



FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

GESTIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS DE LA INDUSTRIA DEL ACEITE DE OLIVA A TRAVÉS DE TÉCNICAS TERMOQUÍMICAS

Tesis presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Lic. Nadia Soledad Luna

Córdoba, Argentina 2017



Director de tesis

Prof. Dr. Jorge Daniel Pérez

Comisión Evaluadora

Dra. Elizabeth L. Moyano

Dr. Rubén A. Alonso

Dr. José Luis Cabrera

Evaluador externo

Dra. Alejandra Graciela Suárez

UNIVERSIDAD NACIONAL DE ROSARIO
IQUIR INSTITUTO DE QUÍMICA ROSARIO



BEC.AR

Programa de Becas de formación
en el exterior en Ciencia y Tecnología



UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

A la memoria de mi Madre

Quiero agradecer de todo corazón...

A Dios y la Virgen del Valle que siempre me acompañan por este caminar que es la vida.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mi director de tesis, Dr. Jorge Daniel Pérez, por su generosidad al brindarme la oportunidad de recurrir a su capacidad y experiencia científica, por su tiempo, paciencia, confianza. Gracias por su valiosa crítica al discutir los resultados y la redacción de este trabajo final. Por haber sido formador de mis conocimientos esenciales para llegar a esta etapa.

Quiero agradecer la dedicación, enseñanza y apoyo que me han brindado mi compañera de tesis Mgter. Ana Julia Filippin por su paciencia, tiempo y predisposición, sin su colaboración y esfuerzo este trabajo no habría sido posible. Por ayudarme a crecer no solo de forma profesional, sino también de forma personal.

A cada uno de los miembros, del Laboratorio de Combustibles del Centro de Investigaciones Aplicadas (CIA), Ing. Omar Macaglia, Téc. Juan Olmedo, Hugo Musi, Ing. Nicolás Gómez por permitirme trabajar en un ambiente cálido y alegre, por hacerme sentir cómoda y por los ánimos brindados en todo momento. Gracias por colaborar para la creación de este trabajo.

Al Departamento Materiales, Ing. Leandro Berrier, Téc. Darío Donalísio, Dra. Patricia López Rivilli, por su comprensión, paciencia y su predisposición para ayudarme a llegar a mi tan ansiado sueño.

Al Departamento Sistemas de electromecánicos, Ing. Esteban Dutto, Ing. Augusto Romero Onco por el desarrollo de ingeniería del equipo de Hidrocarbonización y al Téc. Diego Schalbetter por la fabricación del reactor de Hidrocarbonización. Y al resto del departamento por su buena onda y brindarme un excelente ambiente laboral.

Al Departamento de Planificación y control del CIA, Vcom. Ing. Gustavo Vílchez, Claudia Estévez, por facilitar los trámites administrativos y su buena predisposición en este proyecto.

Al establecimiento fabril oleícola de la Universidad Nacional de Catamarca (UNCa), COOPERATIVA OLIVÍCOLA LOS 12 OLIVOS LTDA., ubicada en Calle 3 – Casa N° 3 – COLONIA DEL VALLE – CATAMARCA, por facilitar las muestras y el espacio físico para algunas realizar algunas pruebas.

Al INFIQC-Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas-UNC, por abrirme las puertas y permitirme experimentar con sus equipos y compartir con un excelente equipo de científicos.

Quiero extender un sincero agradecimiento al Dr. Juan Félix González González y su colaborador del Dr. Eduardo Sabio en su grupo, por su paciencia, disponibilidad y generosidad para compartir su experiencia y amplio conocimiento sobre el material estudiado en esta tesis. Su colaboración fue de gran ayuda durante mis estancias en su laboratorio. Le agradezco también por sus siempre atentas y rápidas respuestas a las diferentes inquietudes surgidas durante el desarrollo de este trabajo, lo cual se ha visto también reflejado en los buenos resultados obtenidos.

A la Dra. Beatriz Ledesma Cano, Dra. Silvia Román y al Ing. Andrés Álvarez Murillo, quienes siempre atentos y efectiva colaboración, durante mi visita al laboratorio del grupo GAIBER (Grupo de Aprovechamiento Integral de Residuos Biomásicos y Energías Renovables) del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Extremadura (UEX). Para todos, mis más sinceros agradecimientos. Para aquellos amigos que han compartido conmigo los “ires y venires” en el plano personal durante esta larga estancia en la ciudad de Badajoz, España. Con los que compartí muchas actividades extras.

A mis amigos por estar cada momento a mi lado, brindándome su apoyo incondicional, en cada paso que doy día a día. Por sus palabras de aliento, por sus sermones tan necesarios y sus risas compartidas.

Y, por supuesto, el agradecimiento más profundo y sentido va para mi familia. Sin su apoyo, colaboración e inspiración habría sido imposible llevar a cabo este proyecto.

A mi ángel que siempre me ilumina, Mami, que a pesar de no estar físicamente, siempre estás en mis recuerdos y en mi corazón. Gracias por qué inculcaste en mí la base para poder llegar a convertirme en la mujer que soy hoy.

A mi tía María Orfilia Luna (Negrita), que es el sol de mi vida, en todo momento tiene una palabra de aliento para no dejarme bajar los brazos.

A mi primo Edmundo, la vida le volvió hermanos de crianza y cariño.

Finalmente, debo agradecer CONICET por haber financiado mis estudios doctorales al otorgándome una beca AVG. También agradezco a la Jefatura de Gabinete de Ministros de la Nación en el Marco del Programa BEC.AR por la financiación de una Beca de Estadía Corta de Doctorado en el Exterior en Hidrocarburos, Medio Ambiente y Energía Renovables, en la Universidad de Extremadura, en Badajoz, España.

TABLA DE CONTENIDO

OBJETIVOS GENERALES	1
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	1
1. BIOMASA.....	2
1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA BIOMASA DE RESIDUOS FORESTALES	4
2. BIOMASA DE LA CADENA PRODUCTIVA DEL OLIVO.....	7
2.1 ELABORACIÓN DEL ACEITE DE OLIVA	9
• Extracción continua por centrifugación	9
2.2 RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DEL ACEITE DE OLIVA	11
2.2.1 RESIDUO DE ACEITUNA DE MESA	12
2.2.2 RESIDUO DE PODA DE OLIVOS.....	12
3. PROCESOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSIÓN DE BIOMASA	14
3.1 CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA POR COMBUSTIÓN	16
3.2 CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA POR PIRÓLISIS.....	16
• FASE SÓLIDA: FORMACIÓN DEL BIOCARBÓN	17
• FASE GASEOSA: FORMACIÓN DE GAS DE SÍNTESIS	18
• FASE LIQUIDA: FORMACIÓN DE BIO OIL Y OTROS PRODUCTOS	20
3.2.1 TIPOS DE PIRÓLISIS.....	20
• PIRÓLISIS CONVENCIONAL.	21
• <i>PIRÓLISIS RÁPIDA (PR)</i>	21
• <i>FLASH PIRÓLISIS (FP) O PIRÓLISIS ULTRARRÁPIDA (PU)</i>	21
• <i>PIRÓLISIS RÁPIDA ISOTÉRMICA ESCALONADA Ó STEPWISE ISOTHERMAL FAST PYROLYSIS (SIFP)</i>	21

3.3	CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA POR GASIFICACIÓN	23
3.4	CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA POR HIDROCARBONIZACIÓN	24
3.4.1	VENTAJAS E INCONVENIENTES	25
4.	PARTE EXPERIMENTAL	27
4.1	CARACTERIZACIÓN DE MUESTRA: ALPERUJO DEL ACEITE DE OLIVA	28
4.1.1	CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA DE ALPERUJO DE LA COOPERATIVA OLIVÍCOLA LOS 12 OLIVOS	28
4.1.2	CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA DE ALPERUJO DE LA FINCA LA ORDEN	29
4.1.3	DESCRIPCIÓN DE ANÁLISIS	31
	<i>ANÁLISIS ELEMENTAL</i>	31
4.2	CARACTERIZACIÓN DE ACEITES	33
4.3	DESCRIPCIÓN DE EQUIPO DE PIRÓLISIS	33
4.4	DESCRIPCIÓN DE EQUIPO DE GASIFICACIÓN	35
4.5	DESCRIPCIÓN DE EQUIPO DE HIDROCARBONIZACIÓN	37
4.5.1	EQUIPO DE HIDROCARBONIZACIÓN DEL GRUPO GAIBER	37
4.5.2	EQUIPO DE HIDROCARBONIZACIÓN DISEÑADO EN ARGENTINA	38
5.	REACCIONES DE PIRÓLISIS	40
5.1	PIRÓLISIS RÁPIDA ISOTÉRMICA ESCALONADA O STEP ISOTHERMAL FAST PYROLYSIS (SIFP) DE ALPERUJO DE OLIVA	41
5.2	COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL ACEITE DE OLIVA POR PIRÓLISIS ISOTÉRMICA	46
5.3	COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL ACEITE DE OLIVA CON CELULOSA EN POLVO	54
5.4	CONCLUSIONES PARCIALES DE LAS REACCIONES DE PIRÓLISIS	58
6.	REACCIONES DE GASIFICACIÓN	59
6.1	ENSAYOS DE GASIFICACIÓN DE GRANO (HUESO DE ACEITUNA)	60
6.1.1	COMPARACIÓN DE GASIFICACIONES ISOTÉRMICAS USANDO VAPOR DE AGUA EN MUESTRAS DE GRANO	60

