,Na}$	-0,0742	-0,0749	-0,0742	-0,0746	-0,0737	-0,0745	-0,0512	-0,0401	-0,0422
$W_{e,Zn}$	-0,0343	-0,0318	-0,0329	-	-0,0357	-0,0323	-0,0229	-0,0330	-0,0254
$W_{e,K}$	0,1966	0,2321	0,2050	0,2829	0,2644	0,2401	1,7891	2,1240	0,8274

A partir de los resultados obtenidos, se destaca que las emisiones de metales presentaron un alto porcentaje de potasio, el cual se descompone a altas temperaturas.

Para este efecto, dentro del proyecto de investigación, a nivel macro, se propone trabajar un reactor de lecho fluidizado para gasificar la broza de café, con objeto de no exponerla a

temperaturas o condiciones extremas que puedan generar mayores problemas de aglomeración de metales alcalinos.

9.3.3.8 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico para las muestras de madera y broza de café se llevó a cabo en la Unidad de Materiales y Pavimentos del Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LANAMME) de la Universidad de Costa Rica.

Como se indicó previamente en el Capítulo 8, los ensayos fueron realizados en una rampa de calentamiento de 10 °C/min, con un rango de temperaturas desde 40°C como valor inicial hasta 990 °C como valor final, y un flujo de nitrógeno de 90 ml/min para mantener una atmósfera inerte en el sistema.

La curva característica de descomposición térmica de los chips de madera, junto con su respectiva derivada, que permite observar los eventos de degradación térmica con mayor detalle, se muestran en la Figura 9. 27 y la Figura 9. 28, respectivamente.

El termograma, obtenido en el LANAMME, se presenta en el Apéndice A.6.

El análisis termogravimétrico de la muestra, en la Figura 9. 27, revela una reducción de masa entre una temperatura aproximada de 45 °C y 100 °C, con un porcentaje aproximado de descomposición de masa del 7,57%. Este parámetro, de acuerdo con Mansaray y Ghaly (1998), puede deberse ya sea a la eliminación de la humedad absorbida físicamente por la madera y el agua externa limitada por la tensión superficial, o bien, a la pérdida de materias volátiles.

Seguidamente, se observa el evento principal de reducción de masa, donde ocurre la degradación principal de la muestra, entre un rango aproximado de temperaturas entre 160 °C y 440 °C y un porcentaje de descomposición de masa del 66,10%. Esta zona, definida como la zona de pirólisis activa, corresponde a la sección en la que se genera una mayor

cantidad de compuestos volátiles producto de la descomposición de hemicelulosa y celulosa.

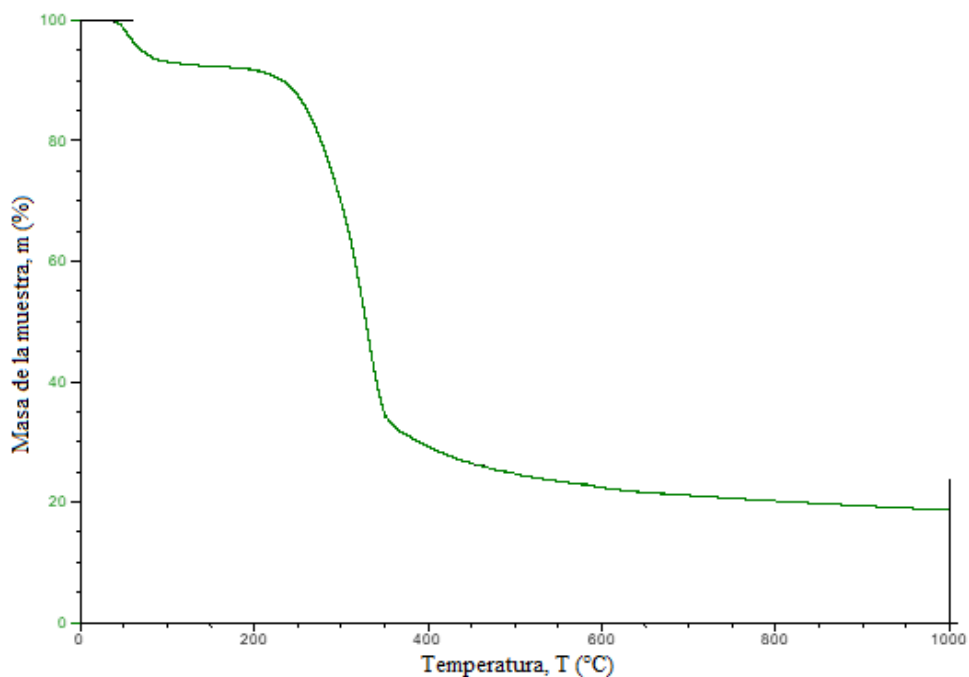


Figura 9. 27. Curva de descomposición térmica para la muestra de chips de madera analizada en el LANAMME

De la Figura 9. 28, por su parte, se extrae información sobre dos eventos adicionales, considerablemente más pequeños que el evento principal, ubicados dentro de los rangos aproximados de temperatura de 450 °C a 525 °C, y 550 °C a 650 °C, y con porcentajes de descomposición de masa de 0,76% y 1,17%, respectivamente.

Estos eventos se consideran como parte de la región de pirólisis pasiva, la cual por lo general se ubica dentro del rango de temperaturas de 470 °C a 500 °C (Mansaray & Ghaly, 1998; Stefanidis, Kalogiannis, Iliopoulou, Michailof, Pilavachi y Lappas, 2014).

La pérdida de peso dentro de esta zona, se atribuye a la conversión de lignina y a las reacciones adicionales con los residuos de material carbonoso.

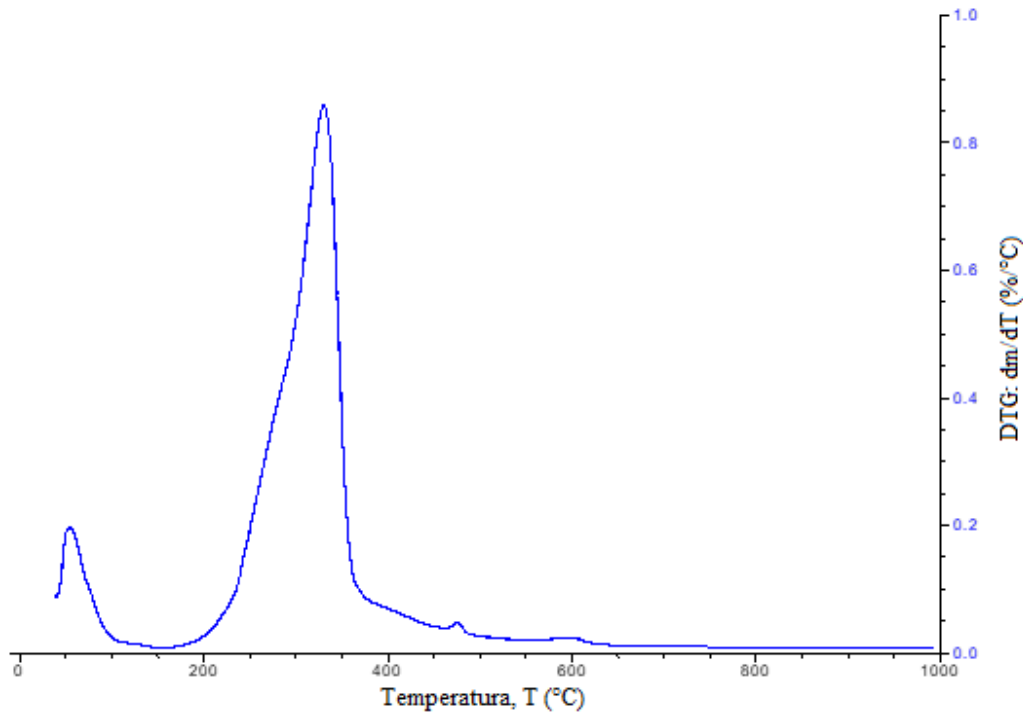


Figura 9. 28. Primera derivada de la fracción de masa como función de la temperatura para la muestra de chips de madera analizada en el LANAMME

De acuerdo con lo reportado en la literatura, los rangos de temperaturas de descomposición de los componentes estructurales de hemicelulosa, celulosa y lignina varían entre 150 – 350 °C, 275 – 350 °C y 250 – 500 °C, respectivamente según Mansaray y Ghaly (1998), o entre 200 – 320 °C, 280 – 360 °C, 140 – 600 °C, respectivamente según Stefanidis et al. (2014).

Con base en lo anterior, se observa que los valores obtenidos del análisis son congruentes con la teoría. Las variaciones observadas, según Chen, Liu, Shu y Zong (2004), se atribuyen a la composición química de la biomasa, la interacción química o los efectos de posibles reacciones minoritarias, y algunos efectos físicos de transferencia de calor y masa.

Por otro lado, las curvas características de descomposición térmica de las muestras de broza de café, junto con sus respectivas derivadas, se presentan en la Figura 9. 29 y Figura 9. 30.

A partir de ellas se observa que, a diferencia de las curvas para la madera, el análisis termogravimétrico de las muestras de broza de café muestra tres etapas claramente diferenciadas, las cuales, de acuerdo con Jenkins (2015) se asocian con las etapas de: a) secado, b) descomposición rápida, rotura de enlaces y evolución de alquitranes, y c) reorganización estructural, liberación de H_2 , CO , NH_3 .

Las temperaturas iniciales de los eventos de descomposición térmica, extraídas de la Figura 9. 29, junto con los porcentajes residuales obtenidos al final del proceso termogravimétrico para las muestras de broza de café y la muestra de madera, se resumen en el Cuadro 9. 42.

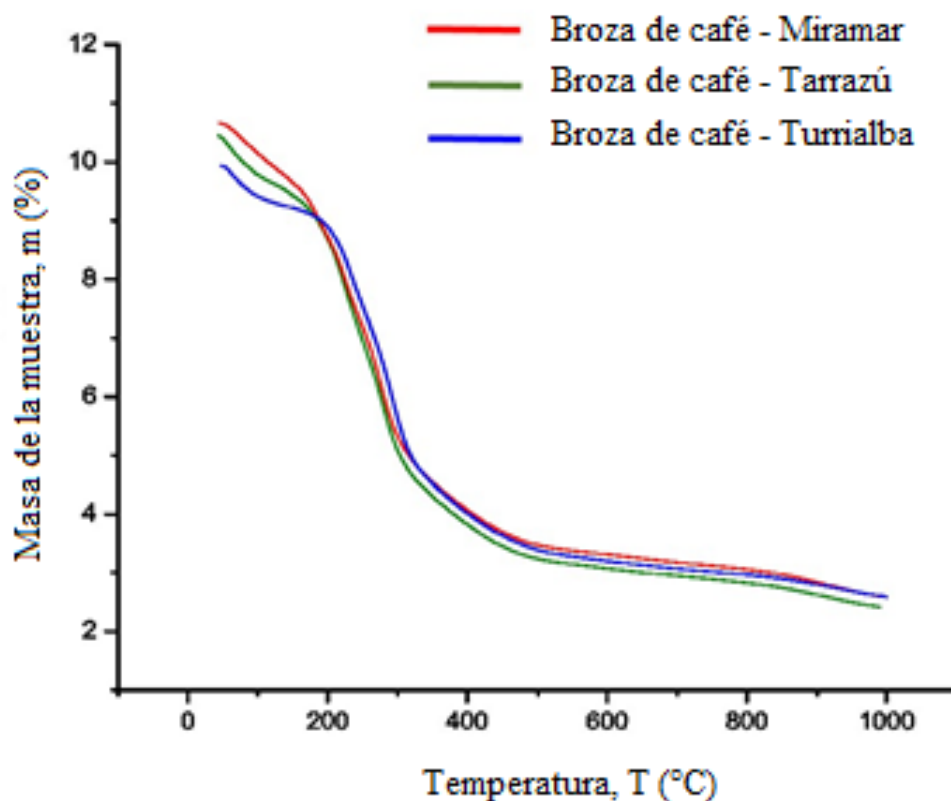


Figura 9. 29. Curva de descomposición térmica para las muestras de broza de café analizadas en el LANAMME

