



Procesos pirolíticos y catalíticos para la producción de bioenergía a partir de diferentes biomásas

Ramón Piloto Rodríguez ^{1*} <https://orcid.org/0000-0002-2583-4189>
Lizet Rodríguez Machín ² <https://orcid.org/0000-0001-8251-4440>
Luis Ernesto Arteaga Pérez ³ <https://orcid.org/0000-0003-3982-4165>
Frederik Ronsse ⁴ <https://orcid.org/0000-0002-3290-9177>
Yannay Casas Ledón ⁵ <https://orcid.org/0000-0001-9140-290X>
Indira Tobío Pérez ¹ <https://orcid.org/0000-0003-0001-0172>
Wolter Prins ⁴ <https://orcid.org/0000-0002-0626-9436>
Yosvany Díaz Domínguez ¹ <https://orcid.org/0000-0001-5522-0746>
Jesús Suárez Hernández ⁶ <https://orcid.org/0000-0002-6232-1251>
Raúl Pérez Bermúdez ² <https://orcid.org/0000-0001-9472-2706>
Marianela Ortiz Álvarez ¹ <https://orcid.org/0000-0003-3965-192X>
Pedro Rodríguez Ramos ¹ <https://orcid.org/0000-0003-2862-0984>

¹ Universidad Tecnológica de La Habana José Antonio Echeverría. La Habana, Cuba

² Universidad Central Marta Abreu de Las Villas. Santa Clara, Cuba

³ Universidad del Bio-Bio. Bio Bio, Chile

⁴ Universidad de Gante. Gante, Bélgica

⁵ Universidad de Concepción. Concepción, Chile

⁶ Estación Experimental de Pastos y Forrajes Indio Hatuey. Matanzas, Cuba

*Autor de correspondencia: rpiloto.rodriguez@gmail.com

RESUMEN

Introducción: El bagazo y paja provenientes de la caña de azúcar, presentan interés como materia prima potencial para la producción de biocombustibles o productos químicos. Durante el proceso de pirólisis rápida, los metales alcalinos y alcalinotérreos contenidos actúan como catalizadores y poseen un gran potencial para reducir el rendimiento y alterar de manera negativa la composición del bioaceite resultante. La predicción del rendimiento de bioaceite de biomásas lignocelulósicas es de vital importancia en la implementación de tecnologías asociadas. Los objetivos del trabajo fueron investigar la pirólisis para producir bioaceites, desarrollar modelos para predecir el desempeño energético de una planta de pirólisis rápida y el rendimiento de bioaceite; obtener un catalizador heterogéneo a partir de la corteza de *Jatropha curcas*. **Métodos:** Para reducir la fracción másica de cenizas de la biomasa se utilizaron 4 soluciones de lixiviación en diferentes condiciones experimentales. Se aplican a las biomásas diferentes técnicas analíticas, micropirólisis y experimentos en diferentes reactores. **Resultados:** La naturaleza de la solución de lixiviación y su interacción con el tiempo de contacto son muy importantes al desmineralizar. El tratamiento con ácido provoca leves cambios estructurales que repercuten en la degradación térmica. Se desarrolla un modelo a escala comercial que sirve para predecir el desempeño energético, los indicadores económicos e impacto ambiental de una planta de pirólisis rápida. Conclusiones, las condiciones de

Revisores

Isneri Talavera Bustamante
Academia de Ciencias de Cuba.
La Habana, Cuba

Editor

Lisset González Navarro
Academia de Ciencias de Cuba.
La Habana, Cuba

Traductor

Darwin A. Arduengo García
Academia de Ciencias de Cuba.
La Habana, Cuba

lixiviación estudiadas no influyen en la composición de los vapores de la pirólisis. El pretratamiento con ácido cítrico es efectivo para desmineralizar residuos cañeros en la obtención de bioaceites o compuestos químicos de valor comercial por pirólisis rápida. Se obtuvo a escala de laboratorio un catalizador heterogéneo efectivo para la producción de biodiesel mediante transesterificación. Se desarrolló un modelo de red neuronal artificial para predecir el rendimiento de bioaceite de la pirólisis; con un error medio absoluto de 1,72 %.

Palabras Clave: pirólisis; biomasa; bioenergía; bioaceite; lixiviación

Pyrolysis and catalytic processes for bioenergy production from different biomasses

ABSTRACT

Introduction: Sugar cane bagasse and straw are interesting feedstocks for biofuels production or as sources of chemical products. During the fast pyrolysis process, the alkali and alkaline earth metals contained act as catalysts and have great potential to reduce yield and negatively alter the composition of the resulting bio-oil. The bio-oil yield prediction from pyrolysis of lignocellulosic biomasses is very important for the industrial application of these processes. The objectives of this work were: to investigate pyrolysis to produce bio-oil, to develop models to predict the performance of a fast pyrolysis plant and bio-oil yield; to obtain an heterogeneous catalyst from the *Jatropha curcas* shell. **Methods:** They were tested four leaching solutions to reduce the biomass ashes mass fraction under different experimental conditions. They were applied different analytical techniques to all biomasses, micro pyrolysis and experiments in different reactors. **Results:** The leaching solution nature and its interaction with contact time are very important during demineralization. The acid treatment leads to slight structural changes which influence the thermal degradation. It was developed a model at commercial scale for prediction of the energy performance, economic indicators and environmental impact of a fast pyrolysis plant. **Conclusions.** The studied leaching conditions have no influence on the pyrolysis vapors composition. The pretreatment with citric acid is effective for demineralization of sugar cane residues in the obtaining of bio-oil or chemicals compounds of commercial value through fast pyrolysis. It was obtained at lab scale an effective heterogeneous catalyst for biodiesel production. It was developed an artificial neural network model to predict bio-oil yield from pyrolysis with a mean absolute error of 1.72 %.

Keywords: pyrolysis; biomass; bioenergy; bio-oil; leaching

INTRODUCCIÓN

El bagazo (SCB) y la paja (SCT) provenientes del procesamiento de la caña de azúcar han suscitado interés como materia prima potencial para la producción de biocombustibles o productos químicos especiales a través de rutas termoquímicas. ⁽¹⁾ En la actualidad las investigaciones en el pretratamiento de la biomasa se han llevado a cabo para abordar problemas asociados con el contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos (AAEM). ⁽²⁾ Una vez condensado el bioaceite los compuestos inorgánicos podrían actuar como catalizadores de reacciones de degradación durante el almacena-

miento. Para superar estas dificultades en la pirólisis de SCB y particularmente en la de SCT (debido a su mayor contenido de cenizas), la biomasa puede tratarse anterior a la pirólisis. ⁽³⁾ Por lo tanto, se requiere la eliminación o pasivación de los AAEM para controlar la reacción y mejorar la calidad y la estabilidad del bioaceite. ⁽⁴⁾ Por otro lado, el pretratamiento mediante lixiviación (lavado) con agua desmineralizada o soluciones ácidas y solventes orgánicos conduce a la extracción de los AAEM en la solución. ⁽⁵⁾

La lixiviación de SCB con H₂SO₄ es uno de los tratamientos más ampliamente investigados, pero otros compuestos como el ácido clorhídrico (HCl), el HF, el HNO₃ y el H₃PO₄

composición elemental. La determinación de la fracción másica de agua se realiza de acuerdo con la norma internacional ASTM E871-82 (2013). Los volátiles se determinan por la norma ASTM E872-82 (2013). La fracción másica de cenizas se determina siguiendo la norma ASTM E1755-01 (2015).