6.1.2	COMPARACIÓN DE GASIFICACIONES ISOTÉRMICAS CON AIRE EN MUESTRAS DE GRANO	62
6.1.3	COMPARACIÓN DE GASIFICACIONES ISOTÉRMICAS CON AIRE Y VAPOR DE AGUA EN MUESTRAS DE GRANO	64
6.1.4	CONCLUSIONES PARCIALES DE REACCIONES DE GASIFICACIÓN CON GRANO	66
6.2	ENSAYOS DE GASIFICACIÓN DE POLVO (PULPA Y PIEL)	66
6.2.1	GASIFICACIÓN DE POLVO CON VAPOR DE AGUA	66
6.2.2	GASIFICACIÓN DE POLVO (PULPA Y PIEL) CON AIRE.....	68
6.2.3	GASIFICACIÓN DE POLVO (PULPA Y PIEL) CON AIRE Y VAPOR DE AGUA.....	70
6.2.4	CONCLUSIONES PARCIALES DE GASIFICACIÓN CON POLVO.....	72
6.3	COMPARACIÓN DE GASIFICACIÓN ENTRE LAS MUESTRAS DE POLVO Y GRANO.....	72
7.	CARBONIZACIÓN HIDROTHERMAL.....	74
7.1	RESULTADOS DE HIDROCARBONIZACIÓN CON REACTOR DEL GRUPO GAIRBER	75
7.2.	RESULTADOS DE HIDROCARBONIZACIÓN DEL EQUIPO DISEÑADO EN ARGENTINA	77
7.3	COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS EQUIPOS DE HIDROCARBONIZACIÓN.....	78
7.4	CONCLUSIONES PARCIALES DE HIDROCARBONIZACIÓN	80
8.	CONCLUSIONES.....	81
	REFERENCIAS.....	84
	PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES EN REUNIONES CIENTÍFICAS	89

ESQUEMAS

Esquema 2.1. Esquema general que representa los sistemas de extracción del aceite de oliva y sus diferentes residuos.....	11
Esquema 3.1. Principales aplicaciones del gas de síntesis.	19
Esquema 3.2. Procesos termoquímicos y los productos intermedios y finales que se obtienen de ellos.....	26
Esquema 4.1. Equipo de pirólisis utilizado para pirólisis isotérmica y pirólisis rápida isotérmica escalonada.....	34
Esquema 4.2 Equipo de gasificación.....	37
Esquema 5.1. Procedimiento de separación por centrifugación y extracción.....	56

ESPECTROS DE MASAS

Espectro de masas 5.1 Ácido oleico	48
Espectro de masas 5.2 Ácido hexadecanoico.....	49

TABLAS

Tabla 2.1. Residuos biomásicos en la provincia de Catamarca.....	8
Tabla -3.1. Tipos de pirolisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura y los productos obtenidos de interés en cada una de ellos.	20
Tabla 4.1. Análisis elemental, análisis inmediato, análisis de fibras y poder calorífico superior de alperujo de la Cooperativa 12 OLIVOS en la provincia de Catamarca, Argentina.....	29
Tabla 4.2. Caracterización de aceite de oliva extra virgen y aceite de girasol alto oleico.....	33
Tabla 5.1. Perfil cromatográfico de pirólisis isotérmica de residuos de aceite de oliva con celulosa.	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 6.1. Valores de producción molar, PCS y Rendimiento (%) de Gasificación con vapor de agua, en una hora de reacción.	61
Tabla 6.2 Producción molar, poder calorífico superior y rendimiento energético. Gasificación de aire a una hora de reacción.....	63
Tabla 6.3. Producción molar, poder calorífico superior y rendimiento energético. Gasificación de aire/agua a en una hora de reacción.	65
Tabla 6.4. Producción molar, poder calorífico superior y rendimiento energético en las reacciones de gasificación con vapor de agua.	67
Tabla 6.5. Producción molar, poder calorífico superior y rendimiento energético en las reacciones de gasificación con aire.	69
Tabla 6.6. Producción molar, poder calorífico superior y rendimiento energético en las reacciones de gasificación del polvo con vapor de agua y aire.....	71

GRÁFICOS

Gráfico 3.1. Explicación grafica de las diferencias entre la técnica SIFP y la técnica SFP. 4.	22
Gráfico 3.2. Esquema simplificado de los fundamentos de la SIFP.	23
Gráfico 5.1. Balance de masa de pirólisis de alperujo de oliva.....	45
Gráfico 6.1. Perfiles de concentración para el hidrogeno, metano, monóxido y dióxido de carbono. Gasificación con vapor de agua de grano.....	61
Gráfico 6.2. Perfiles de concentración de hidrogeno, metano, monóxido y dióxido de carbono. Gasificación de grano con aire.....	63
Gráfico 6.3. Perfiles de concentración de hidrógeno, metano, monóxido y dióxido de carbono. Gasificación de aire y vapor de agua de grano.....	65
Gráfico 6.4. Perfiles de concentración de hidrógeno, metano, monóxido y dióxido de carbono. Gasificación de polvo.....	67
Gráfico 6.5. Perfiles de concentración de hidrógeno, metano, monóxido y dióxido de carbono. Gasificación de aire de polvo.....	69
Gráfico 6.6. Perfiles de concentración de hidrógeno, metano, monóxido y dióxido de carbono. Gasificación de aire y vapor agua de polvo.....	71
Gráfico 6.7. Comparación de muestras de polvo y grano para la obtención de hidrogeno..	73
Gráfico 7.1. Comparación de la fracción sólida y poder calorífico superior en reacciones de hidrocarbonización a 170, 200 y 245 °C.....	76
Gráfico 7.2. Resultados del equipo de hidrocarbonización de Argentina.....	78
Gráfico 7.3. Comparación de los resultados obtenidos con los equipos de hidrocarbonización del grupo GAIRBER y el diseñado en Argentina.....	79

FIGURAS

Figura 1.1. Estructura química de la molécula de hemicelulosa	4
Figura 1.2. Estructura química de la molécula de celulosa.	5
Figura 1.3. Estructura de los precursores de la lignina: (a) alcohol p-cumarílico; (b) alcohol coniferílico; (c) alcohol sinapílico.....	5
Figura 1.4. Estructura del monómero de la lignina	6

CROMATOGRAMAS

Cromatograma 5.1 Perfiles cromatográficos de los productos obtenidos en las reacciones de SIFP a 300, 400 y 500 °C.....	43
Cromatograma 5.2. Perfil cromatográfico de pirólisis isotérmica de aceite de oliva a 400 °C.	47
Cromatograma 5.3. Perfil cromatográfico de pirólisis isotérmica de residuos de aceite de oliva con un 10% P/ P de aceite de oliva virgen.....	51
Cromatograma 5.4. Pirólisis isotérmica de alperujo enriquecido con aceite de girasol al 10 %P/P.....	52
Cromatograma 5.5. Comparación de pirólisis isotérmica de alperujo a 400 ° C con una FP isotérmica de Alperujo a 400°C enriquecidas con aceite de oliva al 10 % P/P.....	53
Cromatograma 5.6. Cromatograma del producto obtenido por pirólisis a 400 °C de una mezcla al 10% P/P de celulosa con aceite de oliva.....	54

ABREVIATURAS

Alp: Alperujo

CHT o HCT: Carbonización hidrotermal

FAME: siglas en inglés "Fatty Acids Metil Ester". Es una mezcla de Esteres Metílicos de Ácidos Grasos provenientes de su elaboración a partir de aceites vegetales como materias primas.