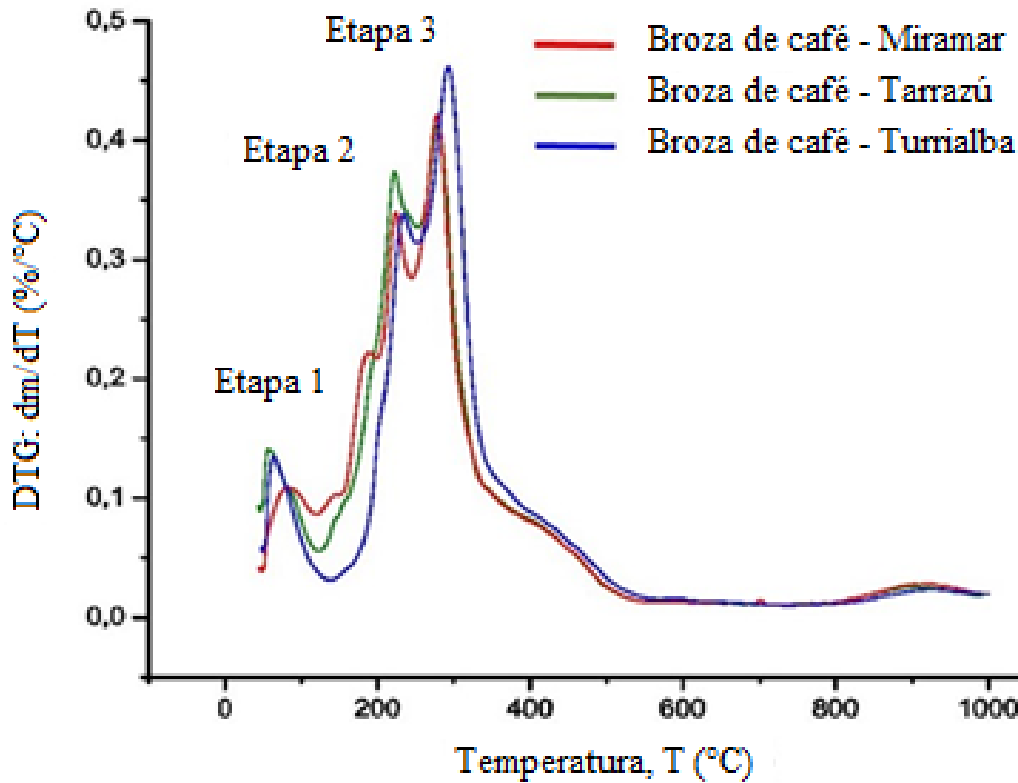


Figura 9. 30. Primera derivada de la fracción de masa como función de la temperatura para las muestras de broza de café analizadas en el LANAMME

En el Cuadro 9. 43, por su parte, se sintetizan los cambios presentes entre la temperatura de degradación inicial y las masas residuales obtenidas al final del proceso para las muestras de broza de café, con respecto a los valores correspondientes para la madera. Para este último parámetro, se observan desviaciones muy pequeñas.

No obstante, las temperaturas de degradación inicial, y, por ende, el patrón de degradación de la curva de la derivada de la masa, presentan desviaciones mucho mayores.

Esto se adjudica a la variación en cuanto a la composición de carbohidratos estructurales y lignina, así como al contenido de ciertos minerales en la biomasa (Saddawi, Jones, & Williams, 2012).

Cuadro 9. 42. Temperaturas iniciales de los eventos de descomposición térmica y porcentajes residuales obtenidos al final del proceso

Muestra	Temperatura de degradación	Masa residual a 1000 °C (%)
	inicial (°C)	
BROZA DE CAFÉ – MIRAMAR	175	25
BROZA DE CAFÉ – TARRAZÚ	190	24
BROZA DE CAFÉ - TURRIALBA	210	27
CHIPS DE MADERA	160	20

Cuadro 9. 43. Cambios absolutos de los resultados del análisis termogravimétrico de broza de café con respecto a la madera

Parámetro	Desvíos absolutos		
	San Marcos de Tarrazú	Miramar	Turrialba
<i>Temperatura de degradación inicial (°C)</i>	15	30	50
<i>Masa residual a 1000 °C (%)</i>	5	4	7

Las temperaturas de degradación y la forma de la curva de la Figura 9. 30, implican que, las composiciones de las muestras de broza de café procedentes de San Marcos de Tarrazú y Turrialba presentan similitudes en cuanto a su composición, puesto que en ambas gráficas las curvas poseen un comportamiento semejante. Esto es contrario con la muestra procedente de la zona de Miramar, que presenta una mayor cantidad de eventos de descomposición térmica, lo cual sugiere que su composición es más compleja.

Según expresan Saddawi et al. (2012), el mayor contenido de potasio, calcio y sodio en la muestra disminuye la temperatura de degradación de cada etapa, dado que los metales catalizan la reacción de descomposición térmica. De manera análoga al efecto del alto contenido de carbohidratos estructurales y lignina.

Lo anterior presenta gran consistencia con la teoría, ya que la muestra procedente de Miramar, que presenta la temperatura de degradación inicial más baja, a su vez, corresponde a la que presenta los mayores contenidos de potasio y celulosa, como se puede observar en el Cuadro 9. 16 y el Cuadro 9. 24.

Finalmente, cabe destacar, de manera adicional, que la tasa alta de residuos registrada en el cuadro tal (>20%) se debe a la estructura de la lignina, que consiste en una red de moléculas aromáticas entrecruzadas que son difíciles de descomponer y tienen alta estabilidad térmica (Stefanidis, y otros, 2014).

10. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La broza de café se define como Biomasa Herbácea y Agrícola, según la clasificación establecida por Vassilev, et al. (2010), en función de su origen y método de procesamiento.
- El porcentaje de humedad que contiene la broza de café en su estado original es bastante alto para cualquiera de las tres zonas en estudio, con valores que van desde un 77,7% para el caso del material procedente de Turrialba, hasta un 86,76% para la broza recolectada en la zona de Miramar de Puntarenas.
- Se comprobó que existen diferencias significativas entre los valores del contenido de humedad inicial de la broza de café en función de su zona geográfica de procedencia, como resultado de variaciones en la composición química, factores climáticos y condiciones de muestreo y almacenamiento.
- Los resultados del contenido de humedad en base seca son inversos a los correspondientes en base húmeda, de modo que las muestras de broza de café procedentes de la zona de Turrialba, a pesar de contar con los menores porcentajes de humedad inicial en base húmeda, son las que presentan algunos de los valores más altos de humedad inherente o de equilibrio, la cual se encuentra absorbida dentro de la pared celular del fruto.
- El contenido de cenizas en la broza de café presenta variaciones entre 9,93 – 13,80%, donde los mayores porcentajes son observados para las muestras procedentes de zonas con suelos altos en arcillas y material inorgánico. No obstante,

el análisis estadístico no destaca que haya diferencias significativas respecto a su zona de procedencia.

- El contenido de materias volátiles y carbono fijo determinados para las muestras de broza de café se encuentran dentro de rangos considerables de 79,15 – 83,76% y 3,41 – 8,84%, respectivamente. Las diferencias significativas en función de las características del material se obtienen únicamente para el primero de estos dos parámetros.
- El porcentaje de carbono para las muestras de broza de café presenta diferencias estadísticamente significativas en función de la zona geográfica de procedencia del material, contrariamente a los contenidos de nitrógeno, azufre y la relación C/N, de modo que, es posible deducir que la broza de café procedente de las tres zonas de estudio tiende a generar una cantidad de gas similar para aprovechamiento.
- Los elementos más abundantes en la broza de café corresponden al calcio, potasio, magnesio y fósforo, en distintas proporciones. Las variaciones se adjudican, al carácter altamente heterogéneo del material y a la posibilidad de la presencia de materia inorgánica y macronutrientes absorbidos del suelo.
- Se observaron desvíos negativos importantes entre la broza de café y la madera estudiada respecto a los contenidos de calcio, estaño, hierro, magnesio y sodio, lo cual indica que dichos elementos se encuentran en mayor proporción en la madera que en la broza de café, contrariamente al contenido de potasio, característico de biomasa herbácea y agrícolas.
- Los contenidos de hemicelulosa, celulosa y lignina para las muestras de broza de café no presentan diferencias estadísticamente significativas en función de la zona

geográfica de procedencia del material. Dado que los valores obtenidos son menores a los esperados en general para biomásas de este tipo, se espera una reducción en la cantidad proyectada de alquitranes, respecto a otras biomásas similares.

- Los valores obtenidos para el poder calorífico de la broza de café presentan un rango de variación entre 16,0 – 17,0 MJ/kg, sin evidencias de poseer diferencias significativas en función de la zona de procedencia del material. Dado que la variación observada respecto a la madera es pequeña, se espera que a nivel operacional la energía desprendida por la broza de café al ocurrir una reacción química sea similar a la correspondiente para la madera.
- El metal más contribuyente como factor de emisión para la broza de café corresponde al potasio; sin embargo, se observa como tendencia general, que la broza de café genera una menor cantidad de emisiones en comparación con la biomasa de madera.
- El comportamiento de descomposición térmica para la broza de café presenta tres eventos correspondientes a la degradación de hemicelulosa, celulosa y lignina, con temperaturas iniciales de 175 °C, 190 °C y 210 °C, para las zonas de Miramar, San Marcos de Tarrazú y Turrialba, respectivamente.
- A pesar de obtener diferencias significativas en la caracterización de algunos parámetros fisicoquímicos específicos, el análisis del proceso en macro, considerando el sistema completo de gasificación, permite concluir de manera general, que no existen diferencias significativas en función de la zona geográfica de procedencia de la broza de café, como resultado del pretratamiento que se realiza al material previo a su ingreso al reactor. Para mayores detalles, se sugiere la revisión de los resultados del proyecto de investigación 325-B5-513, del cual este proyecto forma parte integral.

- Se recomienda efectuar la presente caracterización en períodos distintos de la cosecha, con el propósito de evaluar el impacto de la variabilidad estacional sobre la materia prima.
- Se recomienda ampliar el estudio a una mayor cantidad de regiones cafetaleras costarricense. Esto para efectos de tomar en cuenta el efecto de variables adicionales que puedan influir sobre las características fisicoquímicas de la broza, tales como el método de procesamiento del fruto (beneficiado en seco o húmedo) y el tiempo de cosecha.
- Se recomienda llevar a cabo una estandarización de las metodologías de caracterización fisicoquímica de biomasa, junto con su respectiva validación de los procedimientos, con objeto de garantizar la confiabilidad y reproducibilidad de los resultados.

NOMENCLATURA

Símbolo	Definición	Unidades
A	Contenido de cenizas	%
FC	Contenido de carbono fijo en base seca a 105 °C	%
H	Contenido de humedad	%
L	Largo	cm
<i>NCV</i>	Poder calorífico neto	MJ/kg
PCS	Poder calorífico superior	MJ/kg
PM	Peso molecular	g/mol
T	Temperatura	°C
T ₁₀₅	Contenido de sólidos totales a 105 °C	%
VM	Contenido de materias volátiles en base seca a 105 °C	%
W_e	Factor de emisión	kg/TJ
X	Contenido del elemento X en la muestra	mg/kg
Δ_w	Pérdida de peso de la muestra	%
δ	Espesor cama de sólidos	cm
a	Ancho	cm
m	Masa	g

Subíndices:

BH	Hace referencia a una característica en base húmeda	Adim.
BS	Hace referencia a una característica en base seca a 105 °C	Adim.
T	Hace referencia a la corrección por sólidos totales a 105 °C	Adim.

c	Hace referencia al contenedor	Adim.
f	Hace referencia al valor final	Adim.
i	Hace referencia al valor inicial	Adim.
m	Hace referencia a la muestra	Adim.
r	Hace referencia a una característica relativa	Adim.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahrens, R., & Arnold, R. (2011). Chapter 31. Soil Taxonomy. En P. Huang, Y. Li, & M. Sumner, *Handbook of Soil Sciences. Properties and Processes. Second Edition* (págs. 1–14). Boca Raton: CRC Press.
- American Society for Testing and Materials. (1993). *E1582-93 Standard Practice for Calibration of Temperature Scale for Thermogravimetry*. West Conshohocken: ASTM International.
- American Society for Testing and Materials. (2000). *D2015 Standard Test Method for Gross Caloric Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter*. West Conshohocken: ASTM International.
- American Society for Testing and Materials. (2008a.). *E777-08 Standard Test Method for Carbon and Hydrogen in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel*. West Conshohocken: ASTM International.
- American Society for Testing and Materials. (2008b.). *E775-87 Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel*. West Conshohocken: ASTM International.
- American Society for Testing and Materials. (2008c.). *E778-08 Standard Test Methods for Nitrogen in the Analysis Sample of Refuse-Derived Fuel*. West Conshohocken: ASTM International.
- American Society for Testing and Materials. (2011a.). *D1193 Standard Specification for Reagent Water*. West Conshohocken: ASTM International.
- American Society for Testing and Materials. (2011b.). *D3175 Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke*. West Conshohocken: ASTM International.
- American Society for Testing and Materials. (2011c.). *D6357 Standard Test Methods for Determination of Trace Elements in Coal, Coke, and Combustion Residues from Coal Utilization Processes by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, and Graphite F*. West Conshohocken: ASTM International.