La composición de inorgánicos tanto de la biomasa sin tratar como la lixiviada se cuantifica por análisis ICP-OES empleando un instrumento Optima 7000 DV ICP-OES. Los valores del poder calorífico superior (HHV, MJ/kg) correspondientes al diseño de experimentos del pretratamiento se estiman con la composición elemental de cada muestra ya sea tratada o no. La correlación empírica reportada por Channiwala and Parikh se emplea para calcular el HHV. ⁽¹⁵⁾

Análisis estadístico

Se realiza el análisis de varianza bifactorial no paramétrico según la teoría propuesta por Sokal. ⁽¹⁸⁾ Básicamente, consiste en clasificar la variable dependiente (es decir fracción másica de ceniza eliminada) en todos los tratamientos como se hace en las clásicas pruebas no paramétricas de Mann-Whitney o Kruskal-Wallis. ⁽¹⁹⁾

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier con análisis de reflectancia total atenuada se aplica a muestras sin tratar y lixiviadas, con el fin de revelar si el proceso de lixiviación produce cambios significativos en los grupos funcionales de la biomasa. Los espectros FTIR se realizan en un espectrómetro Bruker Alpha FTIR equipado con un módulo de reflexión simple de reflectancia total atenuada de platino. Los espectros de las muestras procesadas (24 h y 110°C) se promedian a partir de 32 exploraciones utilizando una resolución de 2 cm⁻¹ sobre el rango de IR medio (4000-400) cm⁻¹.

Análisis termogravimétrico y termogravimétrico diferencial

El análisis termogravimétrico (TGA) se utiliza para estudiar el comportamiento de la descomposición en un entorno pirolítico de biomasas sin tratar y lixiviadas, utilizando un instrumento TGA-DSC, Sensys Evo TG-DSC, que funciona en modo TGA. Los análisis se realizaron con He de alta pureza como gas portador a 20 cm³/min para mantener una atmósfera inerte. La velocidad de calentamiento es 5 °C/min hasta la temperatura de 750 °C.

Pirólisis analítica

Los experimentos de pirólisis rápida en microescala se llevan a cabo en una unidad de micropirólisis EGA/PY-3030D acoplada a un cromatógrafo de gases Thermo Fisher Scienti-

fic. Muestras de tamaño < 100 µm son procesadas de 500 °C a 2000 °C/s en atmósfera de He. Los vapores pirolíticos se transfieren al GC/MS a través de una línea interfaz mantenida a 250 °C.

Reactor de lecho con agitación

El reactor es de acero inoxidable (304 SL) con capacidad de alimentación de 100 g/h tiene una geometría similar a los reactores de lecho fluidizado burbujeante, el calentamiento es eléctrico. Como material de lecho inerte se utilizan 1,5 kg de arena de sílice con diámetro medio de 250 µm. El flujo de alimentación de la biomasa es 1,7 g/min y la temperatura de la pirólisis es 500 °C. Se emplea N₂ para expulsar los vapores fuera del reactor y eliminar el aire atrapado en el recipiente de alimentación de biomasa.

El tiempo de cada experimento se establece en 60 min para producir la cantidad suficiente de líquido (aproximadamente 50 g) para la caracterización y permitir alta precisión del balance de masa. ^(20,21)

Reactor continuo

El reactor está diseñado para la producción continua de aproximadamente 0,3 kg/h de bioaceite. Un esquema de la miniplanta se presenta en la figura 1. La biomasa se pesa y se almacena en la tolva (1), en otra tolva (2) se almacena el portador de calor (arena de sílice), el cual se transporta al reactor mediante un tornillo sinfín (5). La última sección de este tornillo (con calentamiento) funciona como reactor de pirólisis rápida, donde la biomasa y la arena se mezclan (el tiempo de residencia es aproximadamente de 1 s) y caen a un decantador cónico (7). Los vapores producidos en el tornillo sinfín del reactor y del decantador son arrastrados al separador de vapor y líquido (10) por un flujo continuo de N₂. Aunque la mayoría de las partículas sólidas (biocarbón y arena) caen en el colector de sólidos (9) algunas de las partículas más finas pueden ser arrastradas en los vapores. Después del recipiente de separación los vapores condensan en un precipitador electrostático (11), le sigue un segundo condensador, desde ambos se colecta el bioaceite en recipiente de vidrio. El segundo condensador (12) se coloca para asegurar la condensación de la mayor cantidad de líquido. Finalmente, los gases no condensables (GNC) salen a través del sistema de ventilación.

Precursor y catalizador heterogéneo

Las semillas de *Jatropha curcas*, granos o tallos, se caracterizaron por peso. Para la determinación del peso se seleccionaron al azar 100 g de semillas y se pesaron con una precisión de ± 0,001 g utilizando una balanza analítica electrónica digital sensible (modelo: College B303). Los pesos se

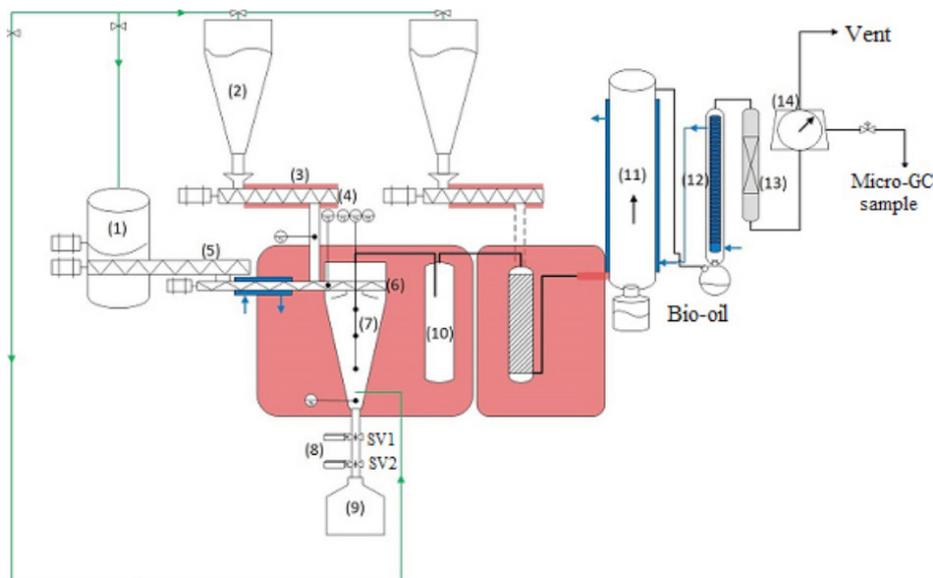


Fig. 1. Esquema de la miniplanta. Adaptado de Yildiz. ⁽²⁰⁾

informaron como media \pm SD de determinación por triplicado. Las muestras de corteza se prepararon de acuerdo con las normas DIN EN 14778: 2011 (biocombustibles sólidos-muestreo) y DIN EN 14780 (biocombustibles sólidos-preparación de muestras) y la caracterización de la biomasa fue acorde a las normas alemanas.

