

Caracterización termogravimétrica de carbonizados de residuos provenientes de la uva Isabella (*Vitis labrusca*)

Thermogravimetric characterization of chars of waste from Isabella grape (*Vitis labrusca*)

Ángela Viviana Ruales Salcedo*

Andrés Felipe Rojas González**

Universidad Nacional de Colombia (Manizales)

Juan Manuel Barraza Burgos***

Universidad del Valle (Colombia)

* Magister en Ingeniería Química obtenido en la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Estudiante de Doctorado en Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Ingeniería Química. avruales@unal.edu.co

** Ph.D. Ingeniería Química en la Universidad del Valle, Profesor Asociado, Departamento de Ingeniería Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. anfrojaso@unal.edu.co

*** Ph.D. Universidad de Nottingham - Inglaterra, Profesor Titular, Universidad del Valle. juan.barraza@correounivalle.edu.co

Resumen

En este artículo se presenta el análisis termogravimétrico de los carbonizados de los residuos del cultivo (sarmientos) y del procesamiento de la uva (escobajos, hollejos y semillas). Los carbonizados se obtuvieron en un sistema de desvolatilización a 600 y 800 °C, en atmósfera de nitrógeno con un 2,00 % en volumen de oxígeno. Los carbonizados se caracterizaron por medio de análisis próximo y último, y por termogravimetría dinámica en atmósfera oxidante. Del análisis próximo se determinó el índice de reactividad (MV/CF), con el análisis último se establecieron las relaciones atómicas H/C y O/C, y por medio del análisis termogravimétrico se obtuvieron los perfiles de combustión de los residuos de la uva (curvas TG-DTG). Se encontró que el proceso de desvolatilización incrementa el valor energético de los residuos sin carbonizar. Además, el índice de reactividad (MV/CF) y las relaciones atómicas H/C y O/C, disminuyeron con el aumento de la temperatura de desvolatilización. También se encontró que los perfiles de combustión de todos los residuos presentan tres picos de degradación, constituidos por una zona de secado y dos zonas de reacción, de las cuales una es de liberación y combustión de volátiles y la otra de combustión del carbono fijo.

Palabras clave: carbonizados, combustión, desvolatilización, residuos de uva, termogravimetría.

Abstract

This article describes the thermogravimetric analysis of carbonized crop residues (branches) and processing of grapes (stalks, skins and seeds). Chars were obtained in a devolatilization system to 600 and 800 °C, under nitrogen atmosphere with 2.00 % oxygen in volume. Chars were characterized by proximate and ultimate analysis, and through the dynamic thermogravimetry in an oxidizing atmosphere. From proximate analysis it was determined the reactivity index (MV/CF), with ultimate analysis was obtained the atomic ratios H/C and O/C, and by means of thermogravimetric analysis the profiles combustion of grape waste was obtained (curves TG-DTG). It was found that the devolatilization process increases the energy value of the waste without devolatilization. Moreover, the reactivity index (MV/CF) and the atomic ratios H/C and O/C, decrease with increasing devolatilization temperature. It was also found that the profiles combustion of all waste have three peaks degradation, consisting of a drying zone and two reaction zones, one of which is release and volatile matter combustion and the other zone is fixed carbon combustion.

Keywords: chars, combustion, devolatilization, grape wastes, thermogravimetry.

Fecha de recepción: 20 de septiembre de 2017
Fecha de aceptación: 15 de marzo de 2018

I. INTRODUCCIÓN

El uso de la biomasa como fuente de energía y sustituto total o parcial de los combustibles fósiles proporciona un gran número de ventajas. Entre ellas la biomasa ofrece: 1. Cero emisiones netas de CO₂; 2. Mejoras tecnológicas que ayudan en el desarrollo de las zonas rurales; y 3. Mayor independencia económica de países que invierten en la biomasa como otra fuente de energía renovable [1]. Además de las anteriores ventajas, la biomasa también se puede emplear en forma directa como fuente de energía mediante combustión, o por medio de procesos de gasificación y pirólisis, de manera que ayudan a transformar la biomasa como combustible sólido en combustibles de mayor poder energético en estado sólido (carbonizados), líquido o gaseoso [2]. La biomasa en su forma original tiene bajo valor económico, debido a que presenta alto contenido de humedad, irregularidad en la forma y tamaño, así como baja densidad aparente, lo cual conlleva a que presente bajo poder calorífico. Con el fin de incrementar su valor energético, la biomasa se puede someter a procesos que mejoren sus características fisicoquímicas, a través de los cuales se reduce la humedad, se retiran componentes volátiles y se aumenta la densidad. Algunos de los procesos que se utilizan con esta finalidad son la producción de combustibles densificados (como, por ejemplo, pellets y briquetas), y la obtención de carbonizados por medio de procesos de pirólisis [3]. En el proceso del cultivo y producción de uva se generan sarmientos (Sr) como residuos, mientras que en la etapa de transformación se obtienen residuos como escobajos (Es), hollejos (Ho) y semillas (Sm) [4]. Con este tipo de residuos de la uva se han realizado estudios de emisiones gaseosas y determinación de parámetros cinéticos de la combustión directa [1], producción de biogás de los hollejos [5] y obtención de carbonizados por pirólisis de semillas de uva [6] y del bagazo de uva (residuo sólido de la extracción del zumo de uva, constituido por hollejos, semillas y pulpa de uva) [7]. Sin embargo, se ha encontrado poca información de trabajos en los que se estudien las características de combustión de los carbonizados individuales de los principales residuos que se obtienen del proceso de producción (Es, Ho y Sm) y transformación de la uva (Sr) [8], [9].

El objetivo de este trabajo fue establecer las características de combustión por termogravimetría dinámica de los carbonizados de los residuos de uva (Sr, Es, Ho y Sm), obtenidos por medio del proceso de desvolatilización con temperaturas de 600 °C y 800 °C, en atmósfera de nitrógeno. Además de los

perfiles de combustión de los carbonizados, se establece el índice de reactividad a través de la relación MV/CF y las relaciones atómicas H/C y O/C.

