

III ENCUENTRO DE JÓVENES INVESTIGADORES EN SAN JUAN.

“OBTENCIÓN DE ENERGÍA A PARTIR DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES LIGNOCELULÓSICOS”

INTRODUCCIÓN.

En nuestro país, aproximadamente 140.000 toneladas de duraznos se procesan en las industrias de conservas y mermeladas, generando una importante cantidad de residuos de biomasa sólida, 37800tn / año. Estos residuos tienen cantidades significativas de materiales lignocelulósicos que por lo general son desechados en vertederos controlados. Una de las actividades económicas más importantes de la Región de Cuyo- Argentina, es la agro-industria, destacándose la industria de las frutas de temporada, como los duraznos. Este sector produce un impacto ambiental significativo en áreas geográficas específicas.

Por otro lado, con el agotamiento de los combustibles fósiles, así como, su precio y el aumento de los efectos ambientales indeseables ha llevado a que la utilización de la biomasa residual esté tomando mayor atención como un recurso potencial de energía renovable. Los procesos basados en la conversión termoquímica de la biomasa están planteados en la actualidad con mucha importancia, ya que muestran una mayor eficiencia energética. Entre los tratamientos térmicos más importantes se encuentran la combustión, la gasificación y la pirólisis.

FUNDAMENTACIÓN Y METODOLOGÍA.

Las características de la biomasa tales como humedad, cenizas, materia volátil, elementos inorgánicos, componentes estructurales, poder calorífico, tamaño de partícula y la densidad son de gran importancia en la comprensión de los cambios que se producen en la estructura química de los residuos de biomasa, ya que afectarán su rendimiento cuando se expongan a temperaturas elevadas durante su conversión termoquímica.

Los modelos matemáticos para predecir el rendimiento de los tratamiento térmicos requieren el conocimiento de la cinética de reacción, de la volatilización de la biomasa y de las reacciones posteriores, por lo cual se ha utilizado el análisis

termogravimétrico (TGA). Este análisis ha sido utilizado ampliamente para investigar el comportamiento de descomposición térmica de los diferentes tipos de biomasa, cuya interpretación de los datos experimentales puede proporcionar información sobre la composición de biomasa, orden de reacción, y las correspondientes constantes cinéticas. Por otro lado el diseño adecuado del reactor de tratamiento térmico requiere conocer la cinética de reacción durante el todo el proceso térmico, por lo cual se debe determinar la energía de activación y la velocidad de descomposición térmica de la biomasa.

Caracterización de los residuos agroindustriales.

Se utilizó como materia prima carozos de duraznos provenientes de las industrias conserveras y fábricas de mermeladas ubicadas en la provincia de San Juan.

Los carozos fueron previamente molidos y tamizados a un tamaño de 0,10 a 0,21mm. Tamaño requerido para realizar los ensayos termogravimétricos. Se utilizó ASAE - S319.3 para determinar la distribución del tamaño de partículas. La pérdida de peso a 105 ° C, la cantidad de cenizas y el contenido de materia orgánica se llevaron a cabo de acuerdo con las normas ASTM. Los resultados se muestran en la Tabla 1 (ASTM D3173-87, ASTM D3172-89 (02)). Además se realizó el análisis final de las muestras utilizando un analizador elemental modelo EuroEA3000. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

El contenido de humedad es importante ya que un alto valor de este parámetro aumenta los requerimientos de energía necesarios para llevar a cabo la gasificación pero por otro lado mejora la calidad del gas de síntesis ya que aumenta los contenidos de anhídrido carbónico, metano e hidrógeno.

Se utilizó la correlación propuesta por Channiwala y Parikh con el fin de calcular el alto valor calefacción:

$$\text{HHV} \left[\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right] = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0151N - 0.0211A \quad (1)$$

Donde: C, H, S, O, N y A son el contenido de carbono, hidrógeno, azufre, oxígeno, nitrógeno y cenizas en los carozos de duraznos, respectivamente.