FAO: siglas en inglés: *Food and Agriculture Organization*. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura

MJ/Nm³: Mega Joules por Newton metro cubico. Unidad de poder calorífico

SIPF: Es una técnica de pirólisis denominada Pirolisis Rápida Isotérmica Escalonada, la sigla deriva del Inglés "Stepwise Isothermal Fast Pyrolysis".

PCI: Poder Calorífico Inferior

PCS: Poder Calorífico Superior

GLOSARIO

Almazara: (del árabe *المعصرة*, al-ma'sara, «la prensa») es el lugar, molino o industria donde se obtiene el aceite a partir de la oliva o aceituna; también da nombre al mecanismo con el que se exprimen los frutos.

Alpechín: líquido negruzco y fétido que se obtiene al presionar o centrifugar la pasta de aceituna.

Alperujo: es la mezcla entre alpechín y orujo.

Biochar: residuo carbonoso, también conocido como carbón vegetal ó char.

Biodiesel: ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos derivados de glicéridos vegetales o animales (FAME).

Bio oíl: producto líquido obtenido a partir de biomasa por pirólisis.

Biomasa: conjunto de recursos forestales, plantas terrestres y acuáticas, y de residuos y subproductos agrícolas, ganaderos y agroindustriales.

Hidrocarbonización: tratamiento hidrotérmico en condiciones suaves de temperatura (170-250 °C) y ambiente presurizado.

Orujo: sólido producido durante la extracción de aceites o vinos.

Pasivo ambiental: residuo que deteriora el ambiente y requiere remediación.

Pirólisis o termólisis: degradación térmica de un compuesto químico.

Piro oíl: producto líquido generado por pirólisis de cualquier material.

Poder Calorífico Inferior (PCI): Es la cantidad total de calor desprendido en la combustión completa de una unidad de masa de combustible.

Poder Calorífico Superior (PCS): Es la cantidad total de calor desprendido en la combustión completa de una unidad de masa de combustible cuando el vapor de agua originado en la combustión está condensado y, por consiguiente, se tiene en cuenta el calor desprendido en este cambio de fase.

RESUMEN

La actividad productiva de aceite de oliva, ha experimentado en la provincia de Catamarca un notable crecimiento. Esta actividad genera grandes volúmenes de un residuo semisólido llamado alperujo que deriva de la extracción del aceite por métodos físicos. Esta biomasa es rica en lignina, celulosa y hemicelulosa.

El proyecto de Tesis se focalizó en la evaluación del comportamiento de este pasivo ambiental frente a diversas técnicas termoquímicas, explorando la factibilidad de obtención de productos de mayor valor agregado para ser utilizados en distintas industrias y/o centros de investigación. El estudio consistió en la identificación y cuantificación relativa de los productos generados por pirólisis, gasificación y carbonización hidrotermal de alperujo (pulpa, piel y hueso de aceituna). En una segunda instancia se optimizaron las condiciones de reacción para maximizar el rendimiento de aquellos productos de potencial interés productivo y finalmente se evaluaron alternativas de separación de los mismos a mayor escala.

La Pirólisis Escalonada Isotérmica es una técnica adecuada para la obtención de compuestos en química fina a partir de alperujo. Se comprobó la presencia de biodiesel derivado del aceite de oliva residual. Este hecho novedoso indica la necesaria participación de los componentes del alperujo, o derivados térmicos del mismo, para explicar la transformación de los glicéridos en biodiesel. La técnica utilizada puede ser fácilmente trasladada a escala industrial mediante un proceso continuo y el biodiesel, así como los derivados fenólicos obtenidos, permitirían aportar al financiamiento del manejo y remediación de este residuo.

La gasificación del polvo (pulpa y piel) empleando diversos agentes (aire, vapor de agua, y mezcla de ambos) permite obtener un gas de composición variable, dependiendo de las condiciones experimentales (temperatura y atmósfera oxidante). El vapor de agua es el agente que produce mayor proporción de H_2 , en fase gaseosa.

En la hidrocarbonización, la temperatura empleada es baja (170 a 250°C) dentro de las variantes termoquímicas conocidas y ello ayuda a disminuir los requerimientos de energía que es un parámetro deseable en el aprovechamiento de biomasa. Por otro lado se evita la formación de un exceso de alquitranes que complican en general el tratamiento de efluentes. En nuestras experiencias los mejores resultados de poder calorífico del biochar, se obtuvieron a 245°C. A partir de la muestra de polvo se obtuvo a las 20 horas tenemos un 37% de rendimiento de sólido y el mejor poder calorífico, mientras que en el caso del grano el mismo fue de 45% a las 10 horas.

ABSTRACT

The productive activity of olive oil has experienced a remarkable growth in the province of Catamarca. This activity generates large volumes of a semisolid residue called alperujo that derives from the extraction of the oil by physical methods. This biomass is rich in lignin, cellulose and hemicellulose.

The thesis project focused on the evaluation of the behavior of this environmental liability against various thermochemical techniques, exploring the feasibility of obtaining higher added value products to be used in different industries and / or research centers. The study consisted in the identification and relative quantification of the products generated by pyrolysis, gasification and hydrothermal carbonization of alperujo (pulp, skin and olive bone). In a second instance, the reaction conditions were optimized to maximize the yield of those products of potential productive interest, and alternatives were finally evaluated for their separation on a larger scale.

Isothermal Stepped Pyrolysis is a suitable technique for obtaining compounds in fine chemistry from alperujo. The presence of biodiesel derived from residual olive oil was verified. This novel fact indicates the necessary participation of the components of the alperujo, or thermal derivatives thereof, to explain the transformation of glycerides into biodiesel. The technique used can be easily transferred on an industrial scale through a continuous process and biodiesel, as well as the phenolic derivatives obtained, would contribute to the financing of the management and remediation of this waste.

The gasification of the powder (pulp and skin) using different agents (air, water vapor, and mixture of both) allows to obtain a gas of variable composition, depending on the experimental conditions (temperature and oxidizing atmosphere). Water vapor is the agent that produces the highest proportion of H₂ in the gas phase.

In hydrocarbonization, the temperature used is low (170 to 250 ° C) within the known thermochemical variants and this helps to decrease the energy requirements which is a desirable parameter in biomass utilization. On the other hand, it prevents the formation of an excess of tars that generally complicate the treatment of effluents. In our experiments the best results of calorific value of biochar were obtained at 245 ° C. From the dust sample was obtained at 20 hours we have a 37% solid yield and the best calorific value, while in the case of the grain it was 45% at 10 hours.

OBJETIVOS GENERALES

Los residuos generados en el monte del olivar (poda de los olivos), la producción de aceituna de mesa y la industria extractiva del aceite de oliva alcanzan volúmenes considerables en la provincia de Catamarca. Estos, sin tratamientos adecuados, provocan eventos de contaminación degradando los medios, agua, suelo y modificando de modo negativo el paisaje de las zonas afectadas. La problemática de los residuos oleícolas debe ser considerada prioritaria si se analiza en forma particular la cifra de 23 millones de kg/año de residuos totales generados, conformada en un 60%P/P por alperujo, biomasa rica en lignina, celulosa y hemicelulosa.

La composición del alperujo varía según ciertas condiciones como el clima, el tipo de aceituna, el sistema de extracción de aceite, pero en general contiene sustancias tales como ácidos grasos, polifenoles hidrosolubles, alto contenido de materia orgánica y de compuestos lignocelulósicos difíciles de biodegradarse y reincorporarse como nutrientes a los suelos, lo cual hace que resulte un residuo fitotóxico.

Este trabajo de tesis apuntó al desarrollo de una metodología que permitiera transformar este pasivo ambiental (alperujo), en productos con valor agregado mediante la aplicación de procesos termoquímicos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 🌿 Identificar y cuantificar los productos obtenidos en la pirólisis, gasificación e hidrocarbonización del residuo del aceite de oliva focalizando la atención en aquellos con potencial aplicación productiva.
- 🌿 Optimizar los diversos procesos buscando las condiciones de máximo rendimiento de dichos productos.

1 BIOMASA



NUNCA SE SABE LO FUERTE QUE
ERES...HASTA QUE EL SER FUERTE SEA LA
ÚNICA OPCIÓN QUE TIENES

Cayla Mills

La actividad agrícola y agroindustrial produce grandes cantidades de residuos que normalmente son desechados o incinerados impactando negativamente en el medio ambiente. Estos residuos forman parte de la denominada biomasa, rica en celulosa, hemicelulosa, lignina y una gran variedad de compuestos químicos como terpenos, ácidos resínicos, fenoles, hidratos de carbono.