II. METODOLOGÍA

A. Obtención y adecuación de los residuos

Este trabajo se llevó a cabo con los residuos del cultivo y el procesamiento de la uva. Los residuos del cultivo de la uva (sarmientos-Sr) se obtuvieron de las labores de poda de un cultivo de la vid, localizado en el municipio de Guacarí, Valle del Cauca, Colombia. La poda se realizó a tres plantas elegidas al azar de la misma edad (13 años) y ciclo vegetativo. Los residuos del procesamiento de la uva (escobajos-Es, hollejos-Ho y semillas-Sm) los suministró una pequeña empresa productora de pulpa de uva, localizada en el municipio de Buga, en el centro del Valle del Cauca, Colombia. Las plantas de 13 años se seleccionaron porque se encuentran en el inicio de su periodo productivo estable, el cual comienza alrededor de los 10 años y puede durar hasta 30 años [10], mientras que los residuos de la producción de zumo de uvas provienen de alguna vid de la misma vinícola del Valle del Cauca, la cual se debe encontrar en la misma etapa de productividad de las plantas, por lo cual no se esperan diferencias significativas entre los residuos debido a que se toman de diferentes plantaciones.

El tiempo transcurrido entre la generación de los residuos y su almacenamiento (a -20 °C) fue inferior a ocho horas, con la finalidad de minimizar los cambios bioquímicos que se pueden presentar. Debido a que las Sm y los Ho se encontraban mezclados en el momento de la recolección, estos se separaron manualmente, al igual que los Sr y los Es. Posterior a la separación, los residuos se secaron en un horno a 45 °C hasta alcanzar peso constante. El secado se realizó a esta temperatura con el fin de evitar la eliminación de compuestos volátiles y degradación de proteínas y vitaminas. Después del secado, las muestras se molieron en un molino de impacto (Retsch SR200), y se redujo el tamaño de partícula a valores por debajo de 1 mm. Finalmente, las muestras se almacenaron en bolsas de polietileno con cierre hermético a temperatura ambiente. Para la caracterización de los residuos y la obtención de los carbonizados, las muestras almacenadas de tamaño inferiores a 1 mm se molieron y cribaron en tamices ASTM, con el propósito de alcanzar un tamaño de partícula pasante malla 60, tamaño establecido por las normas ASTM para análisis de muestras sólidas.

B. Caracterización de los residuos de uva

Cada uno de los residuos se caracterizó por análisis próximo, último y poder calorífico. A través del análisis próximo se determinó el porcentaje de humedad, la materia volátil, las cenizas y el carbono fijo, según la norma ASTM D7582-12. Los análisis se realizaron utilizando aproximadamente 1,0 g de muestra en un analizador termogravimétrico marca Leco, TGA-601. El análisis último se llevó a cabo en un analizador Leco CHN-628 que permite determinar el contenido de carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) según la norma ASTM D5373-14. El contenido de azufre (S) se determinó con base en la norma ASTM D4239-14 (Leco S-632). En estos dos equipos se empleó un mismo tamaño de muestra de 0,10 g. Los análisis del poder calorífico se realizaron con 1,0 g de muestra en una bomba calorimétrica marca Leco AC-350 (ASTM 5865-13). Estos análisis se realizaron por triplicado.

C. Obtención de los carbonizados

Para la obtención de los carbonizados, cada uno de los residuos —previamente secados a 60 °C— se sometió a un proceso de desvolatilización. Este proceso se llevó a cabo en un sistema de desvolatilización que consta de un reactor tubular de arrastre, un horno tubular, un controlador de temperatura y un suministro de gases, tal como se muestra en la Figura 1.

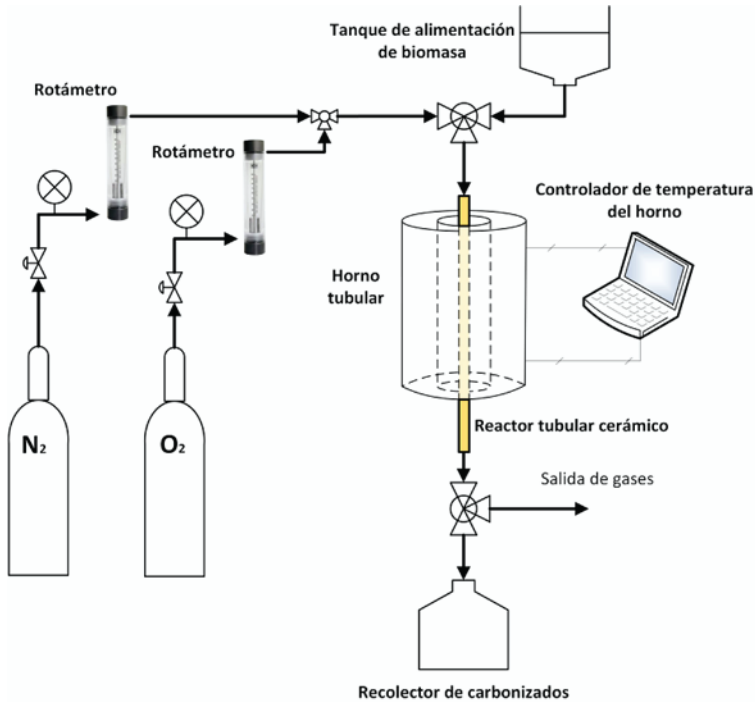


Figura 1. Esquema del sistema de desvolatilización

Durante el proceso, los residuos fueron arrastrados a lo largo del reactor tubular con el empleo de una mezcla gaseosa de nitrógeno y oxígeno (Nitrógeno: 3546,70 cm³/min; y oxígeno: 72,40 cm³/min), con una concentración en volumen de 2,00 % de oxígeno. Esta mezcla sólido/gas se calentó en el horno tubular. El oxígeno se utilizó para facilitar la oxidación de material condensable y evitar la condensación de materia volátil y alquitrans liberados durante el calentamiento sobre las partículas de carbonizado [11]. En la parte inferior del reactor se recogieron los carbonizados en un recipiente de vidrio refrigerado con el fin de reducir la temperatura de los carbonizados y evitar que se quemara al contacto con el aire del ambiente, mientras que los gases generados se direccionaron a una cabina de extracción. Este proceso de desvolatilización se realizó a 600 y 800 °C.