La concentración de 28 elementos en las muestras de los carozos de duraznos se determinó utilizando un espectrómetro de masas de plasma Shimadzu ICPE 9000 cuyos resultados experimentales se muestran en la Tabla II.

Termogravimetría Experimental.

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Entre sus diversas aplicaciones se pueden mencionar: estudios de descomposición y estabilidad térmica, estudios composicionales, determinación de purezas, determinación de contenido en humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo; estudios de gasificación de muestras carbonosas y los estudios cinéticos.

Se realizaron experimentos no isotérmicos de TGA utilizando TGA-50 Shimadzu microbalanza, bajo atmósfera de aire y nitrógeno, que fluye a 100 mL/min. La velocidad de calentamiento utilizada fue de 5 ° C / min y el intervalo de temperatura abarcó de 25-900°C. Aproximadamente 10 mg de carozos de durazno secos se colocaron en el equipo. El tamaño de partículas seleccionado evita fenómenos de difusión, que afectan a las reacciones cuando el tamaño de partícula es mayor que 2 mm. Los datos fueron recolectados por un sistema de registro, que proporciona listas de pesos y de temperatura en función del tiempo. Las fig. 1 y 2 muestran las curvas de termogravimetría TGA y las curvas DTG en atmósferas de aire y nitrógeno, respectivamente.

DESARROLLO.

Procedimiento para determinar los parámetros de cinética de la reacción.

Los parámetros de la cinética de reacción se determinaron utilizando el procedimiento aplicado por Karaosmanoğlu et al.(2001)

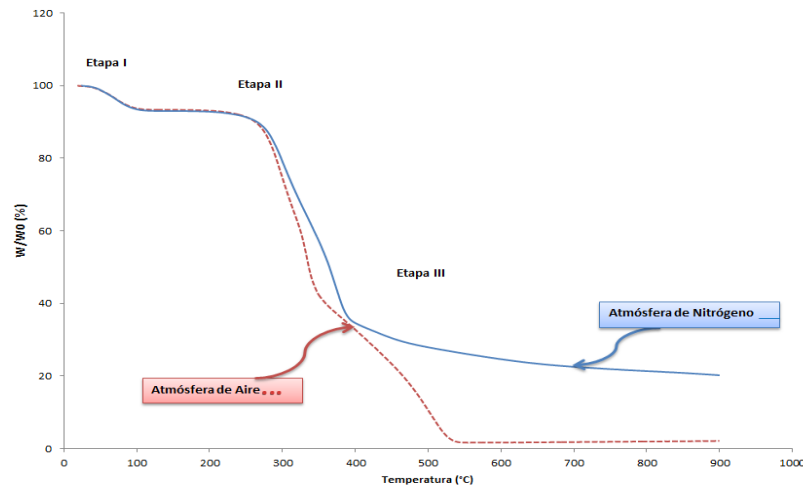


Fig.1. Variación del peso frente a la temperatura (° C) para una velocidad de calentamiento de 5 ° C / min en atmósfera oxidativa e inerte.

La cinética global de las reacciones se puede modelar como:

$$\frac{dx}{dt} = -kx^n \quad (2)$$

Donde x es la masa de la muestra, k la constante de reacción y n el orden de la reacción.

Aplicando la ecuación de Arrheniu (3) en combinación con la ecuación (1), se puede obtener la ecuación (4)

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (3)$$

$$\ln \left[\frac{-1}{w_0 - w_f} \frac{dx}{dt} \right] = \ln(A) - \left(\frac{Ea}{RT} \right) + n \ln \left(\frac{w_i - w_f}{w_0 - w_f} \right) \quad (4)$$

Nomenclatura: W0: es el peso inicial al comienzo de la etapa. [mg], Wf: es el peso final de la etapa. [mg], Wi: es el peso en cualquier momento de la etapa [mg], dw / dt: la razón entre el cambio del peso con el cambio del tiempo [mg/s], A: el factor pre-exponencial [s⁻¹], R: la constante universal de los gases. n: orden de reacción y Ea: energía de activación.