La palabra biomasa está formada con raíces griegas y significa “materia orgánica producida por los seres vivos como consecuencia de sus actividades vitales”. Sus componentes léxicos son **bios** (vida) y **madza** (masa).¹

La Real Academia Española (RAE) reconoce dos grandes significados del término biomasa. Por un lado, el concepto alude a la materia orgánica que se genera a través de un proceso biológico (ya sea inducido o espontáneo) y que puede emplearse para producir energía. Por otra parte, biomasa es la totalidad de la materia de los organismos que habitan en un cierto lugar, que se expresa en peso por unidad de volumen o de área.²

La biomasa, como recurso energético, puede clasificarse en biomasa natural, residual y los cultivos energéticos.³

- 🌿 La biomasa natural es la que se produce en la naturaleza sin intervención humana. Por ejemplo, la caída natural de ramas de los árboles (*poda natural*) en los bosques.
- 🌿 La biomasa residual es el subproducto o residuo generado en las actividades agrícolas (poda, rastrojos, etc.), silvícolas y ganaderas, así como residuos de la industria agroalimentaria (alpechines, bagazos, cáscaras, vinazas, etc.) y en la industria de transformación de la madera (aserraderos, fábricas de papel, muebles, etc.), así como residuos de depuradoras y el reciclado de aceites.
- 🌿 Los cultivos energéticos son aquellos que están destinados a la producción de biocombustibles. Además de los cultivos existentes para la industria alimentaria (cereales, caña de azúcar y remolacha para producción de bioetanol y oleaginosas como colza, soja y girasol que pueden ser utilizadas para producción de biodiesel), existen otros cultivos como los lignocelulósicos forestales y herbáceos.²

1.1. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA BIOMASA DE RESIDUOS FORESTALES

La biomasa procedente de los residuos forestales está compuesta, principalmente por hemicelulosa, celulosa, lignina y material extractivo en pequeñas cantidades. Las concentraciones relativas (expresadas en % P/P) de celulosa, hemicelulosa y lignina, varían en función de la especie y se distribuyen, generalmente, entre un 40-60% P/P, 15-30% P/P y 10-30% P/P respectivamente, mientras los extractivos no forman parte de la estructura de la pared celular y está compuesta por terpenos, ácidos resínicos, ácidos grasos y fenoles insaponificables y puede variar dependiendo del tipo de biomasa entre un 2-8 % en peso.⁴

Los extractivos se consideran como compuestos orgánicos lipofílicos o hidrofílicos, que pueden ser extraídos de una muestra de biomasa vegetal usando solventes orgánicos no polares, neutros (éter, acetona, tetrahidrofurano) o agua. En forma general los extractivos también pueden clasificarse como: alifáticos y/o acíclicos, fenólicos y otros⁵.

La hemicelulosa (Figura 1.1) es una cadena lineal con numerosas ramificaciones formada por varias unidades de azúcares diferentes, D-xilosa, L-arabinosa, D-glucosa, D-galactosa, D-manosa, ácido glucurónico, que se unen en diferentes proporciones y al azar en una estructura amorfa.^{6,7}

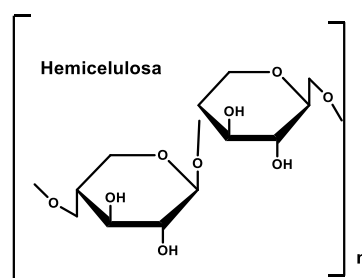


Figura 1.1. Estructura química de la molécula de hemicelulosa.

La celulosa (Figura 1.2), a diferencia de la hemicelulosa, está constituida por estructuras cristalinas (altamente ordenadas) y amorfas (desordenadas). Entre ellas no existen fronteras bien definidas. La celulosa es un homopolisacárido lineal, sin ramificaciones, formado por hasta 15.000 unidades de β -D(+)-glucosa en forma piranósica unidas entre sí por un

enlace β -1,4. Las cadenas lineales se colocan de forma antiparalela y ordenada, formando microfibrillas que favorecen la formación de enlaces y puentes de hidrógeno que dan una mayor rigidez y estabilidad térmica a la molécula de celulosa.^{6,8,9}

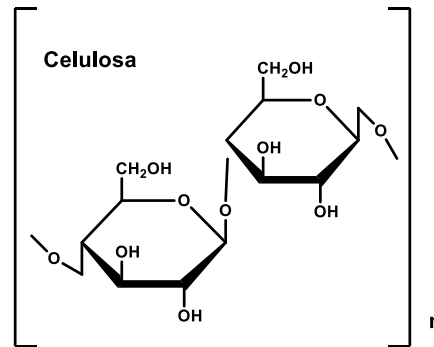


Figura 1.2. Estructura química de la molécula de celulosa.

La lignina es uno de los polímeros más abundantes en el mundo vegetal. Esta actúa como aglomerante de las fibras de celulosa debido a su carácter hidrófobo y generalmente se encuentra unida a los polisacáridos por unidades arabinosa, xilosa y galactosa por enlaces del tipo glicosídico y éter bencílico.¹⁰ Estructuralmente, es una molécula polifenólica, física y químicamente heterogénea, amorfa y constituida completamente por anillos aromáticos ramificados a partir de la polimerización y deshidrogenación de unidades de fenilpropano, alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcoholes p-cumarílico.^{5 6 10} Figura 1.3

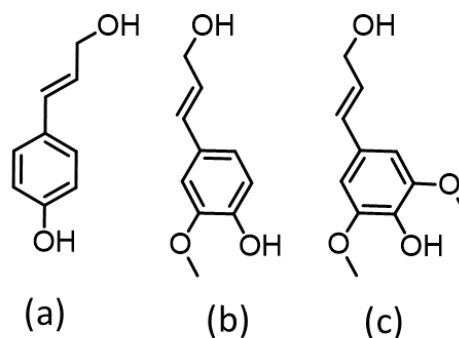


Figura 1.3. Estructura de los precursores de la lignina: (a) alcohol p-cumarílico; (b) alcohol coniferílico; (c) alcohol sinapílico.

La hemicelulosa, celulosa y lignina se entrelazan para formar la pared celular de las células que componen la madera. Su estructura y composición química van a determinar las propiedades químicas, mecánicas y físicas de la biomasa y por lo tanto, los rendimientos y la composición de las fracciones obtenidas en los procesos de descomposición térmica.

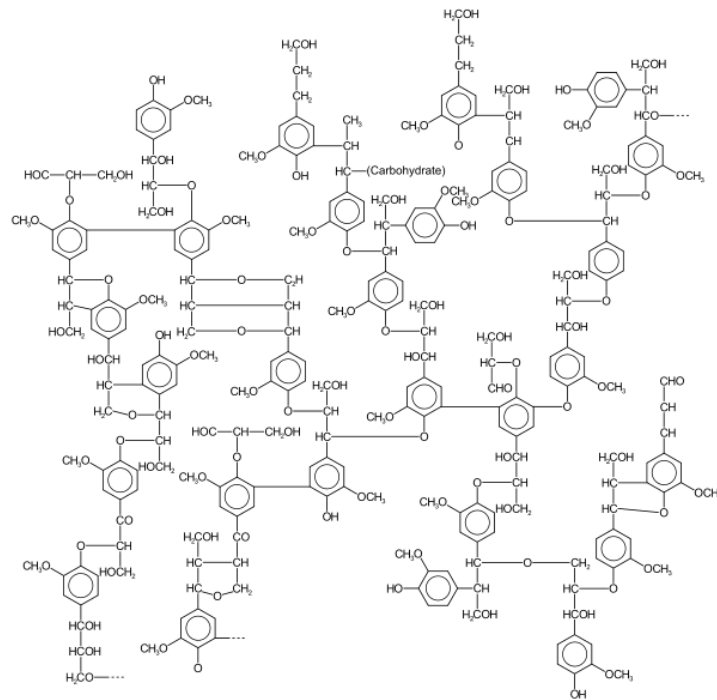


Figura 1.4. Estructura del monómero de la lignina.

2 BIOMASA DE LA CADENA PRODUCTIVA DEL OLIVO



NACIMOS PARA COMETER ERRORES, NO
PARA FINGIR SER PERSONAS PERFECTAS

PAULO COELHO

Esta biomasa goza de una posición privilegiada debido a ventajas como la centralización y la posibilidad de crear nuevos empleos en áreas rurales relacionados con su tratamiento y obtención de productos con valor agregado (carbón activado, compost, polifenoles, biogás, entre otros).