A las 7 muestras identificadas se le aplicaron técnicas de caracterización como microscopía electrónica de barrido con dispersión de rayos x (SEM/EDX), para analizar la morfología de la superficie e identificar los elementos presentes en el material y su concentración. Se desarrolló difracción de rayos x (XRD) para obtener información sobre la cristalinidad de las muestras y se determinó el área superficial específica, diámetro y volumen de poros, aplicando el método BET. Se desarrolló un diseño de experimentos con el objetivo de evaluar la influencia de la temperatura de calcinación de la biomasa (X1) y la cantidad de catalizador empleado en la transesterificación (X2) con respecto al rendimiento de metil ésteres de ácidos grasos (FAME).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La evaluación de la desmineralización con agua y soluciones ácidas del bagazo y paja de caña se llevan a cabo mediante análisis inmediato y elemental, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y análisis termogravimétrico. Las muestras de *Jatropha curcas* se le aplicaron técnicas de caracterización (microscopía electrónica de barrido con dispersión de rayos x y difracción de rayos x) y se determinó el área superficial específica, diámetro y volumen de poros aplicando el método BET.

Efecto de la lixiviación sobre la pérdida de masa

El uso de agua desmineralizada y AC resulta en menores pérdidas de masa. Los valores oscilan entre 7 % y 19 % con el agua desmineralizada y entre 9 % y 18 % con el AC. Con respecto a los otros 2 agentes de lixiviación la pérdida de masa total varía de 12 % a 47 % con HCl y de 12 % a 49 % con H_2SO_4 . La mayor pérdida de masa de las muestras de biomasa lixiviadas con ácidos inorgánicos (a las concentraciones probadas) podría atribuirse a una mayor eliminación de material orgánico (es decir, extractos y compuestos hidrolizados de la pared celular), ya que estos ácidos fuertes inducen hidrólisis de la biomasa durante la lixiviación. Estos resultados fueron consistentes con los de Das *et al.* ⁽³⁾

Efecto de la lixiviación sobre la composición elemental

Con respecto a los metales alcalinos, K y Na, se obtuvo alta remoción de K, especialmente cuando se lixivia con soluciones ácidas. Bakker plantea que casi todo el K en la caña de azúcar se presenta en forma soluble y, por lo tanto, extraíble. ⁽²²⁾ Según Deng *et al.*, ⁽²³⁾ el modo de ocurrencia del K en la biomasa (K^+) puede conducir a la formación de complejos débiles con aniones de ácidos orgánicos, de ahí los buenos resultados de remoción obtenidos con la lixiviación con AC. La remoción de Mg por lixiviación con las soluciones ácidas utilizadas es superior al 90 %, excepto para SCB lixiviado con AC (78 %). En la clorofila, el ión Mg^{2+} dentro del anillo de porfirina puede ser sustituido por 2 protones. ⁽²⁴⁾

Efecto de la solución de lixiviación, la temperatura y el tiempo de contacto sobre la eliminación de cenizas

Los resultados sugieren que tanto para SCT como para SCB la lixiviación con HCl durante un tiempo de contacto de 12 h a 25 °C conduce a la mayor fracción másica de ceniza eliminada. Cuando se utiliza la solución de AC o las soluciones de lixiviación de referencia, la fracción másica de ceniza eliminada se mantiene en un rango estrecho (entre 38,9 % y 54,1 %) independientemente del tipo de biomasa y de las condiciones de lixiviación estudiadas. La influencia de la temperatura de lixiviación (25-50) °C y tiempo de contacto (1-12) h sobre la fracción másica de ceniza eliminada se evalúa utilizando el análisis de varianza bifactorial no paramétrico propuesto por Sokal y Rohlf. ⁽¹⁸⁾

Efecto de la lixiviación sobre los grupos funcionales FTIR-ATR del bagazo y paja de caña

Las bandas de absorción a 1600 cm^{-1} y 1730 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del anillo aromático (en la fracción de lignina) y los hidrocarburos alifáticos, respectivamente. ⁽²⁵⁾ Estas señales se agudizan después de lixiviar el SCB con ácidos (H_2SO_4 , HCl y AC), lo que puede atribuirse a la acción hidrolítica más fuerte de esos ácidos en comparación con el agua desmineralizada. Finalmente, no hubo variaciones

en el estiramiento del enlace C-H (2890 cm^{-1}) ni en el de O-H (3333 cm^{-1}), lo que sugiere que las unidades de celulosa permanecen estables después del tratamiento. ⁽²⁶⁾

Los patrones FTIR-ATR de SCT fueron muy similares ya que ambos se derivan del mismo material lignocelulósico. Las principales diferencias entre SCB y SCT se encuentran en la banda de 1730 cm^{-1} , lo cual puede imputarse al C = O unido a grupos xilano acetilo o cetona carbonilo. ⁽²⁷⁾ El efecto más importante de la lixiviación en el SCT fue la intensidad relativa de las bandas entre 1726 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} . En el caso de las muestras tratadas con ácido, la banda de 1726 cm^{-1} se agudiza mientras que la señal a 1600 cm^{-1} está muy debilitada. Lo primero puede atribuirse a la modificación de algunas fracciones de xilano y del C = O por grupos C-OH durante las reacciones de hidrólisis, según reportó Valiño. ⁽²⁸⁾

Efecto de la desmineralización sobre el comportamiento de la degradación térmica de SCT y SCB

Independientemente de la solución de lixiviación y las condiciones la descomposición térmica tanto de SCT como de SCB se completa a aproximadamente 420 °C figura 2 (la temperatura a partir de la cual la tasa de pérdida de peso casi mantiene el mismo valor). Según hallazgos de Das *et al.* ⁽³⁾ y Eom ⁽²⁹⁾ este comportamiento se debe a la hidrólisis parcial de la hemicelulosa durante la desmineralización con ácidos.