D. Caracterización de los carbonizados

Los carbonizados, al igual que los residuos, se caracterizaron por análisis próximo (humedad-HM, materia volátil-MV, carbono fijo-CF y ceniza-CZ) a través de la norma ASTM D7582-12, poder calorífico (HHV), análisis elemental (Carbono-C, Hidrógeno-H, Nitrógeno-N, Azufre-S y Oxígeno-O) según la norma ASTM D5373-14 y el análisis termogravimétrico. Estos análisis se realizaron por triplicado. Por medio del análisis próximo se estableció el índice de reactividad o índice de combustibilidad, dado por la relación MV/CF, el cual establece que, al comparar dos muestras, la más reactiva en el proceso de pirólisis es aquella que presente el mayor valor de este índice [3], [12]. Por medio del análisis elemental se obtuvieron las relaciones atómicas H/C y O/C, mientras que por medio del análisis termogravimétrico se encontraron los perfiles de quemado de los materiales.

E. Análisis termogravimétrico

Mediante este análisis, los residuos junto con sus respectivos carbonizados se sometieron a un proceso de combustión en el analizador termogravimétrico en atmósfera de aire, y se evaluó la pérdida de peso con el tiempo y con la temperatura por medio de la termogravimetría dinámica [13], a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min y con un flujo de aire de 100 ml/min. Para esta prueba se emplearon entre 8,00 a 10,00 mg de muestra, la cual se introdujo a un analizador termogravimétrico marca TA, SDT Q600. A partir de los termogramas, se establecieron tres zonas, una de evaporación del agua y dos zonas de reacción.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización de los residuos de uva y sus carbonizados

Los resultados del análisis próximo, del último y del poder calorífico de los residuos de uva se presentan en la Tabla 1. Los valores del análisis próximo muestran que el mayor porcentaje de HM (67,70 %) y MV (84,14 %) corresponde a los Ho, mientras que el CF (19,80 %) y las CZ (6,33 %) se encuentran en mayor proporción en los Es. En cuanto a los otros residuos, se observó que los Sr y Sm presentan los segundos valores mayores en concentración de MV (82,90 %) y CF (18,93 %), respectivamente.

Los resultados del análisis próximo de residuos de uva difieren con los reportados por otros autores [8], [14]-[16], dado que los valores de HM, CZ y CF de los residuos estudiados son menores a los de la literatura, y los porcentajes de MV hallados son mayores. Estas diferencias influyen en el comportamiento de los residuos en procesos termoquímicos, dado que los residuos de este estudio tienen un mayor índice de reactividad debido a su alto contenido de materia volátil, respecto a los residuos de uva reportados en la literatura [8], [14]-[16]. En cuanto a los resultados del análisis último (reportados en la Tabla 1), las Sm tienen el mayor porcentaje de C, N y S. Los Sr y Es presentan los mayores porcentajes de O, mientras que Ho y Sm tienen los valores más altos de H. El mayor contenido de C en las semillas de uva indicaron un mayor poder calórico con relación a los otros residuos; sin embargo, las Sm generan más compuestos contaminantes respecto a los otros residuos – de tipo NOx y SOx en procesos de combustión – debido al mayor contenido de N y S.

Tabla 1. Análisis próximo, último y relaciones atómicas de los residuos de uva

	Residuo			
	Sr	Es	Ho	Sm
Análisis próximo, %				
HM	26,10±1,12	59,20±1,24	67,70±2,19	30,60±1,14
MVa	82,90±2,35	73,88±1,28	84,14±2,52	77,83±1,95
CZa	3,42±0,07	6,33±0,12	3,23±0,11	3,25±0,19
CFa	13,69±0,23	19,80±0,15	12,64±0,15	18,93±0,16
MV/CF	6,06±0,34	3,73±0,27	6,66±0,17	4,11±0,11
HHVa (MJ/kg)	18,57±0,42	17,39±0,35	20,59±0,64	21,53±0,58
Análisis último, %				
C ^b	50,82±1,89	50,82±2,09	55,10±1,77	57,57±3,51
H ^b	7,57±0,45	7,54±0,38	8,41±0,31	8,07±0,42
N ^b	0,77±0,07	1,12±0,09	1,71 ±0,05	2,67±0,12
S ^b	0,07±0,01	0,07±0,01	0,14±0,01	0,19±0,01
O ^b	40,77±2,89	40,45±3,45	34,64±2,47	31,50±2,09
Relaciones atómicas				
H/C	1,79±0,08	1,78±0,07	1,83±0,09	1,68±0,07
O/C	0,60±0,03	0,60±0,02	0,47±0,02	0,41±0,02

a Base seca; b base seca libre de cenizas.

La caracterización de los carbonizados de semillas (CSm), sarmientos (CSr), hollejos (CHo) y escobajos (CEs) obtenidos a 600 °C (C6) y 800 °C (C8) se presenta en la Tabla 2. Respecto al análisis próximo de los carbonizados, se observó que para el mismo tipo de residuo, la concentración de CF es mayor a C8 que a C6; sin embargo, la diferencia del porcentaje de CF entre C6 y C8 fue mayor en los CSr y CEs que en los CHo y CSm. Esto indicó que mediante el proceso de pirólisis a 800 °C se logró una mayor desvolatilización en los Sr y Es en comparación con el resto de residuos.

En la Tabla 2 también se observa que el porcentaje de MV, para el mismo tipo de residuo carbonizado, es mayor en los carbonizados a 600 °C (C6) que en los carbonizados a 800 °C (C8). La mayor concentración de CF se presentó en los carbonizados a 800 °C de los escobajos (CEs8: 35,43 %), y el mayor porcentaje de MV se observó en el CHo6 (82,45 %). El porcentaje de CZ también aumentó con el incremento de la temperatura de pirólisis de los residuos. Los CEs8 contienen una concentración de CZ mucho mayor que el resto de carbonizados (15,44 %). Esta característica puede: 1. Afectar negativamente el HHV del CEs8; 2. Contribuir a la formación de escoria en la combustión; y 3. Dependiendo de los componentes de estas CZ, podría tener un efecto catalítico en el proceso de combustión. Los resultados del contenido de humedad indican que este parámetro, para el mismo tipo de residuo, es mayor en los C8 que en los C6. Este comportamiento se presentó porque en la pirólisis que se realizó a 800 °C se alcanzó una mayor desvolatilización comparada con la pirólisis a 600 °C, y como consecuencia los C8 son más porosos y se esperaba que presentaran mejores propiedades higroscópicas que los C6.