Para la contabilización de Biomasa disponible se realizó un relevamiento de los cultivos leñosos preponderantes en la provincia de Catamarca donde se han desarrollado las nuevas plantaciones de olivo, a partir de imágenes de alta resolución e imágenes Landsat. ¹¹

Los departamentos relevados Andangalá, Belén, Capayán, Capital, Fray Mamerto Esquiú, La Paz, Pomán, Santa Rosa, Tinogasta y Valle Viejo en la provincia de Catamarca. La superficie estudiada, ocupada por frutales, asciende a 33.104 m² en la provincia de Catamarca distribuidos del siguiente modo: el 87% está ocupado por olivos y un 13% por frutales en los que se incluye la vid con un 7% y el nogal con un 4% del total. De tal modo que de la poda de los distintos frutales se obtiene un total de 83.612 tn anuales para esta provincia. Por lo que la superficie de frutales ocupados por olivos es de 28.801 m² y residuo de poda por olivos son 72.742 toneladas, como se muestra en la Tabla 2.1. ¹²

En la provincia de San Fernando del Valle de Catamarca, los departamentos con más disponibilidad de residuos biomásicos son Capayán, Pomán, Valle Viejo, Tinogasta y Capital. ¹³




Tabla 2.1. Residuos biomásicos en la provincia de Catamarca.

<i>DEPARTAMENTO</i>	<i>TOTAL BIOMASA (Tn)</i>
<i>Capayán</i>	35.918
<i>Pomán</i>	24.401
<i>Valle Viejo</i>	22.442
<i>Tinogasta</i>	10.720
<i>Capital</i>	9.420
<i>Fray Mamerto Esquiú</i>	3.213
<i>Belén</i>	2.037
<i>Andangalá</i>	1.485
<i>Santa Rosa</i>	1.450
<i>Paclín</i>	234
<i>La Paz</i>	41
<i>El Alto</i>	28

2.1 ELABORACIÓN DEL ACEITE DE OLIVA

El aceite de oliva se extrae de la aceituna, que es el fruto del olivo. La composición de este fruto en el momento de la recolección es muy variable, dependiendo de la variedad de aceitunas, del suelo, del clima y del cultivo.¹⁴

(2) Por término medio, las aceitunas llevan en su composición:

-  Aceite: 18-32% V/P
-  Agua de vegetación: 40-55% V/P
-  Hueso y tejidos vegetales: 23-35% P/P

Todas las variedades de olivas producen excelentes aceites vírgenes -cada uno con sus características particulares- siempre y cuando las aceitunas estén sanas, se molturan el mismo día de la recolección y el aceite se almacene de forma apropiada.¹⁵

2.1.2 Extracción

La extracción es la fase en la que se separa el aceite, contenido en la masa que sale de la batidora, del resto de componentes de la aceituna; agua, hueso, piel, etc.¹⁶

Extracción por presión

Es el sistema tradicional, la pasta que resulta del batido se prensa, envolviéndola en capazos o capachos redondos de esparto entretejido, que actúan como desagües, filtrando los líquidos y reteniendo los sólidos. El líquido, transvasado mediante un canal en la base de la prensa denominado *jamilera* de una a otra tinaja, se decanta, por lo que libera al aceite de las sustancias que tenga en suspensión.¹⁷

Extracción continúa por centrifugación

El aceite de la primera extracción es el más valorado, y según se vuelve a exprimir se obtienen aceites de diferentes calidades. Para obtener un litro de aceite de primera extracción se necesitan unos cinco kilos de aceitunas. Estos aceites se conocen con el nombre genérico de aceite de oliva virgen. Para separar el aceite (fase oleosa) del resto de componentes de la aceituna se recurre a diferentes métodos de extracción. El primero método de

extracción es el sistema tradicional, luego de la molienda de las aceitunas, se hace un batido cuya pasta resultante se prensa, envolviéndola en capazos o capachos redondos de esparto entretejido, que actúan como desagües, filtrando los líquidos (aceite y agua de vegetación) y reteniendo los sólidos (alperujo). El líquido, transvasado mediante un canal en la base de la prensa denominado jamilera de una a otra tinaja, se decanta, por lo que libera al aceite de las sustancias que tenga en suspensión. Este sistema está en desuso. El segundo método de extracción continúa es por centrifugación. Es un procedimiento utilizado a nivel industrial, que resulta más eficiente y económico. En él, la pasta (aceituna molida), una vez batida, se centrifuga, siempre sin añadir productos químicos ni calor. Gracias a la distinta densidad de los líquidos, los productos extraídos se separan en niveles, los más densos (agua de vegetación y alperujo) y los menos densos (aceite).¹⁸

Dentro de este sistema de centrifugado se distingue:

Sistema de tres fases: En este sistema a la mezcla obtenida del batido de la pasta de aceituna se le añade agua y posteriormente se centrifuga, obteniendo así: aceite por un lado y alpechín junto a orujo por otro.

Sistema de dos fases: En este sistema la mezcla obtenida del batido de la pasta de aceituna, se centrifuga directamente, en él los residuos sólidos y líquidos de la molienda salen juntos, formándose una pasta que se denomina alperujo. En este sistema de dos fases, el residuo es semisólido y contiene en algunos casos hasta un 75% V/P de agua. Además es un proceso de obtención de aceite que utiliza menos agua que el de tres fases. (Figura 2.1.)

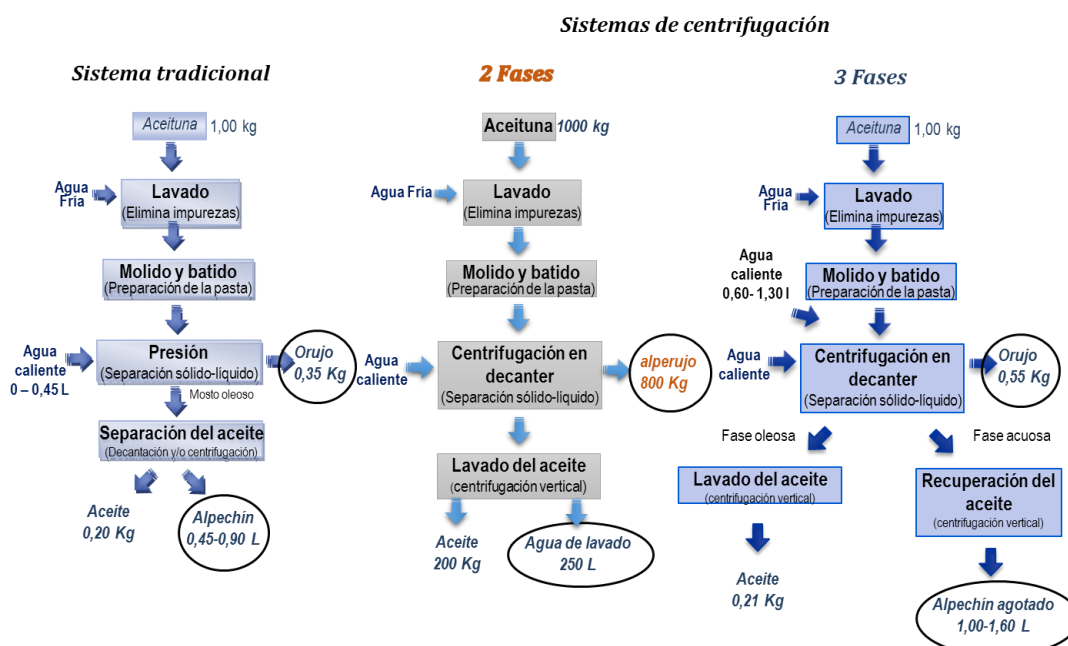


Figura 2.1. Esquema general que representa los sistemas de extracción del aceite de oliva y sus diferentes residuos.

2.2 RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DEL ACEITE DE OLIVA

La producción de aceite de oliva es una de las principales actividades económicas de la provincia de Catamarca. Sin embargo, el proceso de extracción genera un residuo con dificultades para su biodegradación, por lo que es una fuente potencial de contaminación para suelos. A pesar de la introducción en los años 90 de sistemas de separación mejorados que reducen la cantidad de agua necesaria para el proceso y el residuo líquido generado en el mismo, los problemas de toxicidad y de la gestión final del residuo persisten. El alperujo surge de los nuevos sistemas de molturación de centrifugación de dos fases. Los sistemas tradicionales de separación en tres fases dan como residuos alpechín y orujo. El tratamiento del alpechín fue un problema solucionado por la introducción del sistema extractivo de dos fases. Este sistema produce un residuo que es mezcla de alpechín y orujo (alperujo).^{21,22,23,24}

El alperujo es un subproducto con humedades muy altas (55-65%) y es de difícil manejo, se aprovecha su aceite restante a través de una nueva centrifugación y/o mediante su extracción con disolventes. Este aceite extraído, según la legislación europea, será aceite de orujo de oliva.^{25,26}

En Argentina por el momento no se extrae aceite de orujo, esto se debe a los altos costos de transporte para el traslado del residuo a la planta de extracción.