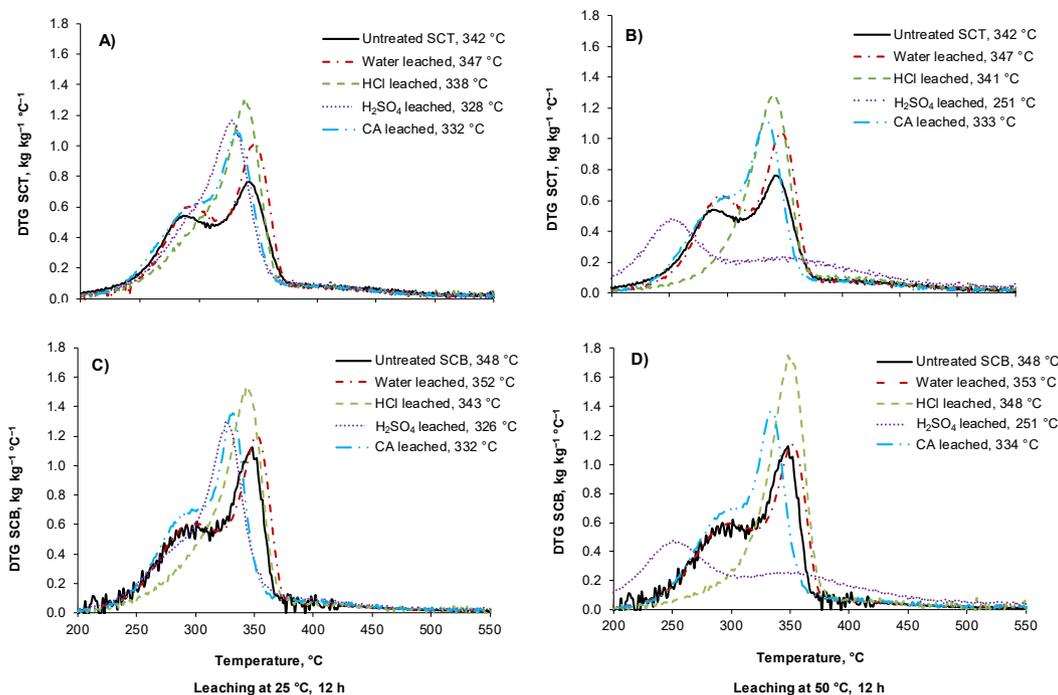


Fig. 2. Curvas DTG y de pérdida de masa ($T_{\text{máx.}}$) de SCT sin tratar y SCT (A-B) con 12 h de lixiviación y SCB (C-D) con agua desmineralizada y soluciones ácidas. ⁽³⁰⁾

El comportamiento térmico alterado, especialmente a una temperatura más baja a la cual se observa la tasa máxima de descomposición, probablemente esté asociado con la hidrólisis.⁽³⁾ El efecto de la hidrólisis sobre el comportamiento de la degradación térmica parece ser dominante sobre la supresión del efecto catalítico de los constituyentes inorgánicos (AAEM) por lixiviación. Además, el cambio del pico de la curva DTG a temperaturas más bajas en el caso de ambas biomásas lixiviadas con H₂SO₄ a 50 °C con 1 h y 12 h, indica según Singh,⁽³¹⁾ la despolimerización de las moléculas de polisacárido (hemicelulosa y celulosa) o un cambio de forma cristalina a amorfa (celulosa).

Efecto del pretratamiento sobre la composición de los vapores pirolíticos basado en análisis Py-GC/MS

Para obtener más información sobre el efecto de la lixiviación sobre el comportamiento pirolítico de los residuos cañeros sin tratar y pretratados se llevan a cabo experimentos analíticos (Py-GC/MS) a la temperatura de pirólisis de 500 °C.

Rendimiento del levoglucosano pirolítico

El levoglucosano (1,6-anhidro-β-D-glucopiranos) es un azúcar anhidro considerado como el principal producto de despolimerización y deshidratación de la celulosa. El interés en la producción de levoglucosano es debido a su potencial como elemento fundamental en la producción de azúcares monoméricos, principalmente glucosa, que se pueden utilizar para producir combustibles de origen bioquímico (etanol, butanol, etc.).⁽³¹⁻³⁴⁾

Experimentos en Py-GC/MS a 500 °C de muestras sin tratar y lixiviadas en las condiciones probadas se llevaron a cabo para analizar la influencia del pretratamiento sobre el rendimiento de levoglucosano en los volátiles de pirólisis (% peso, base seca). La lixiviación ácida de los residuos cañeros a 25 °C y 1 h aumenta la producción de levoglucosano entre 5 veces y 6 veces para SCT, y entre 7 veces y 8 veces para SCB, lo cual es consistente con los resultados cuantitativos encontrados en la literatura.⁽⁹⁾

Rendimiento de otros compuestos formados

La lixiviación con agua desmineralizada o AC muestran una leve variación en la producción de furfural cuando las condiciones del tratamiento varían. Independientemente del tipo de solución de lixiviación, la temperatura y el tiempo de contacto en el pretratamiento, los rendimientos de furfural fueron inferiores al 0,6 % peso. El rendimiento de furfural se reduce ligeramente cuando las biomásas estudiadas se pretratan con HCl o H₂SO₄ en condiciones más severas (12 h y 50 °C). Se cree que el furfural se produce mediante la fragmentación del anillo de azúcar piranos y reacciones de deshidratación.⁽³⁵⁾

El furfural se puede formar directamente a partir de la cadena de celulosa sin pasar por levoglucosano u otro intermedio.⁽³⁶⁾

Efecto del pretratamiento en la distribución de productos de la pirólisis rápida

Los resultados de la lixiviación con AC se comparan con los obtenidos con agentes de lixiviación bien estudiados (agua desmineralizada o soluciones de HCl, H₂SO₄). Los bioaceites resultantes se examinan mediante análisis elemental, índice de acidez total (TAN), contenido de agua, mayor poder calorífico y GC/MS.

Las muestras de biomasa sin tratar y pretratadas se pirolizan en un reactor de lecho con agitación a 500 °C; 101,3 kPa a una velocidad de alimentación continua de 1,7 g/min. Los productos de los experimentos de pirólisis se etiquetan como: orgánicos, agua, carbón y GNC y las masas totales representan el cierre del balance para cada condición de tratamiento.