La ecuación (4) se puede expresar linealmente de la siguiente manera:

$$Y = B + Cx + Dz \quad (5)$$

Donde:

$$Y = \ln \left[\frac{-1}{w_0 - w_f} \frac{dx}{dt} \right], x = \frac{1}{T}, z = \ln \left(\frac{w_i - w_f}{w_0 - w_f} \right), B = \ln(A), C = \left(\frac{-Ea}{R} \right), D = n \quad (6)$$

Las constantes B, C, D se obtuvieron realizando para cada etapa una regresión lineal múltiple con los datos de la TGA, utilizando Microsoft Excel.

La forma integral de la ecuación (2) se utilizó para determinar los valores previstos del peso residual utilizando las constantes estimadas. Los valores predichos se compararon luego con las pérdidas de peso residuales obtenidas experimentalmente.

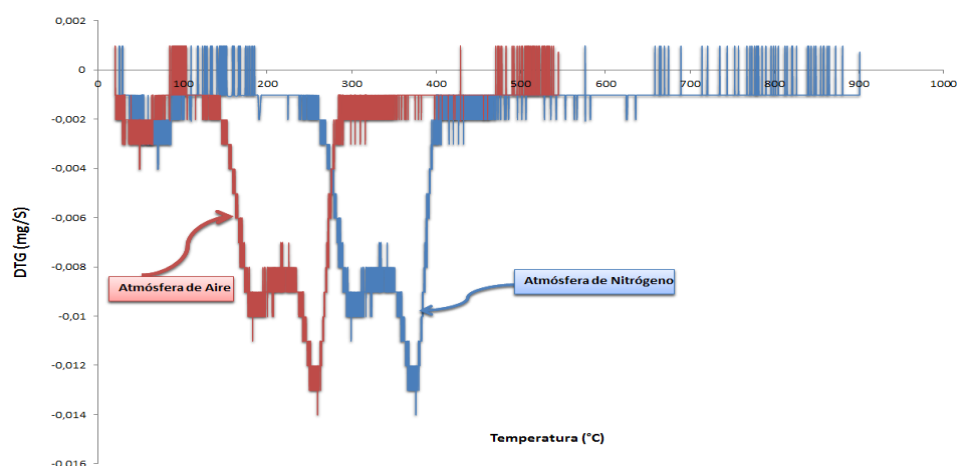


Fig.2. dW / dt vs Temperatura ($^{\circ}C$) para una velocidad de calentamiento igual a $5^{\circ}C / min$ en atmósfera inerte y oxidativa.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Caracterización.

Tabla I. Resultados del análisis aproximado y final de los carozos de duraznos.

C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Ash (%)	Materia Orgánica (%)	Pérdida de peso a $105^{\circ}C$ (%)	HHV (MJ/kg)
53	5,90	0,32	0,05	39,14	0,73	99,27	35,57	21,39

Tabla II. Contenido de metales en los duraznos (dry basis)

Cu ($\mu g/g$)	Al ($\mu g/g$)	Si ($\mu g/g$)	Na ($\mu g/g$)	K ($\mu g/g$)	Ca ($\mu g/g$)	Mg ($\mu g/g$)	Zn ($\mu g/g$)	P ($\mu g/g$)	Ba ($\mu g/g$)	As ($\mu g/g$)	Co ($\mu g/g$)	In ($\mu g/g$)	Li ($\mu g/g$)	Tl ($\mu g/g$)	Sr ($\mu g/g$)
15,32	27,19	1,66	103,1	118,5	53,4	26,85	22,42	15,03	12,71	3,472	3,616	7,77	5,73	11,14	0,49