American Society for Testing and Materials. (2013a.). *D1102-84 Standard Test Method for Ash in Wood*. West Conshohocken: ASTM International.

American Society for Testing and Materials. (2013b.). *D1166-84 Standard Test Method for Methoxyl Groups in Wood and Related Materials*. West Conshohocken: ASTM International.

American Society for Testing and Materials. (2013c.). *D5865-13 Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke*. West Conshohocken: ASTM International.

American Society for Testing and Materials. (2013d.). *D6349 Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma—Atomic Emission Spectrometry*. West Conshohocken: ASTM International.

American Society for Testing and Materials. (2013e.). *E1534-93 Standard Test Method for Determination of Ash Content of Particulate Wood Fuels*. West Conshohocken: ASTM International.

American Society for Testing and Materials. (2013f.). *E870-82 Standard Test Methods for Analysis of Wood Fuels*. West Conshohocken: ASTM International.

American Society for Testing and Materials. (2013g.). *E871-82 Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels*. West Conshohocken: ASTM International.

American Society for Testing and Materials. (2013h.). *E872-82 Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels*. West Conshohocken: ASTM International.

American Society for Testing and Materials. (2014a.). *D240-14 Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*. West Conshohocken: ASTM International.

American Society for Testing and Materials. (2014b.). *D6403-99 Standard Test Method for Determining Moisture in Raw and Spent Materials*. West Conshohocken: ASTM International.

American Society for Testing and Materials. (2015a.). *E1721 Standard Test Method for Determination of Acid-Insoluble Residue in Biomass*. West Conshohocken: ASTM International.

- American Society for Testing and Materials. (2015b.). *E1755-01 Standard Test Method for Ash in Biomass*. West Conshohocken: ASTM International.
- American Society for Testing and Materials. (2015c.). *E1757 Standard Practice for Preparation of Biomass for Compositional Analysis*. West Conshohocken: ASTM International.
- American Society for Testing and Materials. (2015d.). *E1758-01 Standard Test Method for Determination of Carbohydrates in Biomass by High Performance Liquid Chromatography*. West Conshohocken: ASTM International.
- American Society for Testing and Materials. (2015e.). *E1821-08 Standard Test Method for Determination of Carbohydrates in Biomass by Gas Chromatography*. West Conshohocken: ASTM International.
- Arnalds, O., Beinroth, F., Bell, J., Bockheim, J., Boettinger, J., Collins, M., . . . Wilding, L. (2011). Chapter 33. Classification of Soils. En P. Huang, Y. Li, & M. Sumner, *Handbook of Soil Sciences. Properties and Processes. Second Edition* (págs. 1-190). Boca Raton: CRC Press.
- Association of analytical communities. (1920a.). *AOAC Official Method 920.91 Roasted coffee. Preparation of test sample*. United States: AOAC International.
- Association of analytical communities. (1920b.). *AOAC Official Method 920.93 Ash of roasted coffee*. United States: AOAC International.
- Association of analytical communities. (1922). *AOAC Official Method 922.02 Plants Preparation of Laboratory Sample* . United States: AOAC International.
- Association of analytical communities. (1932). *AOAC Official Method 932.01 Lignin in Plants Direct Method*. United States: AOAC International.
- Association of analytical communities. (1935). *AOAC Official Method 920.149 Preparation of Fruit Test Samples*. United States: AOAC International.
- Association of analytical communities. (1940). *AOAC Official Method 940.26 Ash of Fruits and Fruit Products*. United States: AOAC International.
- Association of analytical communities. (1949a.). *AOAC Official Method 949.04 Lignin in Plants Indirect Method*. United States: AOAC International.

Association of analytical communities. (1949b.). *AOAC Official Method 949.12 Microchemical Determination of Carbon and Hydrogen Combustion Method*. United States: AOAC International.

Association of analytical communities. (1965). *AOAC Official Method 965.09. Nutrients (Minor) in Fertilizers. Atomic Absorption. Spectrophotometric Method*. United States: AOAC International.

Association of analytical communities. (1970). *AOAC Official Method 968.11 Moisture (Loss on Drying) in Roasted Coffee Vacuum Oven Method I*. United States: AOAC International.

Association of analytical communities. (1972). *AOAC Official Method 972.43, Microchemical Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen, Automated Method*. United States: AOAC International.

Association of Analytical Communities. (1973). *AOAC Official Method 973.18 Fiber (Acid Detergent) and Lignin in Animal Feed*. United States: AOAC International.

Association of analytical communities. (1979). *AOAC Official Method 979.12 Moisture (Loss on Drying) in Roasted Coffee Vacuum Oven Method II*. United States: AOAC International.

Association of analytical communities. (1980). *AOAC Official Method 980.03 Metals in Plants Direct Reading Spectrographic Method*. United States: AOAC International.

Association of analytical communities. (1988a.). *AOAC Official Method 975.03 Metal in Plants and Pet Foods Atomic Absorption. Spectrophotometric. Method*. United States: AOAC International.

Association of analytical communities. (1988b.). *AOAC Official Method 975.03 Metal in Plants and Pet Foods. Inductively coupled plasma (ICP) spectroscopic method*. United States: AOAC International.

Association of analytical communities. (1990). *AOAC 900.02A Ash of Sugars and Syrups*. United States: AOAC International.

Association of analytical communities. (1993). *AOAC Official Method 990.08 Metals in Solid Wastes by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Method*. United States: AOAC International.

- Association of analytical communities. (1996). *AOAC Official Method 934.06 Moisture in Dried Fruits*. United States: AOAC International.
- Basu, P. (2013). *Biomass Gasification, Pyrolysis, and Torrefaction: Practical Design and Theory* (Segunda ed.). Londres: Elsevier Inc.
- Biomass Thermal Energy Council. (s.f.). *Biomass and Rural Economies*. Obtenido de Biomass Thermal: <https://www.biomassthermal.org/resource/PDFs/Fact%20Sheet%205.pdf>
- Bressani, R. (1979). The By-Products of Coffee Berries. En J. Braham, & R. Bressani, *Coffee pulp composition, technology, and utilization* (págs. 5-11). Canada: Institute of Nutrition of Central America and Panama.
- Capelli, L., Gamboa, J., & Ross, Y. (2014). *Café de Costa Rica: El espíritu de una nación* (Segunda ed.). San José: Instituto del Café de Costa Rica (ICAFFE).
- Chacón, R. (2007). Plan Piloto: diseño y construcción de un sistema de gasificación para la generación de calor de proceso y energía eléctrica, utilizando los subproductos (pulpa y cascarilla) del beneficiado como fuentes de energía. *Revista informativa (ICAFFE)*, 14-16.
- Chang, J. (Agosto de 2014). Chapter 7: High Value Chemicals and Materials Production Based on Biomass Components Separation. En C. Lin, & R. Luque, *Renewable Resources for Biorefineries* (págs. 146-150). Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Chen, H., Liu, N., Shu, L., & Zong, R. (2004). Smoothing and differentiation of thermogravimetric data of biomass materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 78, 1029-1041.
- Choudhury, H., Chakma, S., & Moholkar, V. (2015). Gasification Integrated Fischer-Tropsch Synthesis: Perspectives, Opportunities and Challenges. En A. Pandey, T. Bhaskar, M. Stöcker, & R. Sukumaran, *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass* (págs. 383-435). Amsterdam: Elsevier.
- Coto, O. (2013). *Producto 1: Evaluación de la Generación de Residuos Agrícolas Orgánicos (RAO) en Costa Rica e Identificación de Sector Prioritario*. San José: Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG).

- Cruz, D. (2013). Production of bio-coal and activated carbon from biomass. *Department of Chemical and Biochemical Engineering: Master Engineering Science Thesis*. Ontario, Canadá: The University of Western Ontario.
- Dahl, J., & Obernberger, I. (2004). Evaluation of the combustion characteristics of four perennial energy crops (Arundo Donax, Cynara Cardunculus, Miscanthus X Giganteus and Panicum Virgatum). *2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection* (págs. 1265-1270). Rome: Center for Renewable Energy Sources and Saving.
- Delgado, R. (2008). La biomasa como recurso energético. En P. Ramos, *Energías y Cambio Climático* (pág. 42). Salamanca: Ediciones Universidad de Salamanca.
- Demeyer, A., Voundi, J., & Verloo, M. (2001). Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology*, 77, 287-295.
- Demirbas, A. (2004). Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30, 219–230.
- Demirbas, A. (2010). *Biorefineries: For Biomass Upgrading Facilities*. London: Springer.
- Demirbas, A., & Demirbas, A. H. (2004). Estimating the Calorific Values of Lignocellulosic Fuels. *Energy Exploration and Exploitation*, 22(2), 135-143.
- Eliás, X. (2012). *Aprovechamiento de residuos agrícolas y forestales*. Madrid: Ediciones Díaz de Santos.
- Esquivel, P., & Jiménez, V. (2012). Functional properties of coffee and coffee by-products. *Food Research International*, 46(2), 488–495.
- Foston, M., & Ragauskas, A. (2012). Biomass Characterization: Recent Progress in Understanding Biomass Recalcitrance. *Industrial Biotechnology*, 8(4), 191-208.
- Gani, A., & Naruse, I. (2007). Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. *Renewable Energy*(32), 649–661.
- García, R., Pizarro, C., Lavín, A., & Bueno, J. (2012). Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *Bioresource Technology*(103), 249–258.

- Gravalos, I., Xyradakis, P., Kateris, D., Gialamas, T., Bartzialis, D., & Giannoulis, K. (2016). An Experimental Determination of Gross Calorific Value of Different Agroforestry Species and Bio-Based Industry Residues. *Natural Resources*, 7, 57-68.
- Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, A., Sluiter, J., & Templeton, D. (2008). *NREL/TP-510-42620 Preparation of Samples for Compositional Analysis. Laboratory Analytical Procedure*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory.
- Henríquez, C., Cabalceta, G., Bertsch, F., & Alvarado, A. (2014). *Principales Suelos de Costa Rica*. Obtenido de sitio web del Ministerio de Agricultura y Ganadería de Costa Rica: http://www.mag.go.cr/biblioteca_virtual_ciencia/suelos-cr.html
- IEA. (s.f.). *Biomass as gasification feedstock*. Obtenido de sitio web de IEA: Bioenergy. Task 33: Gasification of biomass and waste. Fact sheets on biomass gasification: <http://task33.ieabioenergy.com/content/publications/Fact%20sheets>
- IMN. (s.f.). *Clima de costa rica y variabilidad climática*. Recuperado el 2016, de sitio Web Instituto Meteorológico Nacional de Costa Rica: <https://www.imn.ac.cr/clima-en-costa-rica>
- Instituto del Café de Costa Rica. (2017). *Informe sobre la actividad cafetalera de Costa Rica*. Heredia: Instituto del Café de Costa Rica.
- Instituto del Café de Costa Rica. (s.f. a). *Regiones Cafetaleras*. Obtenido de sitio web del Instituto del Café de Costa Rica (ICAFE): <http://www.icafe.cr/nuestro-cafe/regiones-cafetaleras/>
- Instituto del Café de Costa Rica. (s.f. b). *Historia del Café de Costa Rica*. Obtenido de sitio web del Instituto del Café de Costa Rica (ICAFE): <http://www.icafe.cr/nuestro-cafe/historia/>
- Instituto Nacional de Estadística y Censos. (2015). *VI Censo Nacional Agropecuario*. San José: INEC.
- International Organization for Standardization. (2012). *ISO 3726:1983 Instant coffee -- Determination of loss in mass at 70 degrees C under reduced pressure*. Switzerland: ISO.