Efecto del pretratamiento sobre las propiedades fisicoquímicas del bioaceite pirolítico

El número de acidez total (TAN) de las fracciones de bioaceites obtenidas de SCT sin procesar, lixiviados con agua desmineralizada y con AC no muestra diferencias significativas. Sin embargo, el mayor contenido de oxígeno del bioaceite de SCT lixiviado con AC puede indicar peor calidad de bioaceite (es decir, una estabilidad química deficiente) en comparación con las muestras de SCT con valores de TAN similares, lo que concuerda con lo expuesto por Vanwonterghem *et al.*⁽³⁸⁾ El tipo de funcionalidades de oxígeno debe ser la principal preocupación en la mejora de los bioaceites de pirólisis, ya sea en combinación o no con una reducción (parcial) del contenido de oxígeno (preferiblemente por eliminación de CO₂). Las diferencias relacionadas con el comportamiento de TAN presentadas anteriormente sugieren que la alteración en la composición de AAEM de la biomasa tiene poco o ningún efecto sobre la acidez inicial del bioaceite.⁽³⁹⁾ Sin embargo, la acidez de los bioaceites de pirólisis rápida se deriva principalmente (60 %-70 %) de ácidos volátiles.⁽⁴⁰⁾

Con respecto al HHV se observa una diferencia muy pequeña entre los bioaceites de pirólisis rápida de las muestras de SCT pretratadas; los valores oscilaron entre 13,4 MJ/kg y 13,7 MJ/kg. Con respecto al SCB pirolizado los HHV de las fracciones de bioaceites de la biomasa pretratada (especialmente los lixiviados con ácido) dieron como resultado un HHV ligeramente más alto que los bioaceites de la biomasa original (13,0 MJ/kg) y lixiviados con agua desmineralizada SCB (13,31 MJ/kg).

Los rendimientos de GNC sobre la base de la biomasa pretratada son aproximadamente un 5 % de peso más alto en

la pirólisis de SCB sin tratar y lixiviado con agua desmineralizada que los de lixiviación con ácido, que oscilan entre 22,1 % y 22,5 % de peso. Esto podría explicarse por la mayor concentración de AAEM en el SCB sin tratar y lixiviado con agua desmineralizada que promueve reacciones de craqueo durante la pirólisis que conducen a gases o vapores ligeros. ⁽⁴⁾ El CO y el CO₂ son los constituyentes principales (más del 90 % del peso del total) en los GNC producidos en todos los experimentos.

Efecto de la concentración de la solución de lixiviación sobre las características de la biomasa pretratada

La determinación de la concentración óptima del pretratamiento con AC y H₂SO₄, y su influencia en las características químicas de la biomasa lixiviada y en la composición química de los vapores de pirólisis se realiza mediante la aplicación de micropirólisis. Al disminuir la concentración de la solución de lixiviación se encontraron pequeñas diferencias en la pérdida de masa total, las cuales se asocian al tipo de biomasa y el agente de lixiviación utilizado. El HHV de todas las muestras pretratadas tuvo diferencias insignificantes, aunque a concentraciones de ácido más altas se observa una pequeña disminución. El análisis inmediato y elemental de SCT y SCB lixiviados mostró resultados similares para todas las concentraciones de H₂SO₄ o AC analizadas.

Factibilidad como combustible de bioaceites por pirólisis rápida de residuos cañeros lixiviados con ácido cítrico

La paja y SCB se lixivian con AC a una concentración de 0,096 kg/dm³. Los pretratamientos se realizaron a escala de 10 dm³ y se comparan con los obtenidos a 0,25 dm³. La idoneidad de los parámetros de pretratamiento establecidos para el escalado a 10 dm³ se verifica comparando las características de composición de las biomásas tratadas y la distribución de sus productos en fase vapor (mediante análisis Py-GC/MS), con resultados previos a escala de 0,25 dm³.

A partir de las pruebas de pirólisis los rendimientos promedio en base a la biomasa inicial fueron 54,3 % y 56,4 % de peso de bioaceites (orgánicos + agua producida); 17,5 % y 12,3 % de peso de NCG y 21,1 % y 14,0 % de peso de biocarbón, SCT sin tratar y pretratado con AC respectivamente. En el caso del bioaceite de SCB sin tratar y pretratado los rendimientos promedio fueron 59,3 % y 55,2 % de peso respectivamente, 16,8 % y 13,0 % de peso para GNC y 13,1 % y 13,0 % de peso para biocarbón. El rendimiento promedio de bioaceite sobre la base de la biomasa inicial revela diferencias por debajo del 5 % entre los obtenidos de SCT y SCB sin tratar como para las lixiviadas con AC.

Caracterización de productos pirolíticos

Las muestras de bioaceite se obtuvieron en un reactor de pirólisis continuo de tornillo sinfín. La caracterización físico-química del bioaceite incluye GC/MS, composición elemental, HHV, contenido de agua, sólidos y pH. Además, se evaluó la viscosidad dinámica y la estabilidad (envejecimiento) de los bioaceites.

Los bioaceites obtenidos a partir de biomásas lixiviadas con AC muestran similar composición elemental y HHV, pero difieren en el contenido de agua y sólidos. Los bioaceites de SCB (sin tratar o lixiviados con AC) son ligeramente menos ácidos y tienen un contenido de sólidos menor que los de SCT. Esto puede atribuirse al menor contenido de cenizas de SCB con respecto a SCT. En el bioaceite con separación de fases (de SCT sin tratar), la fase inferior (orgánica) contiene menos agua (menos oxígeno) y por lo tanto, más alto HHV.

Elementos ambientales y económicos asociados a la pirólisis de residuos de la caña de azúcar

Los datos obtenidos del modelo (para SCB sin tratar) mostraron resultados relativamente similares a los reportados por García-Pérez *et al.*, ⁽⁴¹⁾ que obtuvieron rendimientos de bioaceite de 31 % de peso base seca para SCB sin tratar en una planta piloto de pirólisis al vacío a batch, operada a 12 kPa y 530 °C.

Desarrollo de catalizador heterogéneo para producción de biodiesel

En el caso del empleo de la corteza del fruto de la *Jatropha curcas* se pudo realizar una simulación experimental del proceso de pirólisis mediante su análisis en atmósfera inerte, así como en atmósfera oxidante el estudio del proceso de activación térmica que garantice su uso como catalizador heterogéneo.

Para el caso del estudio de la cinética de la descomposición térmica de la corteza de JC se aplicó el método de Coats-Redfern para la obtención de los parámetros cinéticos a partir del conjunto de datos ofrecidos por el análisis termogravimétrico (figura 3). ⁽⁴²⁾ Las muestras de FAME obtenidas después de las etapas de lavado y secado se caracterizaron mediante cromatografía gaseosa, aplicando la norma europea EN 14103:2011.