En el caso de un reactor de lecho fluidizado, la biomasa con alto contenido de humedad causa problemas de alimentación y de fluidización. Además, el alto contenido de agua aumenta los requerimientos de energía para llevar a cabo el

tratamiento térmico, se eleva el tiempo de residencia para el secado y reduce la temperatura, dando como resultado una conversión incompleta de los hidrocarburos y disminuyendo la eficiencia del proceso. En cuanto al contenido de cenizas (0,73% en base seca), un bajo porcentaje indica que se reducirá al mínimo la producción de ceniza de fondo y volantes, lo cual afecta positivamente el valor alto de calentamiento (HHV). El alto contenido de materia orgánica (99,27% en base seca) hace que los carozos sean muy adecuados para el tratamiento térmico.

El análisis final mostró que el contenido de oxígeno, carbono, hidrógeno, nitrógeno, y de azufre fue de 39,14%, 53%, 5,90%, 0,32% y 0,05%, respectivamente. Una mayor concentración de oxígeno tiene un impacto negativo sobre el HHV porque (enlaces carbono-oxígeno) tiende a disminuir el valor calorífico los carozos de durazno. El contenido de azufre y de nitrógeno son más bajos que lo reportado en la literatura para diferentes tipos de biomasa y carbón. El último análisis indica que carozos son respetuosos del medio ambiente, con sólo un pequeño contenido de trazas de nitrógeno y azufre. La fórmula molecular típica de los carozos de duraznos, basado en un solo átomo de carbono, es $\text{CH}_{1.33}\text{O}_{0.55}$.

La relación H/ C y O / C fue de 0,11 y 0,73, respectivamente y los carozos tiene un HHV de 21.39MJ / kg, valor similar a los valores reportados para la madera.

De los 28 elementos traza analizados el Fe, Cr, Pb, Sn, Mo, Ni, Ag, Ti, V, Mn, Cd y B no están presentes en la composición de los mismos. Teniendo en cuenta la partición de metales pesados durante el tratamiento térmico en el reactor de lecho fluidizado, las condiciones de turbulencia durante su funcionamiento causan una producción significativa de cenizas volantes con altas concentraciones de estos elementos. La partición de metales pesados durante los tratamientos térmicos en lecho fluidizado se rige por la dinámica de fluidos, la cinética de difusión de metales pesados en las partículas de ceniza y cinética de la reacción entre los metales pesados y los componentes en cenizas.

La composición química de la matriz mineral tiene una gran influencia en la cinética de la vaporización de metales pesados; que determina la resistencia de la unión entre la matriz mineral y estos elementos, así como el tiempo necesario para la difusión de la partícula. Por lo tanto, las especies básicas en la matriz (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO) pueden reaccionar con estos metales encapsulación de los mismos en el centro de las

partículas y un alto contenido de agua de desperdicio de alimento promueve la retención de metales pesados.

Mayer et al. analizaron la pirólisis de la madera y de metal-ceniza-enriquecidas y las propiedades de combustión del carbón adquirido, y concluyó que a) la celulosa se puede unir más metales que la lignina; b) La capacidad de unión del metal con la madera son más fuertes en el caso de metales pesados como el Pb y Cd que para alcalinos y metales alcalinos; c) La presencia de iones Ca, Fe, Pb y Zn cambia ligeramente la principal temperatura máxima de degradación de la celulosa, mientras que los iones Na, Mg y Cd no parecen afectar a la tasa de pérdida de masa durante la pirólisis; d) la formación de carbón es influenciada principalmente por la cantidad y no la calidad de los iones metálicos añadidos; e) Compuestos inorgánicos afectan a la primera etapa de combustión, pero aumentan ligeramente la tasa de pérdida de peso durante el segundo paso de la combustión, y f) Los metales actúan como promotores de carbón durante la combustión, por la disminución de la temperatura de agotamiento y aumentan el rendimiento de encendido del carbón.