- Jagustyn, B., Kmieć, M., Smędowski, L., & Sajdak, M. (2016). The content and emission factors of heavy metals in biomass used for energy purposes in the context of the requirements of international standards. *Journal of the Energy Institute*, 1-27.
- Jansen, T. (2011). *Gasification of Woody Biomass*. SINTEF Energi AS . Twente: University of Twente. Obtenido de https://www2.msm.ctw.utwente.nl/sluding/THESIS/UT_INT_JansenTessa.pdf
- Jenkins, R. (2015). Thermal Gasification of Biomass-A Primer. En A. Dahiya, *Bioenergy: Biomass to Biofuels* (págs. 261-286). London: Academic Press.
- Klass, D. (1998). Photosynthesis of Biomass and Its Conversion-Related Properties. En D. Klass, *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals* (págs. 51-90). San Diego, California: Academic Press.
- Klass, D. (2004). Biomass for Renewable Energy and Fuels. En C. Cleveland, *Encyclopedia of Energy* (págs. 193-212). Amsterdam ; Boston: Elsevier Academic Press.
- Krajnc, N. (2015). *Wood Fuels Handbook*. Pristina: Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO).
- Kummamuru, B. (2017). *WBA Global Bioenergy Statistics 2017*. World Bioenergy Association . Stockholm: World Bioenergy Association .
- Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales. (2017). *Catálogo de Equipos de Laboratorio de Infraestructura Vial*. Obtenido de sitio web del Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales: http://www.lanamme.ucr.ac.cr/PDF/Catalogo_Equipos.pdf
- Lemons e Silva, C., Schirmer, M., Nobuyuki, R., Araújo, C., & Pereira, N. (2015). Potential of giant reed (*Arundo donax* L.) for second generation ethanol production. *Electronic Journal of Biotechnology*, 18, 10-15.
- Lestander, T. (2013). Chapter 2: Chemical composition of biomass. En E. Dahlquist, *Biomass as Energy Source: Resources, Systems and Applications* (pág. 300). Londres: CRC Press: Taylor & Francis Group.
- Liu, M., Liu, G., Gong, L., Wang, D., & Sun, J. (2014). Relationships of Biomass with Environmental Factors in the Grassland Area of Hulunbuir, China. *PLoS One*, 9(7), 1-8.

- Mahinpey, N., & Gomez, A. (2016). Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies. *Chemical Engineering Science*, *148*, 14–31.
- Mansaray, K., & Ghaly, A. (1998). Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. *Bioresource Technology*, *65*, 13-20.
- Mata, R., Rosales, A., Vazquez, A., & Sandoval, D. (2016). *Mapa digital de Suelos de Costa Rica*. Recuperado el 29 de Abril de 2016, de sitio web del Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA): http://www.cia.ucr.ac.cr/?page_id=139
- McKendry, P. (2002a.). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*(83), 37–46.
- McKendry, P. (2002b.). Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource Technology*, *83*, 47–54.
- Ministerio de Ambiente y Energía (MINAE). (2015). *VII Plan Nacional de Energía 2015 - 2030*. Recuperado el 30 de Enero de 2016, de sitio web del Ministerio de Ambiente y Energía (MINAE): <http://www.minae.go.cr/recursos/2015/pdf/VII-PNE.pdf>
- Monti, A., Virgilio, N., & Venturi, G. (2008). Mineral composition and ash content of six major energy crops. *Biomass Bioenergy*, 216-223.
- Neathery, J. (2010). Biomass Gasification. En M. Crocker, *Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals* (págs. 67-94). Cambridge: RSC Publishing.
- Nogués, F. (2010). *Energía de la biomasa*. Zaragoza: Prensas Universitarias de Zaragoza.
- Obernberger, I., Brunner, T., & Barnthaler, G. (2006). Chemical properties of solid biofuels - significance and impact. *Biomass Bioenergy*, 973-982.
- Oestreich-Janzen, S. (2010). Chemistry of coffee. En L. Mander, & H. Liu, *Comprehensive Natural Products II* (Vol. III, págs. 1085-1117). Hamburg: Elsevier, Ltd.
- Olofsson, I., Nordin, A., & Söderlind, U. (2005). *Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels*. Umeå: Energy Technology & Thermal Process Chemistry, University of Umeå.

- Organismo Internacional Regional de Sanidad Agropecuaria. (2001). *Manual técnico: buenas prácticas de cultivo en café orgánico (dirigido a profesionales)*. Obtenido de sitio web de InfoCafés: <http://infocafes.com/portal/biblioteca/manual-tecnico-buenas-practicas-de-cultivo-en-cafe-organico-dirigido-a-profesionales/>
- Pasangulapati, V., Ramachandriya, K., Kumar, A., Wilkins, M., Jones, C., & Huhnke, R. (2012). Effects of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass. *Bioresource Technology*(114), 663–669.
- Ribeiro, D., Rodríguez, N., Zambrano, D., & López, J. (2014). Management and Utilization of Wastes from Coffee Processing. En G. Fleet, & R. Schwan, *Cocoa and Coffee Fermentations* (págs. 545-588). Boca Raton, Florida: CRC Press.
- Rodríguez, I. (2008). *Compuestos intermetálicos micro- y nano- estructurados basados en el estaño para baterías de ion litio*. Córdoba: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba.
- Roesch, H. (2011). *Downdraft Gasification of Various Biomass Feedstocks for Energy Production*. Tallahassee, Florida: Florida State University Libraries.
- Romero, A. (2010). Aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles. *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 104(2), 331-345.
- Rowell, R. M. (2005). *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*. Florida: Taylor and Francis Group, CRC Press.
- Saddawi, A., Jones, J., & Williams, A. (2012). Influence of alkali metals on the kinetics of the thermal decomposition of biomass. *Fuel Processing Technology*, 104, 189-197.
- Seebauer, V., Petek, J., & Staudinger, G. (1997). Effects of particle size, heating rate and pressure on measurement of pyrolysis kinetics by thermogravimetric analysis. *Fuel*, 76(13), 1277-1282.
- Sims, R., & Sayigh, A. (2004). *Bioenergy Options for a Cleaner Environment*. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., & Crocker, D. (2011). *NREL/TP-510-42618 Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. Laboratory Analytical Procedure*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory.

- Sluiter, J., & Sluiter, A. (2011). *NREL/TP-510-48087 Summative Mass Closure. Laboratory Analytical Procedure*. Colorado: National Renewable Energy Laboratory.
- Speight, J. (2014). *Gasification of Unconventional Feedstocks*. Wyoming: Elsevier, Inc.
- Stefanidis, S., Kalogiannis, K., Iliopoulou, E., Michailof, C., Pilavachi, P., & Lappas, A. (2014). A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *105*, 143-150.
- Steiner, R. (2006). *Utilización energética de residuos orgánicos en la industria bananera, cafetalera y azucarera en Costa Rica*. Muttentz: Fachhochschule Nordwestschweiz Hochschule für Life Sciences.
- Tanger, P., Field, J., Jahn, C., Defoort, M., & Leach, J. (2013). Biomass for thermochemical conversion: targets and challenges. *Frontiers in Plant Science*, *4*, 218.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. (2002a.). *TAPPI T 222 om-02 Acid-insoluble Lignin In Wood And Pulp*. Atlanta: TAPPI.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. (2002b.). *TAPPI T 257 cm-02 Sampling And Preparing Wood For Analysis*. Atlanta: TAPPI.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. (2007). *TAPPI T 264 cm-07 Preparation Of Wood For Chemical Analysis*. Atlanta: TAPPI.
- Telmo, C., Lousada, J., & Moreira, N. (2010). Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. *Bioresource Technology*, *101*, 3808–3815.
- Unz, S., Wen, T., & Beckmann, M. (06 de 06 de 2010). Characterization of biomass used in thermal processes with regard to the kinetic properties. *Proceedings of the 35th International Technical Conference on Clean Coal & Fuel Systems*. Clearwater, Florida, United States: Chair of Combustion, Heat and Mass Transfer, Institute of Power Engineering, Technische Universität Dresden.
- Vassilev, S., Baxter, D., Andersen, L., & Vassileva, C. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, *89*, 913-933.

- Vassilev, S., Vassileva, C., & Vassilev, V. (2015). Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. *Fuel*, *158*, 330–350.
- Virmond, E., De Sena, R., Albrecht, W., Althoff, C., Moreira, R., & José, H. (2012). Characterisation of agroindustrial solid residues as biofuels and potential application in thermochemical processes. *Waste Management*(32), 1952–1961.
- Yao, B., Changkook, R., Adela, K., Yates, N., Sharifi, V., & Swithenbank, J. (2005). Effect of fuel properties on biomass combustion. Part II. Modelling approach identification of the controlling factors. *Fuel*, *16*(84), 2116–2130.
- Zhang, X. (2016). Essential scientific mapping of the value chain of thermochemical converted second-generation bio-fuels. *Green Chemistry*, 1-34.

APÉNDICES

APÉNDICE A. DATOS EXPERIMENTALES

A.1. Datos de secado de muestras de broza de café y madera para análisis químicos

Cuadro A. 1. Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café C-1 de San Marcos de Tarrazú, San José

Bandeja	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa inicial, m_i (g)	Largo, l (cm)	Ancho, a (cm)	Espesor cama de sólidos, δ (cm)	Masa final, m_f (g)	Humedad perdida, H_{BH} (%)
1	26,38	400,91	29,00	19,00	1,80	57,84	85,57
2	26,32	400,32	29,00	19,00	2,10	62,67	84,35
3	26,30	400,14	29,00	19,00	2,20	58,79	85,31
4	26,30	400,58	29,00	19,00	2,00	60,66	84,86
5	31,90	400,50	26,50	20,00	2,10	62,63	84,36
6	31,96	400,68	26,50	20,00	1,80	66,24	83,47
7	31,82	400,71	26,50	20,00	2,00	64,97	83,79
8	31,93	400,36	26,50	20,00	1,90	58,97	85,27
9	31,95	400,12	26,50	20,00	2,00	56,38	85,91
10	31,81	400,23	26,50	20,00	2,00	57,70	85,58
11	7,85	400,22	30,00	21,00	2,30	56,84	85,80
12	21,92	400,74	9,00	9,00	2,00	55,61	86,12
		4805,51				719,30	85,03

Cuadro A. 2. Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café C-2 de San Marcos de Tarrazú, San José

Bandeja	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa inicial, m_i (g)	Largo, l (cm)	Ancho, a (cm)	Espesor cama de sólidos, δ (cm)	Masa final, m_f (g)	Humedad perdida, H_{BH} (%)
1	26,38	400,99	29,00	19,00	2,00	60,73	84,85
2	26,32	400,40	29,00	19,00	2,00	65,80	83,57
3	26,30	400,22	29,00	19,00	2,00	59,63	85,10

Cuadro A. 2. (Continuación) Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café C-2 de San Marcos de Tarrazú, San José

Bandeja	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa inicial, m_i (g)	Largo, l (cm)	Ancho, a (cm)	Espesor cama de sólidos, δ (cm)	Masa final, m_f (g)	Humedad perdida, H_{BH} (%)
4	26,30	400,66	29,00	19,00	2,10	63,69	84,10
5	31,90	400,58	26,50	20,00	2,00	65,76	83,58
6	31,96	400,76	26,50	20,00	2,00	64,30	83,96
7	31,82	400,79	26,50	20,00	2,00	68,22	82,98
8	31,93	400,44	26,50	20,00	1,90	61,92	84,54
9	31,95	400,20	26,50	20,00	2,00	59,20	85,21
10	31,81	400,31	26,50	20,00	2,00	58,49	85,39
11	7,85	400,30	30,00	21,00	2,00	59,68	85,09
12	21,92	400,82	9,00	9,00	2,00	51,04	87,27
		4806,47				738,47	84,64

Cuadro A.3 Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café C-3 de San Marcos de Tarrazú, San José

Bandeja	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa inicial, m_i (g)	Largo, l (cm)	Ancho, a (cm)	Espesor cama de sólidos, δ (cm)	Masa final, m_f (g)	Humedad perdida, H_{BH} (%)
1	26,38	400,69	29,00	19,00	1,80	66,81	83,33
2	26,32	400,10	29,00	19,00	2,20	72,38	81,91
3	26,30	399,92	29,00	19,00	1,80	65,59	83,60
4	26,30	400,36	29,00	19,00	2,00	70,06	82,50
5	31,90	400,28	26,50	20,00	1,90	72,34	81,93
6	31,96	400,46	26,50	20,00	1,90	70,73	82,34
7	31,82	400,49	26,50	20,00	2,00	75,04	81,26
8	31,93	400,14	26,50	20,00	2,00	68,11	82,98
9	31,95	399,90	26,50	20,00	2,00	65,12	83,72

Cuadro A.3 (Continuación) Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café C-3 de San Marcos de Tarrazú, San José