En los datos del HHV de los carbonizados, para el mismo tipo de residuo las muestras C8 contenían mayor energía que los C6. Se observó que en la mayoría de los residuos el HHV se incrementó con la desvolatilización, de tal manera que el poder calorífico de menor a mayor es: residuos <C6 <C8. Como es el caso más notable de los Es en el que el HHV se incrementa de 17,39 MJ/kg a 22,94 MJ/kg, al carbonizarse a 800 °C, lo cual representa un aumento del 31,91 % en la energía respecto al residuo antes de ser desvolatilizado a 800 °C. Para Sr, Ho y Sm, el aumento en el HHV de residuo a C8 es de 8,67, 6,95 y 6,55 %, respectivamente. Los mayores valores de HHV y porcentaje de C (véase la Tabla 2) los presentan los carbonizados a 800 °C de los Es y las Sm, respecto a los demás carbonizados. El menor contenido energético, al igual que el menor porcentaje de C, lo reporta la muestra CSr6.

Tabla 2. Análisis próximo, último y relaciones atómicas de los carbonizados

	Carbonizados, %							
	CSr6	CSr8	CEs6	CEs8	CHo6	CHo8	CSm6	CSm8
HM	6,12±0,46	6,55±0,26	8,13±0,84	9,19±0,61	6,70±0,59	7,83±0,42	7,88±0,70	7,77±0,19
MV ^a	75,47±2,35	67,28±3,01	62,67±2,56	49,14±2,45	82,45±2,89	81,26±3,16	71,38±2,84	69,42±2,71
CZ ^a	5,31±0,18	8,06±0,26	9,99±0,25	15,44±0,33	4,03±0,51	4,40±0,46	4,32±0,12	4,73±0,34
CF ^a	19,23±0,98	24,67±0,86	27,34±0,89	35,43±0,73	13,52±0,52	14,35±0,30	24,31±0,54	25,86±0,39
MV/CF	3,92±0,21	2,73±0,19	2,29±0,09	1,39±0,11	6,10±0,15	5,66±0,16	2,94±0,08	2,68±0,18
HHV ^a , MJ/kg	19,72±1,36	20,18±0,97	19,93±1,12	22,98±1,98	21,90±1,40	22,02±1,56	22,76±1,71	22,94±1,02
C ^b	57,10±1,79	57,28±1,75	60,60±1,19	70,41±1,13	57,36±1,25	58,05±1,04	61,43±1,89	62,14±1,09
H ^b	6,16±0,84	6,98±0,74	6,52±0,83	5,67±0,76	7,91±0,52	8,05±0,70	7,41±0,64	7,30±0,69
N ^b	0,95±0,11	0,81±0,10	1,73±0,16	1,98±0,18	1,92±0,25	1,94±0,14	3,01±0,29	2,93±0,30
S ^b	0,06±0,01	0,10±0,01	0,08±0,01	0,09±0,01	0,13±0,01	0,15±0,01	0,17±0,01	0,17±0,01
O ^b	35,72±1,23	34,83±1,06	31,07±1,35	21,85±1,50	32,68±1,46	31,81±1,33	27,99±1,68	27,46±1,05
H/C	1,29±0,04	1,46±0,02	1,31±0,02	0,97±0,01	1,65±0,03	1,66±0,02	1,45±0,03	1,41±0,03
O/C	0,47±0,01	0,46±0,01	0,38±0,01	0,23±0,02	0,43±0,01	0,41±0,02	0,34±0,02	0,33±0,01

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

Respecto al análisis elemental, los porcentajes de S de los carbonizados variaron en el rango de 0,06 a 0,17 %, valores que pertenecen a CSr6 y a los CSm (CSm6 y CSm8), respectivamente. La mayor concentración de N se observa en los CSm, mientras que los CSr tienen el menor contenido de N. Con base en estos resultados, se espera que en procesos de combustión, los CSm entreguen más energía, tengan un mayor tiempo de residencia en el proceso y generen mayor cantidad de compuestos contaminantes tipo NOx y SOx. De los CSr6 se espera un comportamiento opuesto a los CSm, debido a que los resultados indican que en procesos de combustión, el contenido energético, el tiempo de residencia en el proceso y la cantidad de compuestos NOx y SOx que se pueden formar es menor con respecto a los otros carbonizados.

B. Índice de reactividad

En la Figura 2 se presenta el índice de reactividad (MV/CF) tanto de los residuos sin carbonizar como de sus respectivos carbonizados. En esta figura se observa que para los residuos sin carbonizar, el orden de reactividad fue Ho > Sr > Sm > Es. También se aprecia que el índice de reactividad disminuyó

con el aumento en la temperatura de desvolatilización. Esta disminución en el índice de reactividad de residuos a carbonizados se explica por la naturaleza del proceso de pirólisis al que se someten los residuos, el cual tiene como objetivo retirar la MV de la muestra. Esto posiblemente también se debe a la composición química de cada muestra, la cual está dada por el momento de recolección de los residuos.

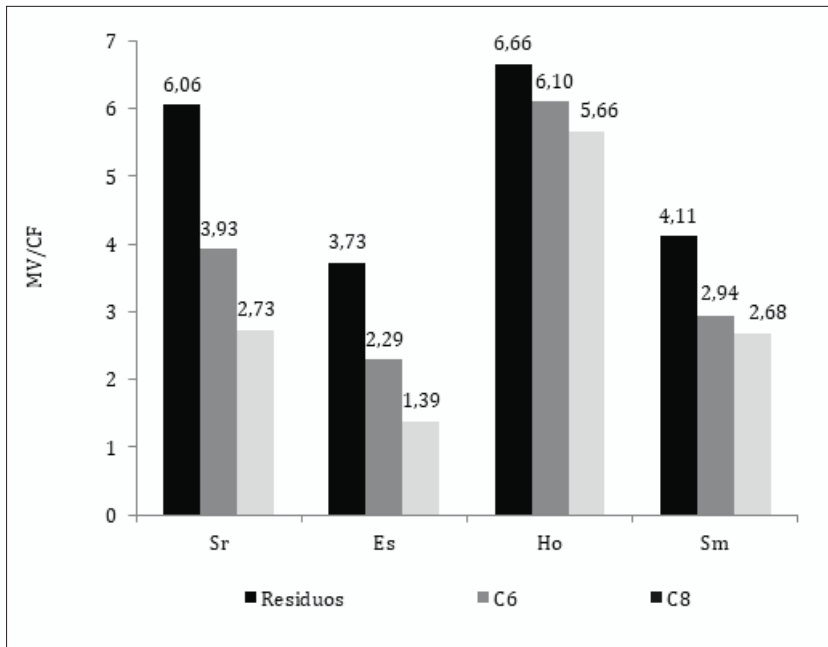


Figura 2. Comparación del índice de reactividad entre residuos y sus carbonizados a 600 °C (C6) y 800 °C (C8)