Este residuo presenta métodos de reutilización o valorización. Los usos de alperujo más importantes que hasta la fecha se conocen son: extracción de aceite de orujo (en Europa), material combustible en horno de industrias, generación de energía térmica y eléctrica y finalmente, como base para generar abonos orgánicos.^{27,28}

2.2.1 RESIDUO DE ACEITUNA DE MESA

La producción nacional de aceitunas en conserva, fluctúa alrededor de las 90.000 toneladas, las exportaciones representan más del 65 % del total elaborado. El 95% se destina a Brasil, fundamentalmente como producto con cierto grado de diferenciación, sólo el 10% es fraccionado para consumo. La Argentina varía entre el 3º y 5º exportador mundial de aceitunas de mesa, con la inserción de nuevas variedades desde 1999. Dentro los residuos generados en la producción de conservas de aceitunas se encuentran: las soluciones de lejía, aguas de lavado y salmueras de fermentación, que constituyen la mayor contaminación en aguas residuales, en el caso particular de las conservas de aceitunas sin hueso, presentan como residuo adicional al proceso, el hueso de aceituna.

El hueso de aceituna, como biomasa tiene la ventaja adicional sobre otras de concentrarse en las plantas procesadoras, lo cual facilita su disponibilidad para aplicaciones diversas, sin costos relevantes de flete, que suele ser un factor de costo importante en la utilización de biomasa.

2.2.2 RESIDUO DE PODA DE OLIVOS

Los olivos han de podarse todos los años. Hay varios tipos de poda que se pueden hacer en olivos. La primera es la poda de formación del olivo. Consiste en dirigir el tamaño del árbol cuando este es joven. Se trata de dirigir la estructura principal sobre la que luego crecerá el resto del olivo. Esta poda se debe hacer una o dos veces en los 10 primeros años de vida

del olivo. La segunda poda se denomina aclareo del olivo, consiste en podar aquellas ramas que no permiten el paso de la luz al resto de la copa del olivo impidiendo su adecuado desarrollo. Finalmente, la poda de pinzamiento, se realiza cada uno o dos años. No se trata de una poda drástica, sino una poda ligera que consiste en quitar las ramas que sobresalen de la forma que le hemos dado a nuestro olivo.^{8 13}

La madera de árboles de oliva es un residuo agrícola disponible como material ligno-celulósico renovable, su bioconversión facilitaría su eliminación como residuo en lugar de la quema o trituración.

3 . PROCESOS TERMOQUÍMICOS DE CONVERSIÓN DE BIOMASA



VEO EL PASADO COMO ALGO NECESARIO
PARA LLEGAR A DONDE HOY ESTOY.

Louise Hay

Conocer el comportamiento térmico de la biomasa facilita la interpretación de la interacción entre sus componentes (lignina, celulosa y hemicelulosa) y como podrían modificarse en la formación de productos derivados de la degradación individual de los mismos. Estudios previos muestran que la descomposición de la biomasa por procesos termoquímicos puede ser dividida de la siguiente forma ^{29,30}:

1. Separación del agua retenida (150 – 170 °C)
2. Formación de gases: monóxido y dióxido de carbono (170-900°C)
3. Descomposición térmica de la hemicelulosa (220- 315°C)
4. Descomposición térmica de la celulosa (300-400°C)
5. Descomposición térmica de la lignina (120- 900°C)

La composición química y las características estructurales de lignina, celulosa y hemicelulosa permiten explicar las diferencias en sus comportamientos térmicos. Si la temperatura de descomposición es muy elevada se generan reacciones sucesivas de las macromoléculas componentes de la muestra dando productos de bajo peso molecular, mayoritariamente gaseosos o muy volátiles, hidrocarburos ligeros, CO, CO₂ y H₂ que enriquecen la fracción gaseosa.

Los productos obtenidos en la fase líquida de la pirólisis constituyen el llamado bio oil. Para maximizar el rendimiento de bio-oil resultante de la pirólisis de la biomasa, se requiere temperaturas entre 450 y 550 °C, alta velocidad de calentamiento y corto tiempo de residencia de la fase gaseosa en el interior del reactor. ^{7,29,31,32}

Existen un gran número de procesos de conversión termoquímica que producen combustibles y productos químicos de interés a partir de materias primas renovables. Estos procesos han sido ampliamente estudiados y se pueden dividir en cuatro subcategorías en función de los parámetros de operación:

- 🔦 Combustión
- 🔦 Pirólisis
- 🔦 Gasificación
- 🔦 Hidrocarbonización

3.1 CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA POR COMBUSTIÓN

Es el proceso mediante el cual la biomasa se transforma en gases calientes, con temperaturas alrededor de 800-1000 °C, al aplicar una energía térmica elevada en presencia de oxígeno. En la práctica, solo es posible combustionar biomasa con una humedad inferior al 50% P/P. La combustión se puede realizar a pequeña escala (calefacción) o en grandes plantas de escala industrial. La co-combustión de la biomasa en las centrales eléctricas junto al carbón es una opción atractiva debido a su alta eficiencia de conversión en energía. A pesar de ello, la combustión no se considera la mejor opción como proceso de conversión ya que no produce combustibles que puedan ser almacenados y posteriormente utilizados (bioaceites o biogás).³³

Durante la combustión el carbono y el hidrógeno de la biomasa reaccionan con el oxígeno para formar CO₂ y vapor de agua que libera calor. Por tanto no es posible dar un balance de materia.

Los usos del calor generado durante la reacción pueden ser aprovechados, como ocurre en el caso de las calderas de vapor, en las que el calor puede ser recuperado por condensación del agua. Respecto al uso de la biomasa como co-combustible, el problema fundamental es que se producen emisiones de SO₂ o NO_x, entre otros, a la atmósfera.

3.2 CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA POR PIRÓLISIS

La pirólisis es un proceso termoquímico que convierte la materia orgánica en combustible útiles, con un alto rendimiento, mediante calentamiento a temperatura moderadamente alta (350-650 °C) y en ausencia de oxígeno.

³⁴ Desde un punto de vista químico, la pirólisis es un proceso complejo. Generalmente, se lleva a cabo a través de una serie de reacciones en las que influyen diversos factores: la estructura y composición de la materia prima, la tecnología utilizada, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso.^{35,36} Estos factores pueden dar lugar a materiales o fases de distinta naturaleza que pueden ser sólidos, gaseosos o líquidos.

🔦 FASE SÓLIDA: FORMACIÓN DEL BIOCARBÓN

El biocarbón, biochar, o carbón vegetal se define como el residuo carbonoso que queda tras un proceso de pirólisis. La formación de carbón vegetal a partir de biomasa es compleja. Los mecanismos/etapas de formación de biochar durante la pirólisis son:³⁷

En la etapa inicial, se produce la eliminación de agua (humedad de la biomasa) y una cierta volatilización de compuestos. En la etapa intermedia, se produce el biocarbón primario (biochar). Este biocarbón primario se origina tras una rápida volatilización de compuestos orgánicos, con la consiguiente generación de gases. En la etapa final, el biocarbón primario se descompone lentamente formando sólidos residuales con un alto contenido en carbono fijo (es la parte que no es volátil y que queda en estado sólido). Este residuo, se reordena formando el biocarbón secundario o residuo final de la transformación térmica.³³ El rendimiento en peso del biocarbón, depende de las condiciones y los parámetros de operación del proceso de pirólisis, de la temperatura final y de la composición de la biomasa. Este rendimiento disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura y la velocidad de calentamiento de la biomasa, al favorecerse de este modo la generación de gases y la formación de un carbón muy reactivo, de alta porosidad, que evoluciona hacia la formación de compuestos volátiles. En estas condiciones de rápido calentamiento, se ha comprobado además, que se produce un incremento en la formación de alquitrán o tar.³⁸