Por otro lado, algunos metales como el Ca inhiben la aglomeración del material del lecho, el mantenimiento de la calidad de fluidización y la arena se mezcla con la biomasa a gasificar. Entonces, Ca mejora la fluidización y retrasar la liberación metales pesados.

El alto contenido de potasio afecta negativamente el comportamiento de fusión de la ceniza por la disminución de su punto de fusión, causando la aglomeración, formación de depósito duro a altas temperaturas. Por otra parte, los metales alcalinos, tales como potasio, reaccionan fácilmente con arena de sílice, que es un material de lecho común y también se utiliza como el material del lecho en este proceso de gasificación, por romper el enlace Si-O-Si y la formación de silicatos.

Si el tratamiento térmico se lleva a cabo en el reactor de lecho fluidizado, es importante tener en cuenta la tendencia de la biomasa a separarse de la cama debido a su baja densidad, así como la tendencia de elutriación de partículas pequeñas.

Característica de conversión térmica y comportamiento cinético.

Atmósfera inerte.

Las Fig. 1 y 2 muestran las curvas de TGA y DTG obtenidos durante los experimentos termogravimétricos bajo flujos de aire y nitrógeno, respectivamente. De acuerdo con estas cifras, la descomposición durante la pirólisis (atmósfera inerte) sigue la forma habitual para materiales lignocelulósicos. En este sentido se acepta que el pico principal, que resulta de la degradación de la celulosa, se acompaña de un hombro a baja temperatura, que está relacionado con la degradación de la hemicelulosa, y una cola a alta temperatura asociada a la volatilización de la lignina, es este caso, entre 402 a 464°C, la lignina comienza a descomponerse a 270 °C. Por lo que el modelo estándar de la pirólisis, se puede aplicar a los carozos de durazno. La curva de pirólisis se divide en tres etapas visibles de pérdida de peso. La primera etapa va desde 25 a 125 ° C corresponde a la pérdida de agua y la desvolatilización de moléculas livianas. El gráfico de la derivada (DTG) tuvo un pico separado para esta zona de la pérdida de peso. Después de la primera etapa, hubo una pérdida de peso en el rango de temperatura de 184.5-409.1°C. En esta región, llamada pirólisis activa, la hemicelulosa y la celulosa se descomponen, mientras que la lignina se descompone difícilmente. Durante la etapa de pirólisis activa, la velocidad de descomposición alcanzó dos máximos, en 298 °C y al 375 °C. El proceso de descomposición depende de la composición y concentración de los componentes principales. Durante esta etapa se desprenden gases y se liberan, lo que lleva a la formación de char.

La última etapa, denominada pirólisis pasiva, la pérdida de peso se produce entre 409,1 y 900 °C. Durante esta etapa, la lignina sigue su descomposición sin picos característicos. El rango de descomposición de lignina es amplio, de 160 a 900 °C. Su descomposición pasa a través de todo el rango de temperaturas con una tasa muy baja. La tabla III y la Fig. 3 muestran los rangos de temperatura de cada etapa y la pérdida de peso que se encuentra en las curvas de TGA y DTG.

Tabla III. Rangos de Temperatura y pérdida de peso de las curvas de TGA y DTG

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Rango de temperatura	25-125 °C	184.5-409.1 °C	409.1-900 °C
Pérdida de peso	1.2 %	59.19 %	3.52