Bandeja	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa inicial, m_i (g)	Largo, l (cm)	Ancho, a (cm)	Espesor cama de sólidos, δ (cm)	Masa final, m_f (g)	Humedad perdida, H_{BH} (%)
10	31,81	400,01	26,50	20,00	1,90	64,33	83,92
11	7,85	400,00	30,00	21,00	2,00	65,65	83,59
12	21,92	400,52	9,00	9,00	2,10	56,14	85,98
		4802,87				812,31	83,09

Cuadro A.4 Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café Mi-1 de Miramar, Puntarenas

Bandeja	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa inicial, m_i (g)	Largo, l (cm)	Ancho, a (cm)	Espesor cama de sólidos, δ (cm)	Masa final, m_f (g)	Humedad perdida, H_{BH} (%)
1	26,38	400,76	29,00	19,00	2,40	53,01	86,77
2	26,32	400,13	29,00	19,00	2,20	52,23	86,95
3	26,30	400,46	29,00	19,00	2,20	53,21	86,71
4	26,30	400,15	29,00	19,00	2,20	51,80	87,05
5	31,90	400,73	26,50	20,00	2,00	57,01	85,77
6	31,96	400,30	26,50	20,00	2,00	49,92	87,53
7	31,82	400,54	26,50	20,00	2,00	50,78	87,32
8	31,93	400,48	26,50	20,00	2,00	57,17	85,72
9	31,95	400,15	26,50	20,00	2,00	57,75	85,57
10	31,81	400,63	26,50	20,00	2,00	49,56	87,63
11	7,85	400,64	30,00	21,00	2,00	55,84	86,06
12	21,92	300,21	9,00	9,00	2,00	37,03	87,67
13	18,40	300,14	9,00	9,00	2,00	37,61	87,47
		5005,32				662,92	86,76

Cuadro A.5 Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café Mi-2 de Miramar, Puntarenas

Bandeja	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa inicial, m_i (g)	Largo, l (cm)	Ancho, a (cm)	Espesor cama de sólidos, δ (cm)	Masa final, m_f (g)	Humedad perdida, H_{BH} (%)
1	26,38	400,56	29,00	19,00	2,00	58,75	85,33
2	26,32	400,15	29,00	19,00	1,80	58,27	85,44
3	26,30	400,44	29,00	19,00	2,00	58,41	85,41
4	26,30	400,11	29,00	19,00	2,00	57,25	85,69
5	31,90	400,57	26,50	20,00	2,00	57,72	85,59
6	31,96	400,62	26,50	20,00	2,00	54,61	86,37
7	31,82	400,87	26,50	20,00	2,00	60,74	84,85
8	31,93	400,43	26,50	20,00	1,90	55,14	86,23
9	31,95	400,36	26,50	20,00	2,00	60,05	85,00
10	31,81	400,68	26,50	20,00	2,00	52,83	86,81
11	7,85	400,78	30,00	21,00	1,80	54,19	86,48
12	21,92	300,89	9,00	9,00	2,00	42,01	86,04
13	18,40	300,17	9,00	9,00	2,00	40,33	86,56
		5006,63				710,30	85,81

Cuadro A.6 Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café Mi-3 de Miramar, Puntarenas

Bandeja	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa inicial, m_i (g)	Largo, l (cm)	Ancho, a (cm)	Espesor cama de sólidos, δ (cm)	Masa final, m_f (g)	Humedad perdida, H_{BH} (%)
1	26,38	400,37	29,00	19,00	2,00	63,63	84,11
2	26,32	400,83	29,00	19,00	2,00	62,47	84,41
3	26,30	400,51	29,00	19,00	1,80	61,34	84,68
4	26,30	400,32	29,00	19,00	2,00	61,57	84,62
5	31,90	400,28	26,50	20,00	2,00	62,70	84,34
6	31,96	400,87	26,50	20,00	1,80	54,55	86,39
7	31,82	400,50	26,50	20,00	1,80	62,81	84,32
8	31,93	400,81	26,50	20,00	1,80	55,16	86,24
9	31,95	400,59	26,50	20,00	1,80	51,38	87,17

Cuadro A.6 (Continuación) Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de broza de café Mi-3 de Miramar, Puntarenas

Bandeja	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa inicial, m_i (g)	Largo, l (cm)	Ancho, a (cm)	Espesor cama de sólidos, δ (cm)	Masa final, m_f (g)	Humedad perdida, H_{BH} (%)
10	31,81	400,32	26,50	20,00	1,80	63,80	84,06
11	7,85	400,36	30,00	21,00	1,50	56,45	85,90
12	21,92	300,29	9,00	9,00	2,00	44,48	85,19
13	18,40	300,40	9,00	9,00	2,00	40,07	86,66
		5006,45				740,41	85,21

Cuadro A.7 Determinación del contenido de humedad perdida para las muestras de broza de café procedentes de Turrialba, Cartago

Muestra ¹	Masa inicial, m_i (g)	Largo, l (cm)	Ancho, a (cm)	Espesor cama de sólidos, δ (cm)	Masa final, m_f (g)	Humedad perdida, H_{BH} (%)
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	300,57	29	19	2	61,07	79,68
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	300,66	29	19	2	64,35	78,60
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	300,1	29	19	2	66,92	77,70
BROZA DE CAFÉ - T-EXTRA - TURRIALBA	280,52	29	19	2	65,07	76,80

¹El secado de estas muestras se realiza en un secador de lecho fluidizado del Centro de Investigación en Granos y Semillas (CIGRAS), en el cual se colocan cantidades grandes de material con flujo de aire constante durante tres días. Las muestras se recolectan y se proceden a moler y empacar. Para la determinación de humedad propiamente, se utilizaron las masas que se muestran en el Cuadro A.7, en función del espacio disponible en los hornos del centro de investigación.

Cuadro A.8 Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de chips de madera M-1

Bandeja	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa inicial, m_i (g)	Largo, l (cm)	Ancho, a (cm)	Espesor cama de sólidos, δ (cm)	Masa final, m_f (g)	Humedad perdida, H_{BH} (%)
1	26,38	600,37	29,00	19,00	2,10	446,68	0,256
2	26,32	600,83	29,00	19,00	2,30	438,54	0,270
3	26,30	600,51	29,00	19,00	2,10	430,61	0,283
4	26,30	600,32	29,00	19,00	2,10	432,22	0,280
5	31,90	600,28	26,50	20,00	2,00	440,15	0,267

Cuadro A.8 (Continuación) Determinación del contenido de humedad perdida para la muestra de chips de madera M-1

Bandeja	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa inicial, m_i (g)	Largo, l (cm)	Ancho, a (cm)	Espesor cama de sólidos, δ (cm)	Masa final, m_f (g)	Humedad perdida, H_{BH} (%)
6	31,96	600,87	26,50	20,00	2,00	382,94	0,363
7	31,82	600,50	26,50	20,00	2,20	440,93	0,266
8	31,93	600,81	26,50	20,00	2,00	387,22	0,355
		4804,49				3399,29	0,292

A.2. Resultados del análisis próximo de broza de café y madera

Cuadro A.9 Determinación del contenido de humedad en base seca para las muestras de broza de café y madera

Muestra	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa de muestra, m_m (g)	Masa inicial, m_i (g)	Masa final, m_f (g)	Condenido de humedad en base seca, H_{BS} (%)
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	108,70	50,10	158,80	152,10	13,37
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	107,50	50,00	157,50	150,70	13,60
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	111,40	50,60	162,00	155,80	12,25
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	110,30	50,40	160,70	156,00	9,33
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	112,60	50,50	163,10	158,00	10,10
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	108,20	50,10	158,30	153,40	9,78
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	110,23	50,30	160,53	153,76	13,47
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	109,87	50,25	160,12	154,90	10,38
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	111,64	50,40	162,04	155,84	12,30
CHIPS DE MADERA - M1	225,58	23,05	248,63	246,61	8,76

Cuadro A.10 Determinación del contenido de cenizas en base seca para las muestras de broza de café y madera, sin corrección por sólidos totales

Muestra	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa de muestra, m_m (g)	Masa inicial, m_i (g)	Masa final, m_f (g)	Contenido de cenizas, A (%)	Valor promedio (%)
BROZA DE CAFÉ - C1.1 - TARRAZÚ	28,57	1,01	29,58	28,68	10,89	10,40
BROZA DE CAFÉ - C1.2 - TARRAZÚ	28,57	1,01	29,58	28,67	9,90	
BROZA DE CAFÉ - C2.1 - TARRAZÚ	28,28	1,01	29,29	28,40	11,88	11,71
BROZA DE CAFÉ - C2.2 - TARRAZÚ	28,29	1,04	29,33	28,41	11,54	

Cuadro A.10 (Continuación) Determinación del contenido de cenizas en base seca para las muestras de broza de café y madera, sin corrección por sólidos totales

Muestra	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa de muestra, m_m (g)	Masa inicial, m_i (g)	Masa final, m_f (g)	Contenido de cenizas, A (%)	Valor promedio (%)
BROZA DE CAFÉ – C3.1 – TARRAZÚ	28,24	1,03	29,27	28,34	9,71	9,71
BROZA DE CAFÉ – C3.2 – TARRAZÚ	28,24	1,03	29,27	28,34	9,71	
BROZA DE CAFÉ - Mi1.1 – MIRAMAR	31,42	1,03	32,45	31,56	13,59	12,51
BROZA DE CAFÉ - Mi1.2 – MIRAMAR	31,43	1,05	32,48	31,55	11,43	
BROZA DE CAFÉ – Mi2.1 – MIRAMAR	29,27	1,04	30,31	29,39	11,54	8,59
BROZA DE CAFÉ – Mi2.2 – MIRAMAR	29,27	1,04	30,31	29,39	11,54	
BROZA DE CAFÉ – Mi3.1 - MIRAMAR	29,42	1,05	30,47	29,52	9,52	10,05
BROZA DE CAFÉ – Mi3.2 - MIRAMAR	29,42	1,04	30,46	29,53	10,58	
BROZA DE CAFÉ - T1.1 - TURRIALBA	45,65	1,02	46,67	45,73	7,84	8,78
BROZA DE CAFÉ - T1.2 - TURRIALBA	48,00	1,03	49,03	48,10	9,71	
BROZA DE CAFÉ – T2.1 - TURRIALBA	46,66	1,04	47,70	46,75	8,65	8,57
BROZA DE CAFÉ – T2.2 - TURRIALBA	46,70	1,06	47,76	46,79	8,49	
BROZA DE CAFÉ – T3.1 - TURRIALBA	48,10	1,03	49,13	48,19	8,74	8,22
BROZA DE CAFÉ – T3.2 - TURRIALBA	45,29	1,04	46,33	45,37	7,69	
CHIPS DE MADERA – M1 – C.1	46,20	1,02	47,22	46,24	3,92	4,41
CHIPS DE MADERA – M1 – C.2	46,83	1,02	47,85	46,88	4,90	

Cuadro A.11 Determinación de contenido de cenizas en base seca para las muestras de broza de café y madera, con corrección por sólidos totales

Muestra	Masa inicial, m_i (g)	Masa del contenedor, m_c (g)	Contenido de sólidos totales, T_{105} (%)	Masa de sólidos totales, m_T (g)	Contenido de cenizas, A (%)	Valor promedio (%)
BROZA DE CAFÉ - C1.1 - TARRAZÚ	29,58	28,57	86,63	0,87	12,57	12,00
BROZA DE CAFÉ - C1.2 - TARRAZÚ	29,58	28,57	86,63	0,87	11,43	
BROZA DE CAFÉ - C2.1 - TARRAZÚ	29,29	28,28	86,40	0,87	13,75	13,55
BROZA DE CAFÉ - C2.2 - TARRAZÚ	29,33	28,29	86,40	0,90	13,35	
BROZA DE CAFÉ - C3.1 - TARRAZÚ	29,27	28,24	87,75	0,90	11,06	11,06
BROZA DE CAFÉ - C3.2 - TARRAZÚ	29,27	28,24	87,75	0,90	11,06	
BROZA DE CAFÉ - Mi1.1 - MIRAMAR	32,45	31,42	90,67	0,93	14,99	13,80
BROZA DE CAFÉ - Mi1.2 - MIRAMAR	32,48	31,43	90,67	0,95	12,60	
BROZA DE CAFÉ - Mi2.1 - MIRAMAR	30,31	29,27	89,90	0,93	12,83	9,93
BROZA DE CAFÉ - Mi2.2 - MIRAMAR	30,31	29,27	89,90	0,93	12,83	
BROZA DE CAFÉ - Mi3.1 - MIRAMAR	30,47	29,42	90,22	0,95	10,56	11,14
BROZA DE CAFÉ - Mi3.2 - MIRAMAR	30,46	29,42	90,22	0,94	11,72	
BROZA DE CAFÉ - T1.1 - TURRIALBA	46,67	45,65	84,01	0,86	9,34	10,45
BROZA DE CAFÉ - T1.2 - TURRIALBA	49,03	48,00	84,01	0,87	11,56	
BROZA DE CAFÉ - T2.1 - TURRIALBA	47,70	46,66	82,46	0,86	10,49	10,40
BROZA DE CAFÉ - T2.2 - TURRIALBA	47,76	46,70	82,46	0,87	10,30	
BROZA DE CAFÉ - T3.1 - TURRIALBA	49,13	48,10	82,72	0,85	10,56	9,93
BROZA DE CAFÉ - T3.2 - TURRIALBA	46,33	45,29	82,72	0,86	9,30	
CHIPS DE MADERA - M1 - C.1	47,22	46,20	91,24	0,93	4,30	4,84
CHIPS DE MADERA - M1 - C.2	47,85	46,83	91,24	0,93	5,37	