Predicción del rendimiento de bioaceite mediante pirólisis de biomásas lignocelulósicas mediante redes neuronales artificiales

Las variables de entrada relacionadas con el tipo de biomasa fueron el contenido de celulosa, el contenido de hemicelulosa y el contenido de lignina; por ser los componentes

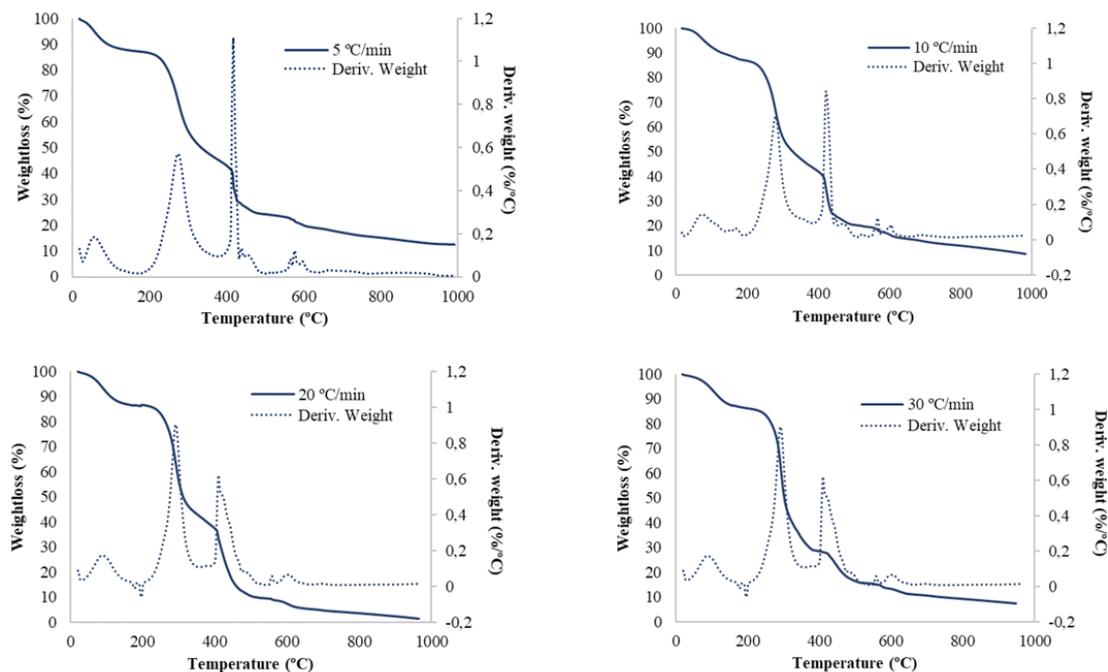


Fig. 3. TG y DTG a corteza de *Jatropha curcas* en atmósfera de aire. (42)

principales de la biomasa lignocelulósica, y las relacionadas con el proceso de pirólisis fueron la temperatura de pirólisis, la velocidad de calentamiento, el flujo de N₂ y el tamaño de partícula de la biomasa. Se realizó un cribado para definir el algoritmo de la fase 2 y la función de activación de la capa de salida, y una vez determinados ambos, se llevó a cabo otro para establecer el número de neuronas en la capa oculta, ya que la cantidad de capas ocultas (1) se seleccionó para que fuera similar a estudios previos, (43-45) teniendo en cuenta también el concepto del teorema de aproximación universal; afirmando que cualquier función puede ser aproximada por una red neuronal con una sola capa oculta siempre que haya un número suficiente de neuronas en la capa oculta. El entrenamiento de la red se realizó con el 80 % de estos y la validación con el 20 % restante como en Zhong H y Tsekos C et al. (46,47) La base de datos de Eom I-Y et al. (29) contiene 34 tipos de biomasa lignocelulósica con un total de 341 muestras, siendo los rangos de los valores de las variables de entrada los siguientes: 16,11 %-56,31 % de contenido de celulosa; 7,9 %-44,25 % de contenido de hemicelulosa; 0,8 %-47,97 % de contenido de lignina; 300-900 de temperatura de pirólisis; 5-800 de velocidad de calentamiento; 0-500 de flujo de N₂ y 200-3200 de tamaño de partícula.

Los mejores resultados se obtuvieron con el modelo que empleó el algoritmo LM, con MAE 1,4691 % y 0,9665; correspondientes a 13 neuronas, y en el caso del modelo con

el algoritmo DG, los mejores valores fueron MAE 1,7179 % y 0,9558 %, quedando establecida la arquitectura de la red. Este resultado coincide con los informes que identifican a la combinación BP-LM como la más aplicada en conversión termoquímica de biomasa. (47)

Se han publicado muy pocos trabajos sobre la modelación del rendimiento de bioaceite; 9 hasta principios de 2022 (10 contando el del presente trabajo), y la mayoría de ellos no tiene en cuenta la composición de la biomasa en sus variables de entrada. (48)