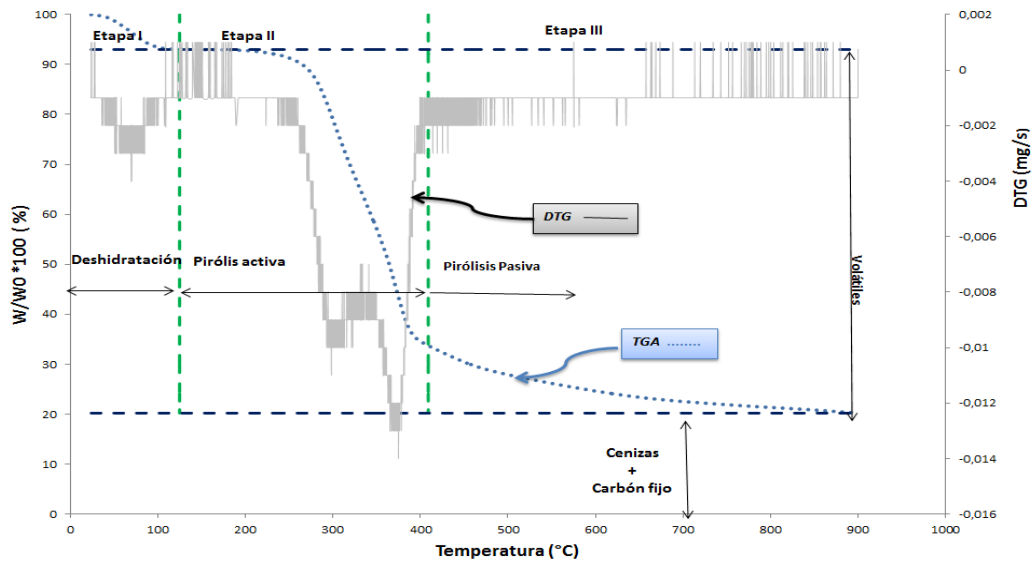


Fig.3. Curvas de TGA y DTG en atmósfera inerte.

Ambiente oxidativo.

Bajo una atmósfera oxidativa, las diferentes etapas de descomposición se han producido a temperaturas más bajas que la descomposición bajo atmósfera inerte. La primera etapa de pérdida de peso que van desde 24 a 120 °C (Tabla 4) corresponde a la humedad y pérdida de volátiles, similar a los experimentos de pirólisis. Durante la segunda etapa, que va desde 205 hasta 360 °C, la pirólisis y la oxidación heterogénea se producen, y los compuestos volátiles se liberan. Como se muestra en las Fig. 1 y 2, la biomasa piroliza en un amplio rango de temperaturas, donde la descomposición de los tres componentes de la biomasa se superpone. La mayor pérdida de peso se produce en esta etapa, el 60%, y es más alta que la pérdida de peso bajo atmósfera inerte. La hemicelulosa es el componente con la estabilidad térmica más baja, y ambos picos aparecen en las temperaturas más bajas. En esta etapa, la velocidad de descomposición alcanzó dos máximos, a 293 °C y a 332 °C. Por último, la tercera etapa comienza a 403 °C y termina a 540,1 °C. La combustión Char se observó durante esta etapa, que muestra un pico ancho y bajo. La lignina se volatiliza en un amplio rango de temperaturas, dando como resultado un alto rendimiento de carbón, que se quema a temperatura más alta. En esta etapa, la velocidad de descomposición alcanzó un máximo alrededor de 494 °C. La Tabla y la Fig. 4 muestran los rangos de temperatura y pérdida de peso. Durante la última etapa, llamada de combustión residual, la velocidad de descomposición es muy baja y la pérdida de peso es casi indetectable.

Tabla IV. Rangos de Temperatura y pérdida de peso de las curvas de TGA y DTG

	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3
Rango de Temperatura	24.2-120 °C	205-360.1 °C	403-540.1 °C
Pérdida de peso	6.51 %	53.17 %	30.35 %