Cuadro A.12 Determinación del contenido de materias volátiles en base seca para las muestras de broza de café y madera

Muestra	Masa del contenedor, m _c (g)	Masa de muestra, m _m (g)	Masa inicial, m _i (g)	Masa final, m _f (g)	Pérdida de peso (%)	Contenido de materias volátiles, VM (%)	Valor promedio (%)
BROZA DE CAFÉ - C1.1 - TARRAZÚ	45,77	1,00	46,77	45,85	92,00	78,63	79,16
BROZA DE CAFÉ - C1.2 - TARRAZÚ	45,83	1,01	46,84	45,90	93,07	79,70	
BROZA DE CAFÉ - C2.1 - TARRAZÚ	45,53	1,02	46,55	45,61	92,16	78,56	79,15
BROZA DE CAFÉ - C2.2 - TARRAZÚ	45,59	1,05	46,64	45,66	93,33	79,73	
BROZA DE CAFÉ - C3.1 - TARRAZÚ	45,04	1,01	46,05	45,12	92,08	79,83	80,82
BROZA DE CAFÉ - C3.2 - TARRAZÚ	45,11	1,01	46,12	45,17	94,06	81,81	
BROZA DE CAFÉ - Mi1.1 - MIRAMAR	48,31	1,01	49,32	48,38	93,07	83,74	82,80
BROZA DE CAFÉ - Mi1.2 - MIRAMAR	48,34	1,02	49,36	48,43	91,18	81,85	
BROZA DE CAFÉ - Mi2.1 - MIRAMAR	46,02	1,04	47,06	46,10	92,31	82,21	82,13
BROZA DE CAFÉ - Mi2.2 - MIRAMAR	46,08	1,02	47,10	46,16	92,16	82,06	
BROZA DE CAFÉ - Mi3.1 - MIRAMAR	46,52	1,04	47,56	46,61	91,35	81,57	82,43
BROZA DE CAFÉ - Mi3.2 - MIRAMAR	46,59	1,01	47,60	46,66	93,07	83,29	
BROZA DE CAFÉ - T1.1 - TURRIALBA	45,63	1,03	46,66	45,69	94,17	80,71	80,77
BROZA DE CAFÉ - T1.2 - TURRIALBA	48,00	1,05	49,05	48,06	94,29	80,82	
BROZA DE CAFÉ - T2.1 - TURRIALBA	46,65	1,04	47,69	46,71	94,23	83,85	83,77
BROZA DE CAFÉ - T2.2 - TURRIALBA	46,72	1,01	47,73	46,78	94,06	83,68	
BROZA DE CAFÉ - T3.1 - TURRIALBA	48,12	1,02	49,14	48,19	93,14	80,83	81,83
BROZA DE CAFÉ - T3.2 - TURRIALBA	45,30	1,03	49,14	48,17	95,14	82,83	

Cuadro A.12 (Continuación) Determinación del contenido de materias volátiles en base seca para las muestras de broza de café y madera

Muestra	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa de muestra, m_m (g)	Masa inicial, m_i (g)	Masa final, m_f (g)	Pérdida de peso (%)	Contenido de materias volátiles, VM (%)	Valor promedio (%)
CHIPS DE MADERA – M1 – C.1	46,16	1,01	47,17	46,18	98,02	89,26	88,82
CHIPS DE MADERA – M1 – C.2	46,84	1,02	47,86	46,87	97,15	88,39	

A.3 Resultados de variables de respuesta obtenidas del CIA

Cuadro A.13. Resultados del análisis químico de abonos orgánicos (por elemento) realizado en el CIA para muestras de broza de café y chips de madera

Muestra	%						mg/kg				
	N	P	Ca	Mg	K	S	Fe	Cu	Zn	Mn	B
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	2,47	0,14	0,50	0,14	3,98	0,20	152	21	691	75	42
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	2,39	0,16	0,46	0,14	4,40	0,20	172	18	874	42	38
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	2,41	0,14	0,50	0,14	4,00	0,20	589	22	1336	68	40
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	2,39	0,22	0,52	0,12	4,80	0,22	90	19	10	62	28
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	2,13	0,19	0,46	0,12	4,42	0,20	116	18	10	55	26
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	2,34	0,21	0,51	0,13	4,74	0,22	220	20	1266	56	30
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	2,02	0,12	0,65	0,16	3,12	0,21	296	16	344	32	30
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	2,12	0,14	0,71	0,19	3,37	0,24	416	17	387	39	35
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	2,31	0,14	0,67	0,18	3,08	0,23	464	16	279	35	31
CHIPS DE MADERA - M1	0,59	0,08	0,97	0,12	0,43	0,1	1179	16	39	103	16
Metodología de análisis:	CIA-SC09-01-01-P10										

Cuadro A.14. Resultados del análisis químico de abonos orgánicos realizado en el CIA para muestras de broza de café y chips de madera

Muestra	% H	H ₂ O pH	mS/cm CE	% C	Relación C/N
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	15	4,4	*	45,03	18,2
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	13	4,4	*	44,68	18,7
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	14	4,4	11,0	44,18	18,3

Cuadro A.14 (Continuación) Resultados del análisis químico de abonos orgánicos realizado en el CIA para muestras de broza de café y chips de madera

Muestra	% H	H₂O pH	mS/cm CE	% C	Relación C/N
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	10	5,6	*	43,33	18,2
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	13	4,9	5,7	43,63	20,5
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	10	5,0	10,6	43,26	18,5
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	15	4,8	7,7	44,82	22,2
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	12	4,9	6,7	44,51	21,0
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	12	4,9	6,8	43,53	18,9
CHIPS DE MADERA - M1	6	6,8	1,3	46,23	79
Metodología de análisis:		CIA-SC09-01-01-P10			

Nota: El% C y N totales se determinaron con el Autoanalizador de C / N por combustión seca. Los valores de% C total correlacionan muy bien ($R^2 \geq 0,95$) con el% de MO. Si quiere estimar el valor del% MO a partir del dato de% C total determinado con esta metodología, multiplique el% C total por 1,43. La CE fue determinada en una proporción e 10 g de material: 40 mL de agua, hasta alcanzar el punto de saturación de la pasta. Las lecturas se hicieron del extracto filtrado con succión.

* La muestra no alcanzó para el análisis de CE.

A.4 Resultados de variables de respuesta obtenidas del CELEQ

Cuadro A.15. Resultados del análisis de metales (Al, Sb, As, Bi, Cd) mediante ICP y absorción atómica realizado en el CELEQ para las muestras de broza de café y chips de madera

Muestra	mg/kg				
	Al	Sb	As	Bi	Cd
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	16,1 ± 0,5	ND (<0,4 mg/L)	ND (Ver nota 2)	ND (<0,2 mg/L)	ND (<0,5mg/L)
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	11,2 ± 0,6	ND (<0,4 mg/L)	ND (Ver nota 2)	ND (<0,2 mg/L)	ND (<0,5mg/L)
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	16,5 ± 0,6	ND (<0,4 mg/L)	ND (Ver nota 2)	ND (<0,2 mg/L)	ND (<0,5mg/L)
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	12,5 ± 0,6	ND (<0,4 mg/L)	ND (Ver nota 2)	ND (<0,2 mg/L)	ND (<0,5mg/L)
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	34,4 ± 0,6	ND (<0,4 mg/L)	ND (Ver nota 2)	ND (<0,2 mg/L)	ND (<0,5mg/L)
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	12,2 ± 0,6	ND (<0,4 mg/L)	ND (Ver nota 2)	ND (<0,2 mg/L)	ND (<0,5mg/L)
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	NR	NR	-	NR	ND (<4,4 mg/kg)
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	NR	NR	-	NR	ND (<4,4 mg/kg)
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	NR	NR	-	NR	ND (<4,4 mg/kg)
CHIPS DE MADERA - M1 - C	68 ± 4	ND (<2,1mg/kg)	-	ND (<1,3 mg/kg)	ND (<3,1 mg/kg)
Metodología de análisis:	ICP Absorción Atómica				

Nota 1: El valor de la incertidumbre se calcula a partir de la desviación estándar para al menos tres repeticiones y t al 95% ($\pm t*s/\sqrt{n}$). *Nota 2:* Este elemento no se puede determinar mediante la técnica de digestión utilizada para procesar la muestra.

Cuadro A.16. Resultados del análisis de metales (Ca, Co, Cu, Cr, Sn) mediante ICP y absorción atómica realizado en el CELEQ para las muestras de broza de café y chips de madera

Muestra	mg/kg				
	Ca	Co	Cu	Cr	Sn
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	352 ± 20	ND (<0,7 mg/L)	ND (<0,6 mg/L)	ND (<1 mg/L)	2,8 ± 0,6
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	325 ± 11	ND (<0,7 mg/L)	ND (<0,6 mg/L)	ND (<1 mg/L)	2,9 ± 0,6
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	348 ± 17	ND (<0,7 mg/L)	ND (<0,6 mg/L)	ND (<1 mg/L)	4,9 ± 0,6
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	410 ± 12	ND (<0,7 mg/L)	ND (<0,6 mg/L)	ND (<1 mg/L)	2,5 ± 0,6
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	366 ± 20	ND (<0,7 mg/L)	ND (<0,6 mg/L)	ND (<1 mg/L)	3,1 ± 0,6
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	399 ± 22	ND (<0,7 mg/L)	ND (<0,6 mg/L)	ND (<1 mg/L)	3,6 ± 0,6
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	(0,19 ± 0,03)% masa	ND (<2,4 mg/kg)	7,6 ± 0,7	ND (<3,3 mg/kg)	80 ± 10
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	(0,47 ± 0,01)% masa	ND (<2,4 mg/kg)	9,0 ± 0,2	ND (<3,3 mg/kg)	74 ± 10
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	(0,38 ± 0,01)% masa	ND (<2,4 mg/kg)	9,1 ± 0,2	ND (<3,3 mg/kg)	136 ± 10
CHIPS DE MADERA - M1 - C	(0,56 ± 0,04)% masa	ND (<4mg/kg)	4.7 ± 0.3	ND (<4,8mg/kg)	127 ± 8
Metodología de análisis:	ICP Absorción Atómica				

Nota 1: El valor de la incertidumbre se calcula a partir de la desviación estándar para al menos tres repeticiones y t al 95% ($\pm t*s/\sqrt{n}$). *Nota 2:* Este elemento no se puede determinar mediante la técnica de digestión utilizada para procesar la muestra.

Cuadro A.17. Resultados del análisis de metales (Fe, Mg, Mn, Hg, Mo) mediante ICP y absorción atómica realizado en el CELEQ para las muestras de broza de café y chips de madera

Muestra	mg/kg				
	Fe	Mg	Mn	Hg	Mo
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	8,7 ± 0,6	117 ± 6	4,9 ± 0,3	ND (Ver nota 2)	ND (<1,3 mg/L)
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	8,7 ± 0,6	109 ± 6	ND (<0,6 mg/L)	ND (Ver nota 2)	ND (<1,3 mg/L)
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	13,7 ± 0,6	121 ± 5	4,1 ± 0,3	ND (Ver nota 2)	ND (<1,3 mg/L)
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	7,4 ± 0,6	108 ± 7	5,3 ± 0,3	ND (Ver nota 2)	ND (<1,3 mg/L)
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	9,4 ± 0,6	102 ± 6	4,0 ± 0,3	ND (Ver nota 2)	ND (<1,3 mg/L)
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	11,0 ± 0,6	102 ± 4	3,4 ± 0,3	ND (Ver nota 2)	ND (<1,3 mg/L)
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	453 ± 9	(0,38 ± 0,01)% masa	24 ± 1	-	ND (<2,4 mg/kg)
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	182 ± 7	(0,40 ± 0,01)% masa	23 ± 1	-	ND (<2,4 mg/kg)
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	306 ± 4	(0,39 ± 0,01)% masa	23 ± 1	-	ND (<2,4 mg/kg)
CHIPS DE MADERA - M1 - C	499 ± 14	703 ± 14	50 ± 1	-	ND (<1,7mg/kg)

Metodología de análisis:

**ICP
Absorción Atómica**

Nota 1: El valor de la incertidumbre se calcula a partir de la desviación estándar para al menos tres repeticiones y t al 95% ($\pm t*s/\sqrt{n}$).