Conclusiones

El tratamiento con ácido provoca leves cambios estructurales causados por la hidrólisis, que repercuten en el comportamiento de la degradación térmica. Los bioaceites obtenidos en un reactor continuo por pirólisis de residuos cañeros sin tratar, no satisfacen los requerimientos de calidad de un combustible, ni los de una materia prima para producir moléculas valiosas como el levoglucosano. Se concluye que el pretratamiento con ácido cítrico es efectivo para desmineralizar residuos cañeros en la obtención de bio-aceites o compuestos químicos de valor comercial como los anhidroazúcares por pirólisis rápida. Se logró obtener y evaluar la efectividad del catalizador heterogéneo para la producción de biodiesel. Se desarrolló un modelo de red neuronal artificial para predecir el rendimiento de bioaceite de la pirólisis; con un MAE de 1,7159 %.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. da Silva ASA, Inoue H, Endo T, Yano S, Bon EPS. Milling pretreatment of sugarcane bagasse and straw for enzymatic hydrolysis and ethanol fermentation. *Bioresource Technology*. 2010;101(19):7402-9. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.008>
2. Scott DS, Paterson L, Piskorz J, Radlein D. Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: rate of cation removal. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2001;57(2):169-76. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00108-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00108-X)
3. Das P, Ganesh A, Wangikar P. Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products. *Biomass Bioenergy*. 2004;27(5):445-57. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.04.002>
4. Oudenhoven SRG. Improving the selectivity of pyrolysis by pyrolytic acid leaching of biomass. The role of AAEMs, anhydrosugar production and process desing & evaluation: University of Twente, The Netherlands; 2016. Disponible en: <https://doi.org/10.3990/1.9789036541381>
5. Oudenhoven SRG, Westerhof RJM, Kersten SRA. Fast pyrolysis of organic acid leached wood, straw, hay and bagasse: Improved oil and sugar yields. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2015;116:253-62. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.09.003>
6. Aguilar R, Ramírez JA, Garrote G, Vázquez M. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Food Engineering*. 2002;55(4):309-18. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0260-8774\(02\)00106-1](https://doi.org/10.1016/S0260-8774(02)00106-1)
7. Tan H, Wang S-r. Experimental study of the effect of acid-washing pretreatment on biomass pyrolysis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2009;37(6):668-72. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60014-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60014-X)
8. Carrier M, Neomagus HW, Görgens J, Knoetze JH. Influence of Chemical Pretreatment on the Internal Structure and Reactivity of Pyrolysis Chars Produced from Sugar Cane Bagasse. *Energy Fuels*. 2012;26(7):4497-506. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/ef300500k>
9. David GF, Perez VH, Rodriguez Justo O, Garcia-Perez M. Effect of acid additives on sugarcane bagasse pyrolysis: Production of high yields of sugars. *Bioresour Technol*. 2017;223:74-83. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.051>
10. Gomes EO, De Souza RTG, Rocha GJM, Almeida E, Cortez LAB. Sugarcane trash as feedstock for second generation process. Blucher, São Paulo, SP, Brazil: Cortez, L.A.B., ed. Sugarcane biotanol.; 2010. p. 637-59. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804534-3.00002-1>
11. Larba R, Boukerche I, Alane N, Habbache N, Djerad S, Tifouti L. Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution. *Hydrometallurgy*. 2013;134-5(0):117-23. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.02.002>
12. Keown DM, Favas G, Hayashi J-i, Li C-Z. Volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass: differences between sugar cane bagasse and cane trash. *Bioresource Technology*. 2005;96(14):1570-7. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.12.014>
13. Singh P, Suman A, Tiwari P, Arya N, Gaur A, Shrivastava AK. Biological pretreatment of sugarcane trash for its conversion to fermentable sugars. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2008;24(5):667-73. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s11274-007-9522-4>
14. Pérez-Esteban J, Escolástico C, Moliner A, Masaguer A. Chemical speciation and mobilization of copper and zinc in naturally contaminated mine soils with citric and tartaric acids. *Chemosphere*. 2013;90(2):276-83. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.06.065>
15. Wigley T, Yip ACK, Pang S. Pretreating biomass via demineralisation and torrefaction to improve the quality of crude pyrolysis oil. *Energy*. 2016;109:481-94. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.04.096>
16. Treybal RE, Rodríguez AG. Operaciones de transferencia de masa: McGraw-Hill; 1980.
17. Perry RH, Green DW. Perry's chemical engineers' handbook. New York: McGraw-Hill; 2008.
18. Sokal RR, Rohlf FJ. *Biometry: The Principles and Practice of Statistics in Biological Research*. 3rd Edition ed: W.H. Freeman and Co., New York; 1995.
19. Grau R. Estadística aplicada con ayuda de paquetes de software1994.
20. Yildiz G. Catalytic fast pyrolysis of biomass (Doctoral dissertation), Ghent University, Ghent, Belgium. p. 238 2015. Disponible en: <https://biblio.ugent.be/publication?text=Yildiz&type=dissertation>
21. Pfeil M, Piloto-Rodríguez R, Díaz Y, Sanchez-Borroto Y, Melo-Espinosa EA, Denfeld D, et al. Data on the thermochemical potential of six Cuban biomasses as bioenergy sources. *Data in Brief*. 2020:105207. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2020.105207>
22. Bakker H. Sugar cane cultivation and management: Springer Science & Business Media, p. 679, West Sussex; 2012.
23. Deng L, Zhang T, Che D. Effect of water washing on fuel properties, pyrolysis and combustion characteristics, and ash fusibility of biomass. *Fuel Process Technol* 2013;106(0):712-20. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.10.006>
24. Koca N, Karadeniz F, Burdurlu HS. Effect of pH on chlorophyll degradation and colour loss in blanched green peas. *Food Chemistry*. 2007;100(2):609-15. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.09.079>
25. Magaton AdS, Piló-Veloso D, Colodette JL. Caracterização das O-acetil-(4-O-metilglicurono)xilanas isoladas da madeira de Eucalyptus urograndis. *Química Nova*. 2008;31:1085-8. Disponible en: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000500027>
26. Xu J-K, Sun Y-C, Sun R-C. Structural and hydrolysis characteristics of cypress pretreated by ionic liquids in a microwave irradiation environment. *BioEnergy Research*. 2014;7(4):1305-16. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s12155-014-9464-2>
27. Morais de Carvalho D, Martínez-Abad A, Evtuguin DV, Colodette JL, Lindström ME, Vilaplana F, et al. Isolation and characterization of acetylated glucuronoarabinoxylan from sugarcane bagasse and straw. *Carbohydrate Polymers*. 2017;156:223-34. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.022>
28. Valiño E, Elías A, Rodríguez M, Albelo N. Evaluation Using Fourier Transformed-Infrared Spectroscopy (FT-IR) of Biodegradation by the Strain *Trichoderma Viride* M5-2 from the Cell Walls of Sugarcane (*Saccharum Officinarum* Lin) Bagasse Pretreated. *International Journal of Chemical and Biomolecular Science*. 2015;1,