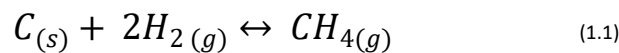
Otro de los factores que afecta al rendimiento en biocarbón es la proporción entre los componentes de la biomasa (hemicelulosa/celulosa/lignina). El rendimiento en peso del biocarbón es menor en maderas con contenidos altos de celulosa. Esto se atribuye al comportamiento de la celulosa durante la degradación térmica, que como se ha descrito anteriormente, apenas deja residuo carbonoso. Por el contrario, a mayores contenidos de lignina en la biomasa inicial mayor será el rendimiento en peso del biocarbón debido a la gran estabilidad térmica que presenta. Por lo tanto, bajas temperaturas de proceso, velocidad de calentamiento lenta y mayor contenido en lignina son los tres factores fundamentales que favorecen la producción de biocarbón en un proceso de pirólisis de biomasa.⁵

🔦 FASE GASEOSA: FORMACIÓN DE GAS DE SÍNTESIS

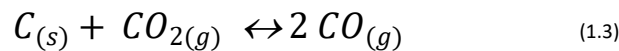
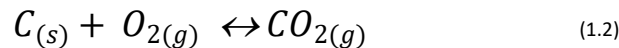
El gas de síntesis o Sintegas (Syngas, en inglés) es un combustible gaseoso obtenido a partir de sustancias ricas en carbono (hulla, carbón, coque, nafta, biomasa) sometidas a un proceso químico a alta temperatura. Contiene cantidades variables de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H₂). Los principales gases producidos en la pirólisis o en la degradación termoquímica de la biomasa son monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e hidrógeno (H₂) y pequeñas cantidades de otros hidrocarburos y vapor de agua.^{39,40} En el esquema 3.1 se resumen las principales aplicaciones del gas de síntesis.

La formación de estos gases, se produce a través de una serie de etapas, entre las que se incluyen:

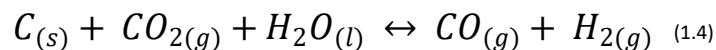
1º Formación de metano a partir del carbono del biochar



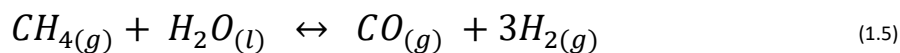
2º Formación de óxidos a partir del carbono del biochar



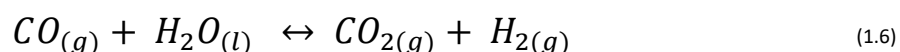
3º Formación de H₂ y CO a partir del carbono del biochar



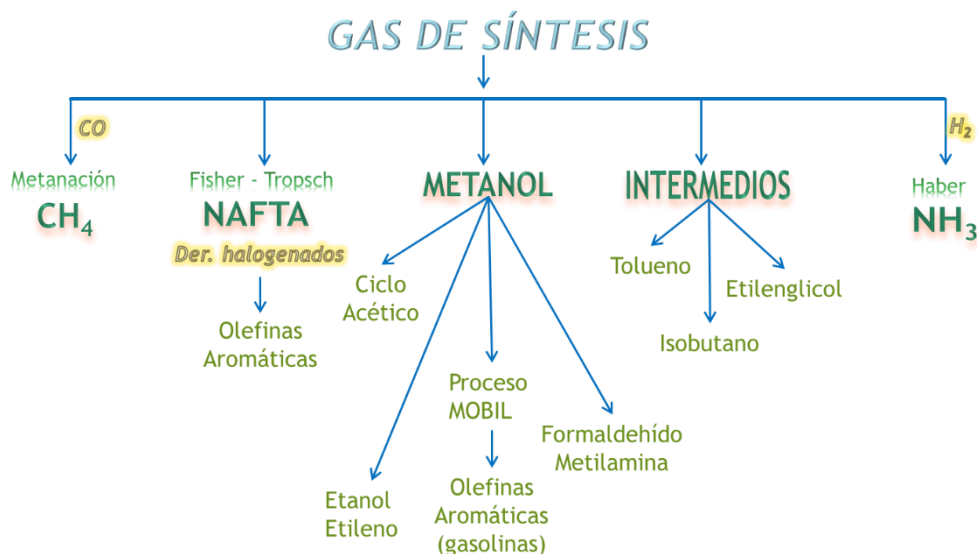
Cuando este gas se utiliza como producto intermedio para la síntesis industrial de hidrógeno a gran escala (utilizado principalmente en la producción de amoníaco), también se produce a partir de gas natural (a través de la reacción con vapor de agua ó “steam reforming”)) como sigue:



Con el fin de producir más hidrógeno a partir de esta mezcla, se añade más vapor y así se produce el desplazamiento de la reacción del gas de agua ó water gas shift:



El hidrógeno debe separarse del CO₂ para poder usarlo. Esto se realiza principalmente por adsorción por oscilación de presión (PSA, en inglés), limpieza de las aminas producidas y el empleo de reactores de membrana.



Esquema 3.1. Principales aplicaciones del gas de síntesis.

TRATAMIENTO POSTERIOR DEL GAS DE SÍNTESIS

El gas de síntesis puede ser utilizado en el proceso Fischer-Tropsch para producir diésel, o convertirse en metano y en dimetiléteres en procesos catalíticos. Si el gas de síntesis es tratado posteriormente mediante procesos criogénicos para su licuación, debe tenerse en cuenta que esta tecnología tiene grandes dificultades en la recuperación del monóxido de carbono puro si están presentes volúmenes relativamente grandes de nitrógeno, debido a que el monóxido de carbono y el nitrógeno poseen puntos de ebullición muy similares que son $-191,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-195,79\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Algunas tecnologías de procesado eliminan selectivamente el monóxido de carbono por complejación / descomplejación del monóxido de carbono con cloruro de aluminio cuproso (CuAlCl_4), disuelto en un líquido orgánico como el tolueno. El monóxido de carbono purificado puede tener una pureza superior al 99%, lo que lo convierte en una buena materia prima para la industria química. El gas residual del sistema puede contener dióxido de carbono, nitrógeno, metano, etano e hidrógeno. Dicho gas residual puede ser procesado en un sistema de adsorción por oscilación de presión para eliminar el hidrógeno, y este hidrógeno puede ser recombinado en la proporción adecuada junto con monóxido de carbono para la producción catalítica de metanol, diésel por el proceso Fischer-Tropsch, etc. La purificación criogénica (condensación fraccionada), que requiere mucha energía, no es muy

adecuada para la fabricación de combustible, simplemente porque la ganancia de energía neta es muy reducida.^{41,42}

📌 FASE LIQUIDA: FORMACIÓN DE BIO OIL Y OTROS PRODUCTOS

Los biooils o bioaceites también llamados aceites de pirólisis, son líquidos de color marrón oscuros con olor característico a humo, con composición muy diferente a los derivados del petróleo pero sumamente compleja, con concentraciones muy variadas, lo que refleja la multiplicidad de reacciones que ocurren durante la pirólisis. En consecuencia la identificación de sus componentes, es muy difícil, por lo que la técnica de cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) y fraccionamiento de solventes suele ser una buena opción. Son mezclas complejas de especies derivadas de la fragmentación de los tres componentes principales de la biomasa: celulosa, hemicelulosa y lignina, un pH ácido y densidades de 1 o 1,2 g/cm³ varía según el contenido de agua.^{43,44}

3.2.1 TIPOS DE PIRÓLISIS

Esta técnica de conversión termoquímica de la biomasa se clasifican considerando la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia y la temperatura final en: carbonización, pirólisis convencional, pirólisis rápida, pirólisis flash ó ultra rápida. Tabla 3.1

Tabla -3.1. Tipos de pirolisis en función del tiempo de residencia, la velocidad de calentamiento y temperatura y los productos obtenidos de interés en cada una de ellos.^{4 39}

PROCESO	TIEMPO DE RESIDENCIA	VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	TEMPERATURA (°C)	PRODUCTOS
CARBONIZACIÓN ^{45 46}	Días	Muy lenta	400	Biochar
PIRÓLISIS CONVENCIONAL ^{33 47}	5 – 30 min	Lenta	600	Gas- líquido pirolíticos y biochar
PIRÓLISIS RÁPIDA ^{4 39}	0,5 – 5 segundos	Muy rápida	650	Bioaceites
PIRÓLISIS FLASH Ó ULTRARÁPIDA ^{48 49 50}	< 1 segundos	Rápida	< 650	líquido pirolíticos y gas

🔦 PIRÓLISIS CONVENCIONAL tiene lugar a con una velocidad de calentamiento alcanzando una temperatura máxima entre 500-900 °C. En estas condiciones, se obtienen tres productos: sólidos, líquidos y gases, en proporciones significativas.