Nota 2: Este elemento no se puede determinar mediante la técnica de digestión utilizada para procesar la muestra.

Cuadro A.18. Resultados del análisis de metales (Pb, K, Se, Na, Zn) mediante ICP y absorción atómica realizado en el CELEQ para las muestras de broza de café y chips de madera

Muestra	mg/kg				
	Pb	K (% masa)	Se	Na	Zn
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	ND (<0,3 mg/L)	0,33 ± 0,04	ND (Ver nota 2)	46 ± 3	29 ± 3
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	ND (<0,3 mg/L)	0,38 ± 0,04	ND (Ver nota 2)	33 ± 3	69 ± 3
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	ND (<0,3 mg/L)	0,34 ± 0,04	ND (Ver nota 2)	45 ± 3	51 ± 3
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	ND (<0,3 mg/L)	0,46 ± 0,04	ND (Ver nota 2)	38 ± 3	ND (<0,9 mg/L)
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	ND (<0,3 mg/L)	0,43 ± 0,04	ND (Ver nota 2)	53 ± 3	5,3 ± 0,1
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	ND (<0,3 mg/L)	0,41 ± 0,04	ND (Ver nota 2)	42 ± 3	63 ± 3
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	ND (<1,9 mg/kg)	2,9 ± 0,1	-	417 ± 11	213 ± 5
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	ND (<1,9 mg/kg)	3,4 ± 0,1	-	589 ± 11	49 ± 1
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	ND (<1,9 mg/kg)	1,4 ± 0,1	-	586 ± 6	180 ± 3
CHIPS DE MADERA - M1 - C	ND (<1,0 mg/kg)	0.11 ± 0.02	-	515 ± 14	14.8 ± 0.6
Metodología de análisis:	ICP Absorción Atómica				

Nota 1: El valor de la incertidumbre se calcula a partir de la desviación estándar para al menos tres repeticiones y *t* al 95% ($\pm t*s/\sqrt{n}$).

Nota 2: Este elemento no se puede determinar mediante la técnica de digestión utilizada para procesar la muestra.

Cuadro A.19. Resultados de la determinación del poder calorífico realizado en el CELEQ para muestras de broza de café y chips de madera

Muestra	Calor de combustión (MJ/kg)
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	16,7 ± 0,2
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	16,3 ± 0,2
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	16,5 ± 0,2

Cuadro A.19. (Continuación) Resultados de la determinación del poder calorífico realizado en el CELEQ para muestras de broza de café y chips de madera

Muestra	Calor de combustión (MJ/kg)
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	16,2 ± 0,2
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	16,2 ± 0,2
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	17,0 ± 0,2
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	16,2 ± 0,2
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	16,0 ± 0,2
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	16,9 ± 0,2
CHIPS DE MADERA – M1 - C	14,3 ± 0,2

A.5 Resultados de variables de respuesta obtenidas del CINA

Cuadro A. 20 Contenido de carbohidratos estructurales y lignina para muestras de broza de café y chips de madera

Muestra	Contenido de hemicelulosa (%)	Contenido de celulosa (%)	Contenido de lignina (%)
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	12,60	22,40	9,40
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	11,70	18,10	9,60
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	12,80	21,20	9,80
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	13,60	21,50	12,70
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	13,30	23,40	10,80
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	13,80	23,30	11,50
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	12,20	20,30	8,90
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	13,70	23,00	11,10
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	14,20	23,30	10,80
CHIPS DE MADERA - M1 - C	12,20	51,70	23,20

A.6 Resultados de variables de respuesta obtenidas del LANAMME

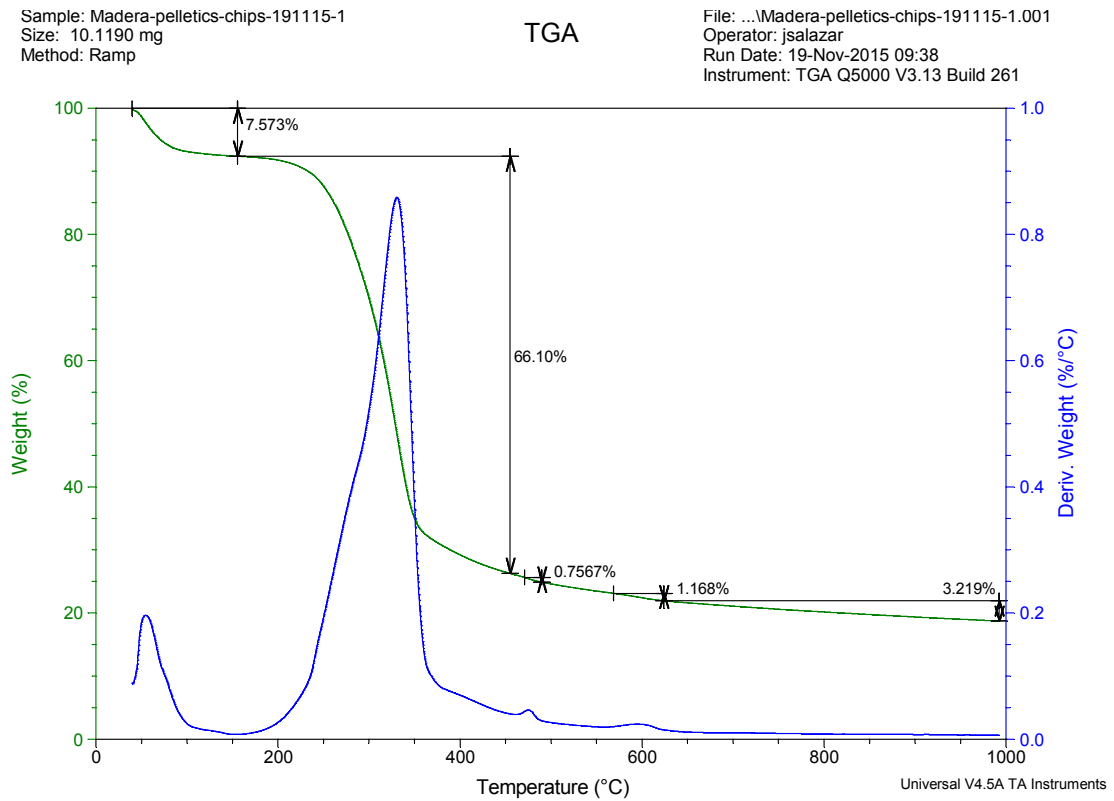


Figura A. 1. Termograma para muestras de chips de madera realizado en el LANAMME

APÉNDICE B: DATOS INTERMEDIOS

B.1. Contenido de sólidos totales para muestras de broza de café y chips de madera

Cuadro B. 1. Determinación del porcentaje de sólidos totales para las muestras de broza de café y madera

Muestra	Masa del contenedor, m_c (g)	Masa inicial, m_i (g)	Masa final, m_f (g)	Masa de sólidos totales, m_T (g)	Contenido de sólidos totales a 105 °C, T₁₀₅ (%)
BROZA DE CAFÉ - C1 - TARRAZÚ	108,70	158,80	152,10	0,87	86,63
BROZA DE CAFÉ - C2 - TARRAZÚ	107,50	157,50	150,70	0,86	86,40
BROZA DE CAFÉ - C3 - TARRAZÚ	111,40	162,00	155,80	0,88	87,75
BROZA DE CAFÉ - Mi1 - MIRAMAR	110,30	160,70	156,00	0,91	90,67
BROZA DE CAFÉ - Mi2 - MIRAMAR	112,60	163,10	158,00	0,90	89,90
BROZA DE CAFÉ - Mi3 - MIRAMAR	108,20	158,30	153,40	0,90	90,22
BROZA DE CAFÉ - T1 - TURRIALBA	110,23	134,90	130,96	0,84	84,01
BROZA DE CAFÉ - T2 - TURRIALBA	109,87	133,70	129,52	0,82	82,46
BROZA DE CAFÉ - T3 - TURRIALBA	111,64	136,00	131,79	0,83	82,72
CHIPS DE MADERA – M1 - C	225,58	248,63	246,61	0,91	91,24

APÉNDICE C: MUESTRA DE CÁLCULO

C.1. Cálculo del contenido de humedad inicial para muestras de broza de café y madera

Para el cálculo del contenido de humedad inicial se utiliza la siguiente ecuación:

$$H_{BH}(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad \text{C.1.1}$$

Donde,

H_{BH} contenido de humedad inicial en base húmeda, %

m_i masa inicial de contenedor y muestra, g

m_f masa final de contenedor y muestra, g

Tomando los datos del Cuadro A. 1, fila 2, columnas 3 y 7, y utilizando la ecuación C.1.1, se obtiene:

$$H_{BH}(\%) = \frac{400,91 \text{ g} - 57,84 \text{ g}}{400,91 \text{ g}} \cdot 100 = 85,57\%$$

Resultado que se encuentra tabulado en el Cuadro A. 1, columna 8, fila 2. Se procede de igual manera para el resto de los resultados que se presentan en el Cuadro A. 1, Cuadro A. 2, Cuadro A.3, Cuadro A.4, Cuadro A.5, Cuadro A.6, Cuadro A.7 y Cuadro A.8.

C.2. Cálculo del contenido de humedad en base seca para muestras de broza de café y madera

Para el cálculo del contenido de humedad en base seca se utiliza la siguiente ecuación:

$$H_{BS}(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} \cdot 100 \quad \text{C.2.1}$$

Donde,

H_{BS} contenido de humedad en base seca a 105 °C, %

m_i masa inicial de contenedor y muestra, g

m_f masa final de contenedor y muestra, g

m_c masa del contenedor, g

Tomando los datos del Cuadro A.9, fila 2, columnas 2, 4 y 5, y utilizando la ecuación C.2.1, se obtiene:

$$H_{BS}(\%) = \frac{158,80 \text{ g} - 152,10 \text{ g}}{158,80 \text{ g} - 108,70 \text{ g}} \cdot 100 = 13,37\%$$

Resultado que se encuentra tabulado en el Cuadro A.9, columna 6, fila 2. Se procede de igual manera para el resto de los resultados que se presentan en el Cuadro A.9.

C.3. Cálculo del contenido de sólidos totales para muestras de broza de café y madera

Para el cálculo del contenido de sólidos totales a 105 °C se utiliza la siguiente ecuación:

$$T_{105}(\%) = \frac{m_f - m_c}{m_i - m_c} \cdot 100 \quad \text{C.3.1}$$

Donde,

T_{105} contenido de sólidos totales a 105 °C, %

m_i masa inicial de contenedor y muestra, g

m_f masa final de contenedor y muestra, g

m_c masa del contenedor, g

Tomando los datos del Cuadro B. 1, fila 2, columnas 2, 3 y 4, y utilizando la ecuación C.3.1, se obtiene:

$$T_{105}(\%) = \frac{152,10 \text{ g} - 108,70 \text{ g}}{158,80 \text{ g} - 108,70 \text{ g}} \cdot 100 = 86,63\%$$

Resultado que se encuentra tabulado en el Cuadro B. 1, columna 6, fila 2. Se procede de igual manera para el resto de los resultados que se presentan en el Cuadro B. 1.

C.4. Cálculo del contenido de cenizas para muestras de broza de café y madera

Para el cálculo del contenido de cenizas en base seca a 105 °C sin corrección por sólidos totales se utiliza la siguiente ecuación:

$$A(\%) = \frac{m_f - m_c}{m_i - m_c} \cdot 100 \quad \text{C.4.1}$$

Donde,

A contenido de cenizas en base seca a 105 °C sin corrección por sólidos totales, %

m_i masa inicial de contenedor y muestra, g

m_f masa final de contenedor y muestra, g

m_c masa del contenedor, g

Tomando los datos del Cuadro A.10, fila 2, columnas 2, 4 y 5, y utilizando la ecuación C.4.1, se obtiene:

$$A(\%) = \frac{28,68 \text{ g} - 28,57 \text{ g}}{29,58 \text{ g} - 28,57 \text{ g}} \cdot 100 = 10,89\%$$

Resultado que se encuentra tabulado en el Cuadro A.10, columna 6, fila 2. Se procede de igual manera para el resto de los resultados que se presentan en el Cuadro A.10.