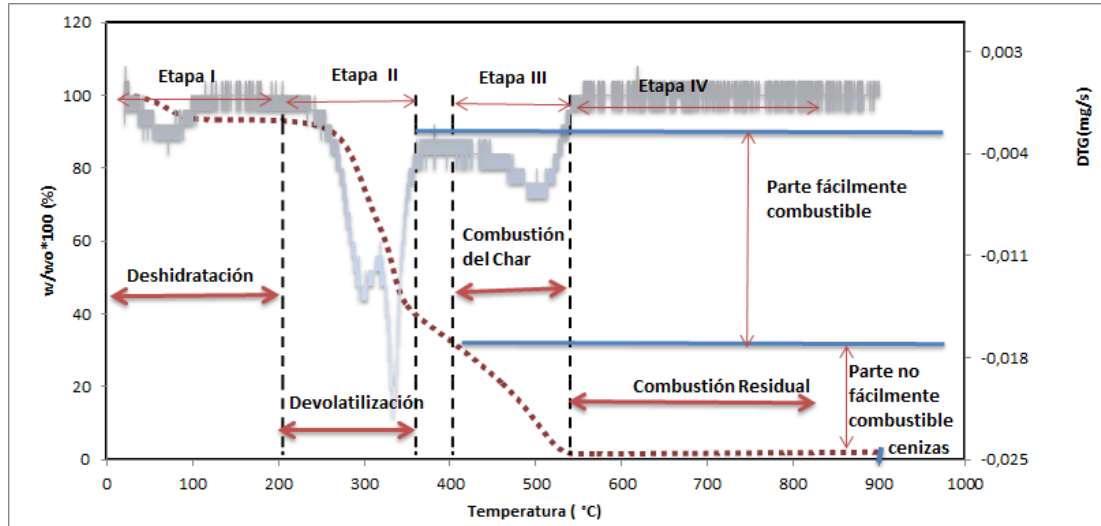


Fig.4. Curvas de TGA y DTG en atmósfera oxidante.

Parámetros de la cinética de reacción

Los parámetros de la cinética de reacción obtenidos bajo atmósfera inerte para la etapa de pirólisis activa: energía de activación, orden de reacción y el factor pre-exponencial fueron 60.33kJ / mol, 0,64 y 325,58 s⁻¹, respectivamente. El valor r² fue de 0,84. La figura 5 muestra la comparación entre los datos experimentales y los resultados del modelo. Las energías de activación y órdenes de reacción de la etapa de pirólisis activa en atmósfera de aire están de acuerdo con datos de la literatura para otras biomásas.

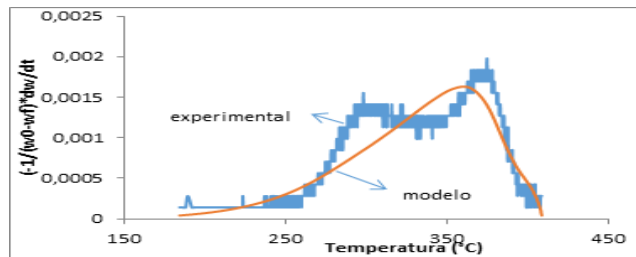


Fig.5. Comparación entre los resultados de datos y modelo experimental para la etapa de pirólisis activo bajo atmósfera inerte.

Bajo atmósfera oxidativa, para la etapa de desvolatilización, la energía de activación, orden de reacción y el factor pre-exponencial fueron 97,44 kJ / mol, 0,94 y

1653301.4 s⁻¹, respectivamente. El valor r² era igual a 0,94. Comparados con los valores obtenidos para la pirólisis activa bajo atmósfera inerte son más pequeños, lo que indica una velocidad de reacción menor, en comparación con la etapa de volatilización bajo atmósfera oxidativa. La energía de activación obtenida de la etapa de devolatilización bajo atmósfera de aire resultó similar a los valores de bibliografía para otras biomásas, como tallo del algodón (Ea = 113 kJ / mol) y bagazo de caña (Ea = 116 kJ / mol) en una atmósfera oxidante. El orden de reacción obtenido era más grande que los valores encontrados en la literatura. La figura 6 muestra la comparación entre los datos experimentales y los resultados del modelo.

Para la etapa de combustión de char, la energía de activación obtenida, orden de reacción y el factor pre-exponencial fueron 59,54 kJ/mol, 0,44 y 28,86 s⁻¹, respectivamente, con valor igual a 0,86 r². La figura 7 muestra la comparación entre los datos experimentales y los resultados del modelo.