- 3(3):134-40. Disponible en: <http://files.aiscience.org/journal/article/pdf/70420021.pdf>
29. Eom I-Y, Kim K-H, Kim J-Y, Lee S-M, Yeo H-M, Choi I-G, et al. Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents. *Bioresour Technol.* 2011;102(3):3437-44. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.056>
30. Rodríguez-Machín L. 2019. Fast pyrolysis of untreated and acid-leached sugar cane residues from Cuba. Department of Green Chemistry and Technology (LA24). <https://biblio.ugent.be/publication/8629961>
31. Singh S, Varanasi P, Singh P, Adams PD, Auer M, Simmons BA. Understanding the impact of ionic liquid pretreatment on cellulose and lignin via thermochemical analysis. *Biomass Bioenergy.* 2013;54(0):276-83. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.035>
32. Guda VK, Steele PH, Penmetsa VK, Li Q. Chapter 7 - Fast Pyrolysis of Biomass: Recent Advances in Fast Pyrolysis Technology. In: Pandey A, Bhaskar T, Stöcker M, Sukumaran RK, editors. *Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass.* Boston: Elsevier; 2015. p. 177-211. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00007-7>
33. Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. *Chemical Reviews.* 2007;107(6):2411-502. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/cr050989d>
34. Lian J, Chen S, Zhou S, Wang Z, O'Fallon J, Li C-Z, et al. Separation, hydrolysis and fermentation of pyrolytic sugars to produce ethanol and lipids. *Bioresour Technol.* 2010;101(24):9688-99. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.071>
35. Paine Iii JB, Pithawalla YB, Naworal JD. Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling: Part 4. The pyrolysis of d-glucose: The formation of furans. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2008;83(1):37-63. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.05.008>
36. Mettler MS, Vlachos DG, Dauenhauer PJ. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels. *Energy Environ Sci.* 2012;5(7):7797-809. Disponible en: <https://doi.org/10.1039/C2EE21679E>
37. Helle S, Bennett NM, Lau K, Matsui JH, Duff SJB. A kinetic model for production of glucose by hydrolysis of levoglucosan and cello-biosan from pyrolysis oil. *Carbohydr Res.* 2007;342(16):2365-70. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2007.07.016>
38. Vanwonterghem Y. Bio-oil production by biomass fast pyrolysis: Universiteit Gent; 2012.
39. Eom I-Y, Kim J-Y, Lee S-M, Cho T-S, Yeo H, Choi J-W. Comparison of pyrolytic products produced from inorganic-rich and demineralized rice straw (*Oryza sativa* L.) by fluidized bed pyrolyzer for future biorefinery approach. *Bioresour Technol.* 2013;128(0):664-72. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.082>
40. Oasmaa A, Elliott DC, Korhonen J. Acidity of Biomass Fast Pyrolysis Bio-oils. *Energy Fuels.* 2010;24(12):6548-54. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129613>
41. Garcia-Perez M, Chaala A, Roy C. Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2002;65(2):111-36. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00184-X](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00184-X)
42. Piloto-Rodríguez R, Goyos L, Sierens R, Verhelst R. Thermal behavior of *Jatropha curcas* oils and their derived fatty acid ethyl esters as potential feedstocks for energy production in Cuba. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry.* 2012;109(2):1005-12. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1827-8>
43. Selvarajoo A, Muhammad D, Arumugasamy SK. An experimental and modelling approach to produce biochar from banana peels through pyrolysis as potential renewable energy resources. *Modeling Earth Systems and Environment.* 2019;6:115-28. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s40808-019-00663-2>
44. Aydinli B. The prediction of potential energy and matter production from biomass pyrolysis with artificial neural network. *Energy Exploration and Exploitation.* 2017;35(6):698-712. Disponible en: <https://doi.org/10.1177/0144598717716282>
45. Xing J. Predictive single-step kinetic model of biomass devolatilization for CFD applications: A comparison study of empirical correlations (EC), artificial neural networks (ANN) and random forest (RF) *Renewable Energy.* 2019;136:104-14. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.088>
46. Madhu P, Matheswaran MM, Periyannayagi G. Optimization and characterization of bio-oil produced from cotton shell by flash pyrolysis using artificial neural network. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.* 2017;39(3):2173-80. Disponible en: <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1403508>
47. Zhong H. CFD-based reduced-order modeling of fluidized-bed biomass fast pyrolysis using artificial neural network *Renewable Energy.* 2020;152:613-26. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.01.057>
48. Tsekos C, Tandurella S, de Jong W. Estimation of lignocellulosic biomass pyrolysis product yields using artificial neural networks. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2021;157:105-80. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105180>
49. Ortiz-Alvarez M, Piloto-Rodríguez R, Pohl S. Predicting bio-oil yield obtained from lignocellulosic biomass pyrolysis using artificial neural networks. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.* Disponible en: <https://doi.org/10.1080/1556703620222044412.2022>

 Recibido: 12/08/2023

 Aprobado: 12/09/2023

Conflictos de interés

Los autores declaran que no existe ningún tipo de conflictos de interés en relación con la investigación presentada.

Contribuciones de los autores

Conceptualización: Ramón Piloto Rodríguez, Lizet Rodríguez Machín, Luís Ernesto Arteaga Pérez

Curación de datos: Ramón Piloto Rodríguez, Lizet Rodríguez Machín, Indira Tobío Pérez, Marianela Ortiz Álvarez

Análisis formal: Ramón Piloto Rodríguez, Lizet Rodríguez Machín, Luís Ernesto Arteaga Pérez, Jesús Suárez Hernández

Adquisición de fondos: Ramón Piloto Rodríguez, Lizet Rodríguez Machín, Luís Ernesto Arteaga Pérez, Jesús Suárez Hernández

Investigación: Ramón Piloto Rodríguez, Lizet Rodríguez Machín, Luís Ernesto Arteaga Pérez, Frederik Ronsse, Yannay Casas Ledón, Indira Tobío Pérez, Wolter Prins, Yosvany Díaz Domínguez, Jesús Suárez Hernández, Raúl Pérez Bermúdez, Marianela Ortiz Álvarez, Pedro Rodríguez Ramos

Metodología: Ramón Piloto Rodríguez, Lizet Rodríguez Machín, Frederik Ronsse, Yannay Casas Ledón, Wolter Prins

Administración del proyecto: Ramón Piloto Rodríguez, Lizet Rodríguez Machín, Luís Ernesto Arteaga Pérez, Jesús Suárez Hernández

Recursos: Ramón Piloto Rodríguez, Lizet Rodríguez Machín, Luís Ernesto Arteaga Pérez, Jesús Suárez Hernández

Supervisión: Ramón Piloto Rodríguez, Lizet Rodríguez Machín, Luís Ernesto Arteaga Pérez, Frederik Ronsse, Wolter Prins

Validación: Ramón Piloto Rodríguez, Lizet Rodríguez Machín, Luís Ernesto Arteaga Pérez, Indira Tobío Pérez, Marianela Ortiz Álvarez

Redacción-borrador original: Ramón Piloto Rodríguez, Lizet Rodríguez Machín

Redacción-revisión y edición: Ramón Piloto Rodríguez, Lizet Rodríguez Machín

Financiamientos

Proyecto "Evaluación de alternativas para el incremento del porcentaje de residuos agrícolas cañeros en mezcla con bagazo como combustible en bioeléctricas (RAC-Bag)" PN305LH002-29; Proyecto "Innovación en generación y uso de bioenergía por vía termoquímica y su integración a sistemas energéticos locales

(BioInt)". PN211LH005-008; Proyecto "Potentials of biogenic resources for a sustainable and environmentally friendly energy use in Cuba (Bio-ReSCu). Ministerio Federal de Economía y Energía de Alemania (BMBF).

Cómo citar este artículo

Piloto Rodríguez R, Rodríguez Machín L, Arteaga Pérez LE, Ronsse F, Casas Ledón Y, Tobío Pérez I. Procesos pirolíticos y catalíticos para la producción de bioenergía a partir de diferentes biomásas. An Acad Cienc Cuba [internet] 2023 [citado en día, mes y año];13(4):e1477. Disponible en: <http://www.revistaccuba.cu/index.php/revacc/article/view/1477>

El artículo se difunde en acceso abierto según los términos de una licencia Creative Commons de Atribución/Reconocimiento-NoComercial 4.0 Internacional (CC BY-NC-SA 4.0), que le atribuye la libertad de copiar, compartir, distribuir, exhibir o implementar sin permiso, salvo con las siguientes condiciones: reconocer a sus autores (atribución), indicar los cambios que haya realizado y no usar el material con fines comerciales (no comercial).

© Los autores, 2023.