C. Relaciones atómicas

Las relaciones atómicas H/C y O/C de los residuos y sus carbonizados se presentan en las tablas 1 y 2, respectivamente. Allí se observó que las relaciones atómicas de los residuos y de algunos carbonizados disminuyeron con la temperatura de desvolatilización, lo cual indica un aumento en el contenido de carbono de los carbonizados debido a la liberación de compuestos volátiles ricos en H y O por la desvolatilización. Estas relaciones atómicas son otra forma de establecer las características energéticas de la biomasa, por medio de la relación que existe entre el análisis elemental y el poder calorífico. Esta

relación se establece por medio de un diagrama tipo van Krevelen (O/C vs. H/C), el cual se utiliza para comparar dos o más materiales combustibles entre sí, y cualitativamente indicar cuál de ellos tiene un mayor poder calorífico [2]. En la Figura 3 se presenta el diagrama de van Krevelen para los residuos y los respectivos carbonizados obtenido a 600 °C y 800 °C. En esta figura se puede ver que los residuos de Sr y Es pueden tener los menores valores de poder calorífico de todas muestras analizadas, mientras que los carbonizados CE8 CSm8, CE6 y CSm6 tienen poderes caloríficos mayores a las demás muestras. Estos resultados confirman lo reportado en las tablas 1 y 2.

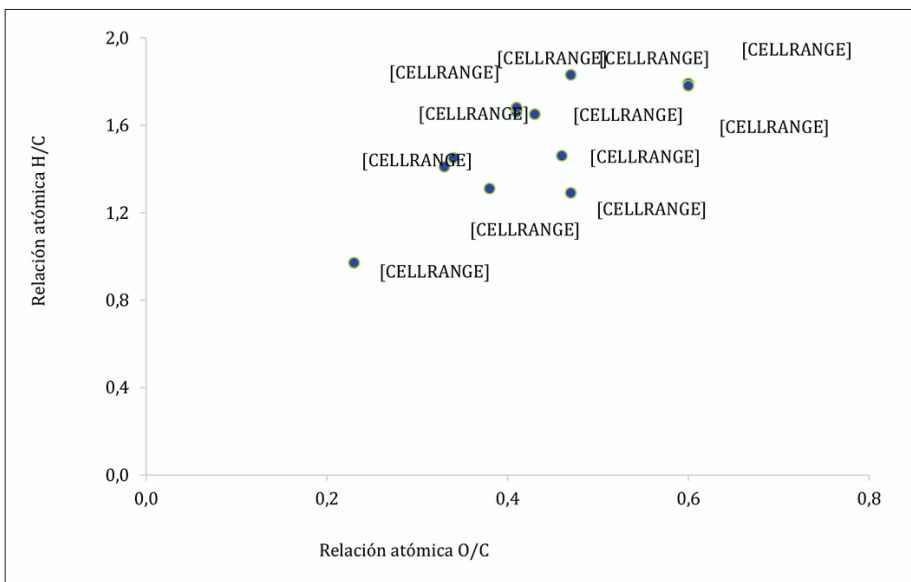
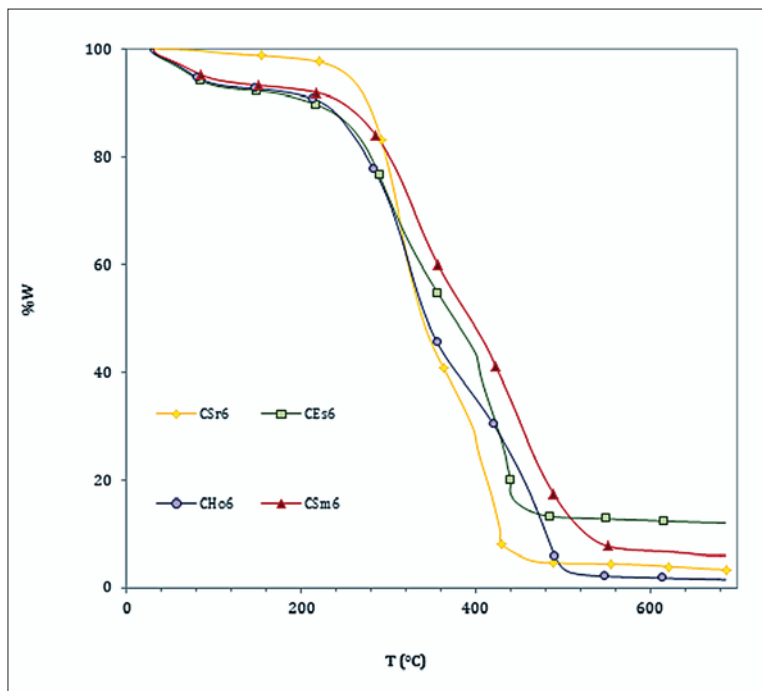


Figura 3. Diagrama de van Krevelen para los residuos y sus carbonizados a 600 °C y 800 °C