Para el cálculo del contenido de cenizas en base seca a 105 °C con corrección por sólidos totales se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$m_T(g) = \frac{(m_i - m_c) \cdot T_{105}}{100} \quad \text{C.4.2}$$

$$A_T(\%) = \frac{m_f - m_c}{m_T} \cdot 100 \quad \text{C.4.3}$$

Donde,

m_T masa de sólidos totales en base seca a 105 °C, g

m_i masa inicial de contenedor y muestra, g

m_f masa final de contenedor y muestra, g

m_c masa del contenedor, g

T_{105} contenido de sólidos totales a 105 °C, %

A_T contenido de cenizas en base seca a 105 °C con corrección por sólidos totales, %

Tomando los datos del Cuadro A.11, fila 2, columnas 2, 3 y 4, y utilizando la ecuación C.4.2, se obtiene:

$$m_T(g) = \frac{(29,58 \text{ g} - 28,57) \cdot 86,63}{100} = 0,87 \text{ g}$$

Resultado que se encuentra tabulado en el Cuadro A.11, fila 2, columna 5. Seguidamente, tomando este resultado y los datos del Cuadro A.10, fila 2, columnas 2 y 5, y utilizando la ecuación C.4.3, se obtiene:

$$A_T(\%) = \frac{28,68 \text{ g} - 28,57 \text{ g}}{0,87 \text{ g}} \cdot 100 = 12,57\%$$

Resultado que se encuentra tabulado en el Cuadro A.11, fila 2, columna 6. Se procede de igual manera para el resto de los resultados que se presentan en el Cuadro A.11.

C.5. Cálculo del contenido de materias volátiles para muestras de broza de café y madera

Para el cálculo del contenido de materias volátiles en base seca a 105 °C se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$\Delta_w(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i - m_c} \cdot 100 \quad \text{C.5.1}$$

$$VM(\%) = \Delta_w - H_{BS} \quad C.5.2$$

Donde,

Δ_w pérdida de peso de la muestra, %

m_i masa inicial de contenedor y muestra, g

m_f masa final de contenedor y muestra, g

m_c masa del contenedor, g

H_{BS} contenido de humedad en base seca a 105 °C, %

VM porcentaje de materias volátiles en la muestra, %

Tomando los datos del Cuadro A.12, fila 2, columnas 4 y 5, y utilizando la ecuación C.5.1, se obtiene:

$$\Delta_w(\%) = \frac{46,77 \text{ g} - 45,85 \text{ g}}{46,77 \text{ g} - 45,77 \text{ g}} \cdot 100 = 92\%$$

Resultado que se encuentra tabulado en el Cuadro A.12, columna 6, fila 2. Seguidamente, tomando este resultado y el dato del Cuadro A.9, columna 6, fila 2, y utilizando la ecuación C.5.2, se obtiene:

$$VM(\%) = 92\% - 13,37\% = 78,63\%$$

Resultado que se encuentra tabulado en el Cuadro A.12, columna 7, fila 2. Se procede de igual manera para el resto de los resultados que se presentan en el Cuadro A.12.

C.6. Cálculo del contenido de carbono fijo para muestras de broza de café y madera

Para el cálculo del contenido de carbono fijo en base seca a 105 °C se utiliza la siguiente ecuación:

$$FC(\%) = 100 - VM(\%) - A_T(\%) \quad C.6.1$$

Donde,

VM porcentaje de materias volátiles en la muestra, %

A_T contenido de cenizas en base seca a 105 °C con corrección por sólidos totales, %

FC contenido de carbono fijo en base seca a 105 °C, %

Tomando el dato del Cuadro A.11, fila 2, columna 7; el dato del Cuadro A.12, fila 2, columna 7, y utilizando la ecuación C.6.1, se obtiene:

$$FC(\%) = 100\% - 12,00\% - 79,16\% = 8,84\%$$

Resultado que se encuentra tabulado en el Cuadro 9. 8, columna 6, fila 2. Se procede de igual manera para el resto de los resultados que se presentan en el Cuadro 9. 8.

C.7. Cálculo de las relaciones moleculares Hidrógeno/Carbono y Oxígeno/Carbono

Para el cálculo de las relaciones moleculares Hidrógeno/Carbono y Oxígeno/Carbono se utilizan las siguientes ecuaciones:

$$H = \frac{H(\%)}{PM_H} \quad C.7.1$$

$$C = \frac{C(\%)}{PM_C} \quad C.7.2$$

$$O = \frac{O(\%)}{PM_O} \quad C.7.3$$

Donde,

H porcentaje de hidrógeno en la muestra, %

C porcentaje de carbono en la muestra, %

O porcentaje de oxígeno en la muestra, %

PM_H peso molecular del hidrógeno = 1,00 g/mol

PM_C peso molecular del carbono = 12,00 g/mol

PM_O peso molecular del oxígeno = 16,00 g/mol

Tomando los datos del Cuadro 9. 12, fila 2, columnas 2, 3 y 4, y utilizando las ecuaciones C.7.1, C.7.2 y C.7.3, se obtiene:

$$H = \frac{8,00\%}{1,00 \text{ g/mol}} = 8,00$$

$$C = \frac{45,03\%}{12,00 \text{ g/mol}} = 3,75$$

$$O = \frac{38,30\%}{16,00 \text{ g/mol}} = 2,39$$

Seguidamente, tomando estos resultados, se determinan las correspondientes relaciones moleculares Hidrógeno/Carbono y Oxígeno/Carbono:

$$\frac{H}{C} = \frac{8,00}{3,75} = 2,13$$

$$\frac{O}{C} = \frac{2,39}{3,75} = 0,64$$

Resultados que se encuentran tabulados en el Cuadro 9. 12, columnas 7 y 8, fila 2. Se procede de igual manera para el resto de los resultados que se presentan en el Cuadro 9. 12.

C.8. Cálculo de los factores de emisión de metales pesados y elementos traza

Para el cálculo de los factores de emisión de metales pesados y elementos traza se utiliza la siguiente ecuación:

$$W_e = 10^3 \cdot \frac{X \cdot 10^{-6}}{NCV} \quad \text{C.8.1}$$

Donde,

W_e factor de emisión, kg/TJ

X contenido del elemento X en la muestra, mg/kg

NCV poder calorífico neto, MJ/kg

Tomando el dato del Cuadro 9. 16, fila 2, columna 6; el dato del Cuadro 9. 28, fila 2, columna 2, y utilizando la ecuación C.8.1, se obtiene:

$$W_e = 10^3 \cdot \frac{152 \text{ mg/kg} \cdot 10^{-6}}{16,7 \text{ MJ/kg}} = 0,0091 \text{ kg/TJ}$$

Resultado que se encuentra tabulado en el Cuadro 9. 32, columna 2, fila 2. Se procede de igual manera para el resto de los resultados que se presentan en el Cuadro 9. 32, Cuadro 9. 33, Cuadro 9. 34 y Cuadro 9. 35.

Para efectos de los casos del Cuadro 9. 16, en los que el resultado del contenido del elemento químico en la muestra se expresa en términos de porcentaje, se utiliza el siguiente factor de conversión:

$$10^4 \text{ mg/kg} = 10^4 \text{ ppm} = 1\% \quad \text{C.8.2}$$

Tomando el dato del Cuadro 9. 16, fila 2, columna 2, y utilizando el factor de conversión descrito como la ecuación C.8.2, se obtiene:

$$0,14\% \cdot \frac{10^4 \text{ mg/kg}}{1\%} = 1400 \text{ mg/kg}$$

Seguidamente, se procede a utilizar la ecuación C.8.1 para obtener el correspondiente factor de emisión:

$$W_e = 10^3 \cdot \frac{1400 \text{ mg/kg} \cdot 10^{-6}}{16,7 \text{ MJ/kg}} = 0,0838 \text{ kg/TJ}$$

Resultado que se encuentra tabulado en el Cuadro 9. 32, columna 7, fila 2. Se procede de igual manera para el resto de los resultados que se presentan en el Cuadro 9. 32.

APÉNDICE D: Metodología de muestreo de broza de café

D.1 Procedimiento de recolección de las muestras de broza de café

- a. Se toman tres muestras de 10 – 12 kg cada una, lo más similares posibles, del mismo punto de descarga o línea de proceso del beneficio, en un área lo más pequeña posible para obtener una muestra uniforme. Cada muestra se toma con intervalos de diferencia de una hora después de que se ha iniciado el proceso de despulpado, con el objeto de considerar las posibles variaciones de la consistencia del material por fermentación. Se toma adicionalmente una muestra extra, de tamaño similar a las anteriores, a modo de respaldo.
- b. Debido a su tamaño, las muestras se empacan en bolsas plásticas de jardín, resistentes, nuevas y libres de contaminantes. Se utilizan dos bolsas al mismo tiempo por precaución, para evitar roturas y contaminación del material por exposición a superficies. Paralelamente a la toma de muestras grandes, se toman tres muestras pequeñas en bolsas de tipo “ziploc” de tamaño mediano, las cuales se separan de las demás con el propósito de ser empleadas para la determinación de humedad y elaboración de las correspondientes curvas de secado.
- c. Se procede a sellar y a rotular las muestras con la siguiente información:
 - Fecha de muestreo
 - Material contenido en la bolsa
 - Masa de la muestra
 - Nombre de la persona que realiza el muestreo
 - Zona geográfica de procedencia, con el siguiente formato:

San Marcos de Tarrazú, San José	Miramar, Puntarenas	Santa Rosa, Turrialba
Muestra C-1*	Muestra Mi-1	Muestra T-1
Muestra C-2*	Muestra Mi-2	Muestra T-2

Muestra C-3*	Muestra Mi-3	Muestra T-3
Muestra C-X**	Muestra Mi-X	Muestra T-X

*C: CoopeTarrazú; **X: muestra extra.

- d. El material sellado se distribuye en hieleras para su transporte en vehículo lo más pronto posible al laboratorio, para efectos de mantener intactas las condiciones originales del punto de muestreo y reducir el proceso de envejecimiento natural al mínimo.



Figura D. 1. Medio de transporte de muestras en hielera

- e. Al llegar al laboratorio, se almacena el material en una cámara o cuarto con atmósfera acondicionada con bajas temperaturas, de entre 5 - 10 °C, con el propósito de evitar la proliferación de colonias de bacterias y disminuir la descomposición biológica a temperaturas cercanas a la ambiental, y, por otro lado, con la consideración de evitar el congelamiento del material, que deriva en eventuales cambios estructurales.



Figura D. 2. Almacenamiento de muestras en cámara de refrigeración

D.2 Herramientas necesarias para llevar a cabo el proceso de muestreo

- a. Pala, para recolección del material. En caso de no contar con una, se recolecta la broza manualmente, no obstante, se procura la utilización de guantes.
- b. Carretillo, para transporte de materiales dentro del beneficio.
- c. Bolsas plásticas para jardín, marca “Vikingo” o similares, que sean lo suficientemente resistentes para no romperse en el proceso.
- d. Bolsas tipo “ziploc” de tamaño mediano.
- e. Hieleras de tamaño adecuado para contener las muestras.
- f. Etiquetas para rotular las muestras.

D.3 Precauciones para evitar contaminación del material o deterioro de su calidad

- a. Si el muestreo se efectúa en el área de almacenamiento, debe hacerse de tal forma que se impida la contaminación y la contaminación cruzada. No obstante, lo adecuado es recolectar el material directamente de la línea de procesamiento.
- b. El material recolectado no debe ser lavado, se recoge y se almacena de manera inmediata.
- c. Las bolsas utilizadas para el almacenaje deben encontrarse completamente limpias, secas, y no haber sido utilizadas anteriormente. La presencia de agua favorece la degradación biológica y la proliferación de microorganismos.
- d. Evitar la excesiva manipulación de las muestras para reducir los riesgos de deterioro o contaminación antes de que estas lleguen al laboratorio.
- e. Procurar que el tiempo entre la toma de la muestra y su entrega al laboratorio sea el mínimo, para asegurar que las determinaciones analíticas sean rápidas y confiables. En caso de no poder transportar inmediatamente las muestras, se recomienda almacenar las mismas en las hieleras durante el menor tiempo posible.