Durante este paso, la tasa de pérdida de peso fue inferior a la tasa de la etapa de devolatilización. La energía de activación de la etapa de combustión carbón y orden de reacción fueron menores a los de bibliografía para otras biomásas. Los resultados pueden ser atribuidos a una cantidad de oxígeno menor en los experimentos llevados a cabo en este trabajo. La Fig.7 muestra la comparación entre los datos experimentales y los resultados del modelo.

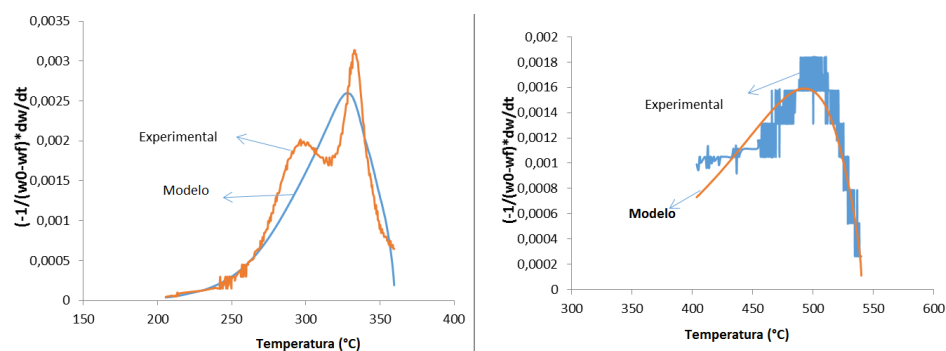


Fig.6 y Fig 7. Comparación entre los resultados de los datos y de modelos experimentales para la etapa de gasificación y combustión del char, respectivamente en atmósfera oxidante.

CONSIDERACIONES FINALES.

Los carozos de duraznos estudiados tienen mayor contenido de agua del 20%, lo que sugiere que estos residuos se deben secar antes del tratamiento térmico. El contenido de cenizas es bajo por lo que este aspecto tendrá un impacto significativo en la

cantidad que resulte de cenizas volantes y de fondo del proceso de tratamiento térmico.

Los metales pesados permanecen en la fracción de char/cenizas de los diferentes productos de la pirólisis, durante el tratamiento térmico bajo atmosfera inerte. La presencia de diferentes metales afecta la pérdida de peso durante los experimentos de TGA en atmósfera oxidante.

BIBLIOGRAFÍA.

- Channiwala, S.A. Parikh P.P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. *Fuel*, 81(8),2002: 1051-1063.
- Karaosmanoglu, F., Cift, B.D., Ergudenler, A.I. Determination of reaction kinetics of straw and stalk of rapeseed using thermogravimetric analysis. *Energy Sources* 23, 2001: 767–774.
- Mayer Z, Apfelbacher A, Hornung A. A comparative study on the pyrolysis of metal- and ash-enriched wood and the combustion properties of the gained char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 96. 2012: 196–202.
- Munir S., Daood S.S., Nimmo W., Cunliffe A.M., Gibbs B.M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology*, Vol. 100, I.3, 2009: 1413–1418.
- Omar, R., Idris, A., Yunus, R., Khalid, K. and Aida Isma, M.I. Characterization of empty fruit bunch for microwave assisted pyrolysis. *Fuel* 90,2011:1536-1544.
- Quan C., Li A., Gao N. Thermogravimetric analysis and kinetic study on large particles of printed circuit board wastes. *Waste Management*, 29, I. 8, 2009: 2353–2360.
- Rodriguez R, Gauthier D, Udaquiola S, Mazza G., Martinez O. Flamant G. Kinetic Study and Characterization of Sewage Sludge for its Incineration. *Journal of Environmental Engineering and Science*.7, 2008: 247-257.
- Shen, D.K., Gu, S., Bridgwater, A.V., 2009. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87, I. 2, 2010: 199–206.