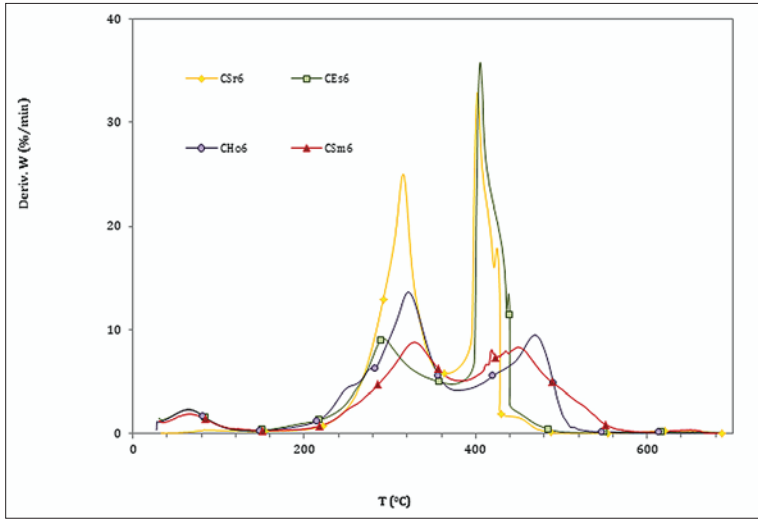
Para los residuos sin desvolatilizar, se ha reportado [3] que las Sm tienen un mayor poder calorífico que el resto de residuos, debido a que la menor proporción de O y H comparada con el C permite que se produzcan más enlaces C-C, los cuales contienen mayor energía que los enlaces C-O y C-H [14]. Entre los carbonizados a 600 y 800 °C se aprecia que el CE8 tiene la menor relación H/C y O/C, indicando que es el material con mayor poder calorífico de todos los residuos.

D. Análisis termogravimétrico

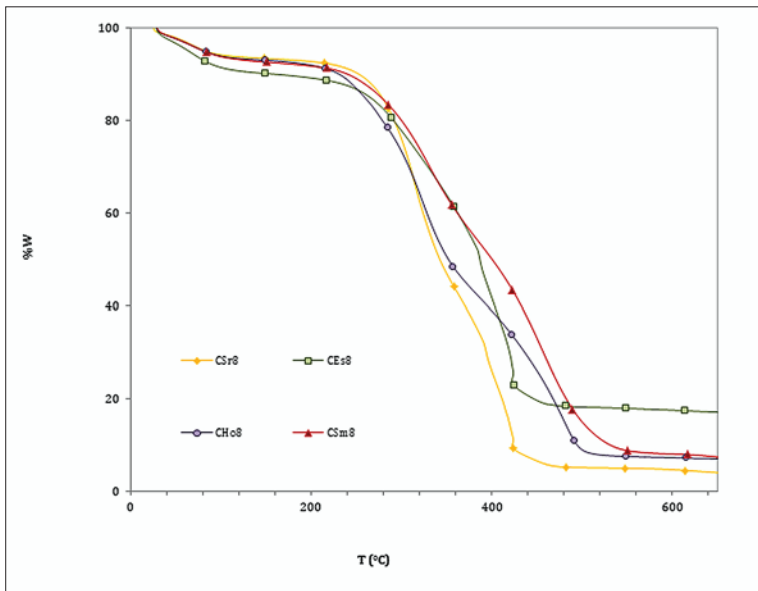
En la Figura 4 se presentan los perfiles de combustión a través de las curvas TG (figuras 4A y 4C) y DTG (figuras 4B y 4D), para los carbonizados obtenidos a 600 °C (CSr6, CEs6, CHo6 y CSm6) y 800 °C (CSr8, CEs8, CHo8 y CSm8). En esta figura se observa que todos los carbonizados tienen tendencias similares en las curvas TG y DTG, en lo que se aprecia la descomposición de las muestras en diferentes etapas y la formación de tres picos principales. Esto indica que la descomposición térmica posiblemente se realice en diferentes etapas sin formación de intermediarios estables. Para todos los residuos analizados se obtienen tres zonas de variación de la pérdida de peso con la temperatura, las cuales se establecen a partir de las curvas DTG (figuras 4B y 4C). Para cada una de las zonas es posible obtener los siguientes parámetros: la temperatura inicial (T_i) y final (T_{rr}), la temperatura de la máxima pérdida de peso (T_p), la máxima velocidad de pérdida de peso (DTG_{max}) y la pérdida de peso total (PM). Esta información se presenta en la tabla 3, para los residuos de uva y los respectivos carbonizados.



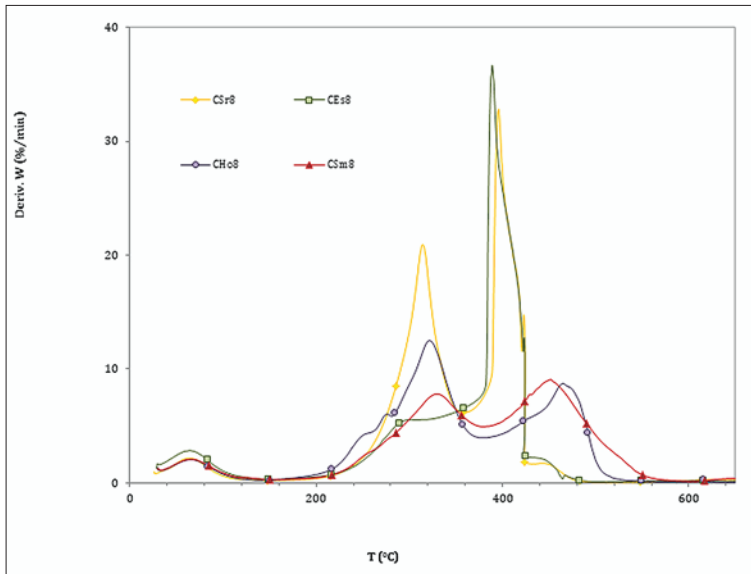
4a.



4b.



4c.



4d.

Figura 4. Curvas TG (A, C) y DTG (B, D) de los carbonizados a 600 °C (CSr6, CE6, CHO6 y CSm6) y 800 °C (CSr8, CE8, CHO8 y CSm8), por termogravimetría dinámica a 20 °C/min.

La zona I (véase la Tabla 3) corresponde a la evaporación del agua presente en el residuo [17], la cual, según los resultados de la Figura 4 y la Tabla, varía entre 26 y 162 °C. Las dos zonas siguientes representan la descomposición térmica de los residuos. La zona II o región de reacción I, corresponde a la desvolatilización y combustión de la materia volátil de los residuos. En los residuos sin carbonizar esta zona varía entre 122 °C y 389 °C, en los carbonizados a 600 °C entre 133 °C y 385 °C, y para los carbonizados a 800 °C se encuentra entre 148 °C y 379 °C (véase la Tabla 3). En la zona III o región de reacción II, ocurre la descomposición de los residuos por combustión del carbonizado [18], [19]. Esta zona varía entre 370 °C y 605 °C para los residuos sin carbonizar, entre 363 °C y 605 °C para los carbonizados a 600 °C, y para los carbonizados a 800 °C entre 317 °C y 607 °C (véase la Tabla 3).

Al analizar la temperatura de inicio, según la Tabla 3, la región de reacción I (zona II) está entre 133 °C y 162 °C. En el caso de los CSr y CE8, la temperatura de inicio de la desvolatilización es mayor en los carbonizados obtenidos a 800 °C, comparado con los demás residuos. Esta diferencia no se presenta

en la CHo y CSm, los cuales muestran la misma temperatura de inicio a la desvolatilización entre los carbonizados obtenidos a 600 y 800 °C. En la región de reacción II (zona III) la temperatura de inicio varía entre 363 °C y 385 °C, en la que los carbonizados producidos a 800 °C tienen una temperatura de inicio menor a la de los carbonizados obtenidos a 600 °C.

Tabla 3. Parámetros de degradación térmica de los residuos y carbonizados

Muestra	Zona I: Región de evaporación				Zona II: Región de reacción I				Zona III: Región de reacción II			
	T _{rr} (°C)	T _p (°C)	DTG-max (%/min)	PM (%)	T _{rr} (°C)	T _p (°C)	DTG-max (%/min)	PM (%)	T _{rr} (°C)	T _p (°C)	DTG-max (%/min)	PM (%)
Sr	27-158	70	3,06	9,74	158-370	317	21,62	60,57	370-492	409	24,69	28,36
CSr6	---	---	---	---	154-363	316	25,00	57,90	363-488	402	32,80	36,20
CSr8	26-158	63	2,20	6,40	158-358	314	20,90	49,10	358-487	396	32,70	39,10
Es	27-122	68	2,12	6,94	122-383	298	14,00	56,79	383-512	426	22,89	31,64
CEs6	29-133	65	2,80	7,60	133-377	290	9,00	42,90	377-515	406	35,70	36,60
CEs8	29-162	63	2,80	9,90	162-317	290	5,30	16,60	317-500	389	36,70	55,30
Ho	27-141	64	2,18	7,57	141-382	317	14,01	55,17	382-538	459	11,17	35,63
CHo6	30-148	61	2,30	7,40	148-377	319	13,50	52,40	377-581	466	9,30	38,20
CHo8	30-148	63	2,00	6,90	148-375	319	12,40	48,90	375-581	462	8,60	36,90
Sm	27-154	66	2,02	7,55	154-389	324	8,02	43,35	389-605	479	7,99	44,12
Csm6	30-154	63	1,90	6,80	154-385	325	8,70	41,00	385-607	446	8,20	45,40
Csm8	30-154	62	2,00	7,30	154-379	327	7,80	37,10	379-607	448	9,00	47,50

T_{rr}: temperatura inicial y final de la región; T_p: temperatura de la máxima pérdida de peso; DTG_{max}: máxima velocidad de pérdida de peso; PM: pérdida de peso total.

Respecto a los resultados de la máxima velocidad de pérdida de peso (DTG_{max}) para la región de reacción I, en la Tabla 3 se muestra que los carbonizados a 800 °C (CSr8, CHo8 y CSm8) tienen una DTG_{max} inferior a los carbonizados a 600 °C (CSr6, CHo6 y CSm6). Esto quiere decir que la DTG_{max} para la región de reacción I disminuye con la temperatura de desvolatilización. Esto es debido a que el proceso de desvolatilización produce una mayor pérdida de masa por liberación de la materia volátil, lo que da como resultado un menor contenido de esta en los carbonizados, lo cual va a afectar la máxima velocidad de pérdida de peso en proceso de combustión. Para la región de reacción II, se observa que la DTG_{max} no presenta una tendencia clara entre los carbonizados obtenidos a partir del mismo residuo.

En cuanto a la pérdida de peso total (PM), al comparar este parámetro en la región de reacción I para los carbonizados a 600 °C (C6) y 800 °C (C8) que proceden del mismo residuo (véase la Tabla 3), se encontró que los C6 pierden más masa que los C8. Esto se explica porque los C6 presentan mayor contenido de MV en su composición, y como resultado de su liberación y combustión en la región de reacción I se tiene una mayor pérdida de peso. En la región de reacción II no se observa una tendencia clara con el parámetro de pérdida de masa.

Al analizar los residuos sin carbonizar, se encontró que los Sr presentan la mayor pérdida de peso en el segundo pico (62,07 %), mientras que las Sm pierden la mayor cantidad de masa en el tercer pico (43,23 %). Además de esto, la liberación y el quemado de la MV inicia a menor temperatura en los Es, lo cual indica que este residuo es más reactivo que los otros residuos estudiados. Este comportamiento no es congruente con los resultados del índice de reactividad presentados en la Figura 2, en la que se muestra que los residuos más reactivos son los Ho. Una posible explicación es que los Es tienen un alto porcentaje de CZ, los cuales pueden contener minerales que producen un efecto catalítico en la combustión de la biomasa y aumentar la velocidad de reacción de este proceso [20]. Finalmente, se encontró que las Sm presentan la menor velocidad de pérdida de peso en las regiones de reacción I y II. Esto indica que las Sm, en un proceso de combustión, pueden tener un mayor tiempo de residencia en la caldera, lo que da como consecuencia menor consumo de residuo.

IV. CONCLUSIONES

El proceso de carbonización permite incrementar el valor energético de los residuos del cultivo y el procesamiento de la uva; sin embargo, este incremento es diferente en cada residuo debido a su composición química. Se encontró que los carbonizados de Es (CES8) y Sr (CSR8) a 800 °C tienen el mayor incremento en el HHV, calculado a partir del HHV de los residuos sin carbonizar.

Los carbonizados a 800 °C de escobajos y semillas tienen similar poder calorífico; sin embargo, en procesos de combustión, los carbonizados de escobajos pueden entregar más rápido su contenido de energía que las semillas. Como consecuencia de esto, cabe esperarse que los carbonizados de semillas requieran un mayor tiempo de residencia en cualquier proceso térmico, lo que implica una menor velocidad de alimentación de este residuo al proceso.

Se encontró que el índice de reactividad (MV/CF) disminuyó con el incremento en la temperatura de desvolatilización. Esto es de esperarse, porque en el proceso de pirólisis ocurre la desvolatilización o liberación de MV, lo cual provoca mayor concentración del CF.

Respecto a las relaciones atómicas H/C y O/C de los residuos, se observó que disminuyen con el proceso de desvolatilización. Esto indica que durante el proceso de pirólisis el contenido de carbono en los carbonizados aumenta, debido a la liberación de compuestos volátiles ricos en H y O.

En términos generales, se encontró que los residuos del cultivo y el procesamiento de la uva presentan similares características térmicas que favorecen el uso de la mezcla de ellos en procesos térmicos. Esto permite reducir los costos de operación al no ser necesaria la etapa de segregación o separación de los residuos.

REFERENCIAS

- [1] T. Miranda et al., "Study of the emissions and kinetic parameters during combustion of grape pomace: dilution as an effective way to reduce pollution", *Fuel Process. Technol.*, vol. 103, pp. 160-165, en. 2011. doi: [10.1016/j.fuproc.2011.10.002](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.10.002)
- [2] P. Basu, *Biomass characteristics: biomass gasification and pyrolysis*. Nueva York: Oxford-Elsevier, 2010.
- [3] A. F. Rojas, A. V. Ruales y F. Velasco, "Características energéticas de combustibles densificados de residuos de la uva isabella (*Vitis labrusca* L.)," *Revista MUTIS*, vol. 5, n.º 2, pp. 5-15, jul.-dic. 2015. [En línea]. doi: [10.21789/22561498.1069](https://doi.org/10.21789/22561498.1069)
- [4] A. V. Ruales, "Evaluación del potencial energético y bioactivo de los residuos generados por la producción y transformación de la uva", tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Manizales, Colombia, 2015.
- [5] C. X. Cáceres, R. E. Cáceres, D. Hein, M. G. Molina y J. M. Pia, "Biogas production from grape pomace: thermodynamic model of the process and dynamic model of the power generation system", *Int. J. Hydrog. Energ.*, vol. 37, n.º 13, pp. 10111-10117, jul. 2012. doi: [10.1016/j.ijhydene.2012.01.178](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.178)
- [6] D. Özçimen y A. Ersoy-Meriçboyu, "A study on the carbonization of grapeseed and chestnut shell," *Fuel Process. Technol.*, vol. 89, n.º 11, pp. 1041-1046, nov. 2008. doi: [10.1016/j.fuproc.2008.04.006](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.04.006)

- [7] I. Demiral y E. A. Ayan, "Pyrolysis of grape bagasse: effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product", *Bioresource Technol.*, vol. 102, n.º 4, pp. 3946-3951, feb. 2011. doi: 10.1016/j.biortech.2010.11.077
- [8] M. Valente, A. Brillard, C. Schönnenbeck y J. F. Brilhac, "Investigation of grape marc combustion using thermogravimetric analysis. Kinetic modeling using an extended independent parallel reaction (EIPR)", *Fuel Process. Technol.*, vol. 131, pp. 297-303, mar. 2015. doi: [10.1016/j.fuproc.2014.10.034](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.034)
- [9] G. Özsin y A. E. Pütün, "Kinetics and evolved gas analysis for pyrolysis of food processing wastes using TGA/MS/FT-IR", *Waste Manag.*, vol. 64, pp. 315-326, en. 2017. doi: 10.1016/j.wasman.2017.03.020
- [10] P. J. Almanza, "Determinación del crecimiento y desarrollo del fruto de vid (*Vitis vinifera* L.) bajo condiciones de clima frío tropical," tesis de doctorado, Facultad de Agronomía, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D. C., Colombia, 2011.
- [11] Y. Zhang, S. Kajitani, M. Ashizawa y Y. Oki, "Tar destruction and coke formation during rapid pyrolysis and gasification of biomass in a drop-tube furnace", *Fuel*, vol. 89, n.º 2, pp. 302-309, feb. 2010. doi: [org/10.1016/j.fuel.2009.08.045](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.08.045)
- [12] M. J. Cutimbo, "Estudio exploratorio del proceso de co-combustión de carbón y biomasa mediante análisis termogravimétrico para su aprovechamiento en la generación de calor", tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, Bogotá, Colombia, 2017,
- [13] A. F. Rojas-González y L. M. Aranzazu-Ríos, "Un nuevo modelo de cuantificación de la capacidad de pirólisis utilizando datos termogravimétricos aplicado a reprocesamiento de polímeros", *Ingen. & Des.*, vol. 36, n.º 1, pp. 138-154, enero-junio 2017, doi: 10.14482/inde.36.1.10943
- [14] J. Gañán, A. Al-Kassir Abdulla, E. M. Cuerda-Correa y A. Macías-García, "Energetic exploitation of vine shoot by gasification processes a preliminary study", *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, n.º 10, pp. 891-897, oct. 2006. doi:[10.1016/j.fuproc.2006.06.004](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.06.004)
- [15] L. Fiori, M. Valbusa, D. Lorenzi y L. Fambri, "Modeling of the devolatilization kinetics during pyrolysis of grape residues", *Bioresource Technol.*, vol. 103, n.º 1, pp. 389-397, en. 2012. doi: 10.1016/j.biortech.2011.09.113
- [16] R. Spinelli, C. Nati, L. Pari, E. Mescalchin y N. Magagnotti, "Production and quality of biomass fuels from mechanized collection and processing of vineyard pruning residues", *Appl. Energ.*, vol. 89, n.º 1, pp. 374-379, en. 2012. doi: [10.1016/j.apenergy.2011.07.049](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.07.049)

- [17] A. M. Sánchez-Porro, "Estudio de la cinética implicada en la descomposición termogravimétrica del residuo de aceituna. Emisiones asociadas, tesis de maestría, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, España, 2011.
- [18] M. V. Kok y E. Özgür, "Thermal analysis and kinetics of biomass samples", *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 739-743, feb. 2013. doi: [10.1016/j.fuproc.2012.10.010](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.10.010)
- [19] D. López-González, M. Fernández-López, J. L. Valverde y L. Sánchez-Silva, "Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass", *Bioresource Technol.*, vol. 143, pp. 562-574, sep. 2013. doi: [10.1016/j.biortech.2013.06.052](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.052)
- [20] A. Demirbas, "Fuels from biomass. Biorefineries for biomass upgrading facilities", Londres: Springer, 2010.