🔦 PIRÓLISIS RÁPIDA (PR) es el proceso por el cual el material se calienta rápidamente en ausencia de oxígeno y a temperaturas altas (650 °C). Se utiliza sobre todo para la producción de bioaceites ya que los rendimientos en peso de esta fracción son muy superiores a los que se obtienen en la pirólisis convencional. La velocidad de calentamiento elevada junto con un enfriamiento rápido provoca que la condensación de la fracción líquida se produzca sin que se lleven a cabo las reacciones de craqueo de los compuestos de elevado peso molecular, que pasan a formar parte de los gases no condensados. A escala comercial solamente se ha logrado con reactores de lecho fluido y se han instalado plantas pilotos en varios lugares dentro de la Unión Europea.

🔦 FLASH PIRÓLISIS (FP) O PIRÓLISIS ULTRARRÁPIDA (PU) Cuando la temperatura del proceso es más elevada (1000 °C) y los tiempos de residencias son aún más cortos, la pirólisis se denomina ultrarrápida. En este caso, el mayor rendimiento corresponde a los gases. Sin embargo, la flash pirólisis es una vía prometedora en lo que respecta a la producción de bioaceites. La conversión de la biomasa en aceite crudo puede tener un rendimiento de hasta el 70 %. Los aceites pueden ser usados en turbinas y motores, aunque existen problemas en su uso debido a las propiedades fisicoquímicas intrínsecas de los aceites; una baja estabilidad térmica, corrosividad y bajo poder calorífico. En los procesos de flash pirólisis, las condiciones de operación se pueden variar, para favorecer la producción de gas (flash-gas) o de líquidos (flash-líquidos).⁴² La Tabla -3.1 compara los rendimientos típicos de las fracciones obtenidas en los diferentes tipos de pirólisis. La pirólisis, es por tanto, un proceso flexible, que permite, mediante el uso de la tecnología adecuada, favorecer la producción de gases, líquidos o aceites y biocarbones.

🔦 PIRÓLISIS RÁPIDA ISOTÉRMICA ESCALONADA Ó STEPWISE ISOTHERMAL FAST PYROLYSIS (SIFP) La técnica consiste en someter una misma muestra a reacciones consecutivas usando temperaturas cada vez más altas con una rampa del orden de 100 °C. (Gráfico 3.1)

Los componentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina) tienen distintas temperaturas de descomposición, lo que hace que la pirólisis isotérmica escalonada sea una buena alternativa para disminuir la variedad de compuestos obtenidos. Esta técnica se la conoce por el nombre de SIFP sus siglas en inglés, *Stepwise Isothermal Fast Pyrolysis* ó Pirólisis Rápida Isotérmica Escalonada, ya que la temperatura se mantiene constante en las diferentes condiciones de reacción y no aumenta gradualmente, como es el caso de la técnica pirólisis rápida isotérmica (PRI) ó *Stepwise Fast Pyrolysis* (SFP).^{4,51,52,53} (Gráfico 3.1)

En la pirólisis rápida isotérmica escalonada existen diversos caminos de reacción con distintas energías de activación, las cuales serán alcanzadas siempre y cuando la temperatura del reactor les provea el mínimo energético requerido. En esta grafica se observa, de manera simplificada, el propósito de aumentar la temperatura de manera escalonada, para obtener mezclas más simples de compuestos en cada reacción. A la temperatura T1 solo se obtendrán productos derivados de aquellos procesos con energía de activación E_{a1} o menores, a la temperatura T2 los provenientes de las reacciones con E_{a2} o menores y así sucesivamente. Esto se puede ver más claramente en el gráfico 3.2.

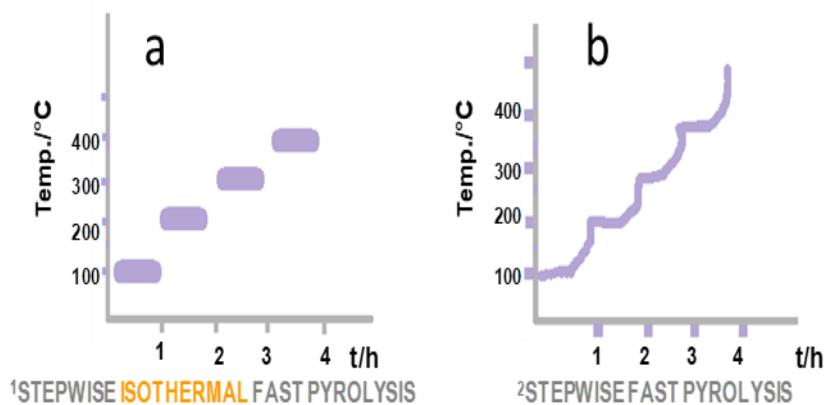


Gráfico 3.1. Explicación grafica de las diferencias entre la técnica SIFP y la técnica SFP.⁴

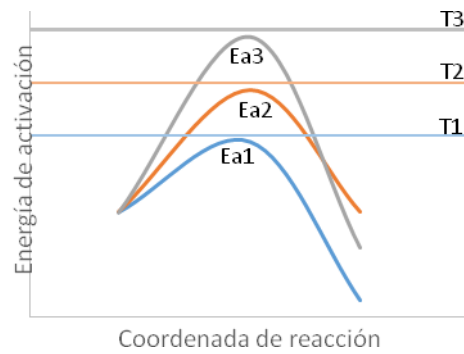


Gráfico 3.2. Esquema simplificado de los fundamentos de la SIFP.

3.3 CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA POR GASIFICACIÓN

En general los procesos de gasificación se llevan a cabo sobre restos carbonosos minerales o vegetales y también sobre residuos procedentes de la biomasa. El resultado de la misma es la obtención de un gas que tiene aplicaciones diferentes según su composición. En otras ocasiones, el objeto de la gasificación es la regeneración de catalizadores sobre los que se ha depositado carbón o la obtención de coque o carbón activado.^{40,54,55}

La gasificación de la biomasa tiene lugar a través de una serie de etapas elementales:

1. una oxidación parcial por el agente gasificante utilizado, especialmente si éste es oxígeno o aire. Como consecuencia de esta oxidación parte de la biomasa se transforma en CO_2 y vapor de agua.
2. Debido al calor generado en la primera etapa se produce un calentamiento de la biomasa y una evaporación del agua.
3. Tiene lugar también pirólisis de la biomasa y un incremento en la temperatura. La descomposición tiene lugar entre 150 y 500 °C y como resultado de la misma se produce un residuo carbonoso y se generan productos gaseosos. Los componentes más importantes de esta fase gas son vapor de agua, CO , CO_2 , H_2 , hidrocarburos, ácido fórmico y ácido acético. Los hidrocarburos están formados por una amplia fracción cuyos componentes principales son metano, etano, acetileno, etileno, etc. En

todo caso la composición de esta fracción depende de muchos parámetros: tamaño de partícula, temperatura, presión, velocidad, tiempo de residencia y presencia de catalizadores.^{37,55,56}

4. Reducción de los componentes gaseosos durante las etapas 1 a 3 debido a fuertes reacciones endotérmicas. El residuo carbonoso se convierte en monóxido de carbono y también es reducido a metano.

En la reacción previamente descrita se obtienen tres fracciones en diferentes estados: una fase sólida, una gaseosa y una líquida. Estas fracciones fueron detalladas anteriormente en pirolisis en el ítem 3.2.

3.4 CONVERSIÓN TERMOQUÍMICA POR HIDROCARBONIZACIÓN

La carbonización hidrotermal ó hidrocarbonización (CHT) en inglés *hydrothermal carbonitiation* (HTC), es un proceso en el cual la materia orgánica se descompone bajo la influencia de la temperatura en presencia de agua. El agua se encuentra a una temperatura por encima de su punto de ebullición ($> 180^{\circ}\text{C}$) y a alta presión.^{57,58,59}

Existen diversas técnicas para llevar a cabo el proceso de CHT en función de la temperatura, tiempo y velocidad de transferencia del calor. La CHT comprende etapas de hidrólisis de la biomasa formando moléculas más pequeñas, deshidratación y condensación o polimerización. Las condiciones de reacción que se emplean en el proceso de CHT son suaves, con temperaturas entre 180 hasta 250 °C y tiempos de reacción de varias horas. Las presiones del sistema son autógenas, sin necesidad de introducir presión adicional. Tiempos de reacción muy largos favorecen la formación de productos gaseosos y la cantidad de carbono procedente de CHT se ve disminuida. Por otro lado, la densidad energética del carbono aumenta conforme aumenta las condiciones severas de reacción.

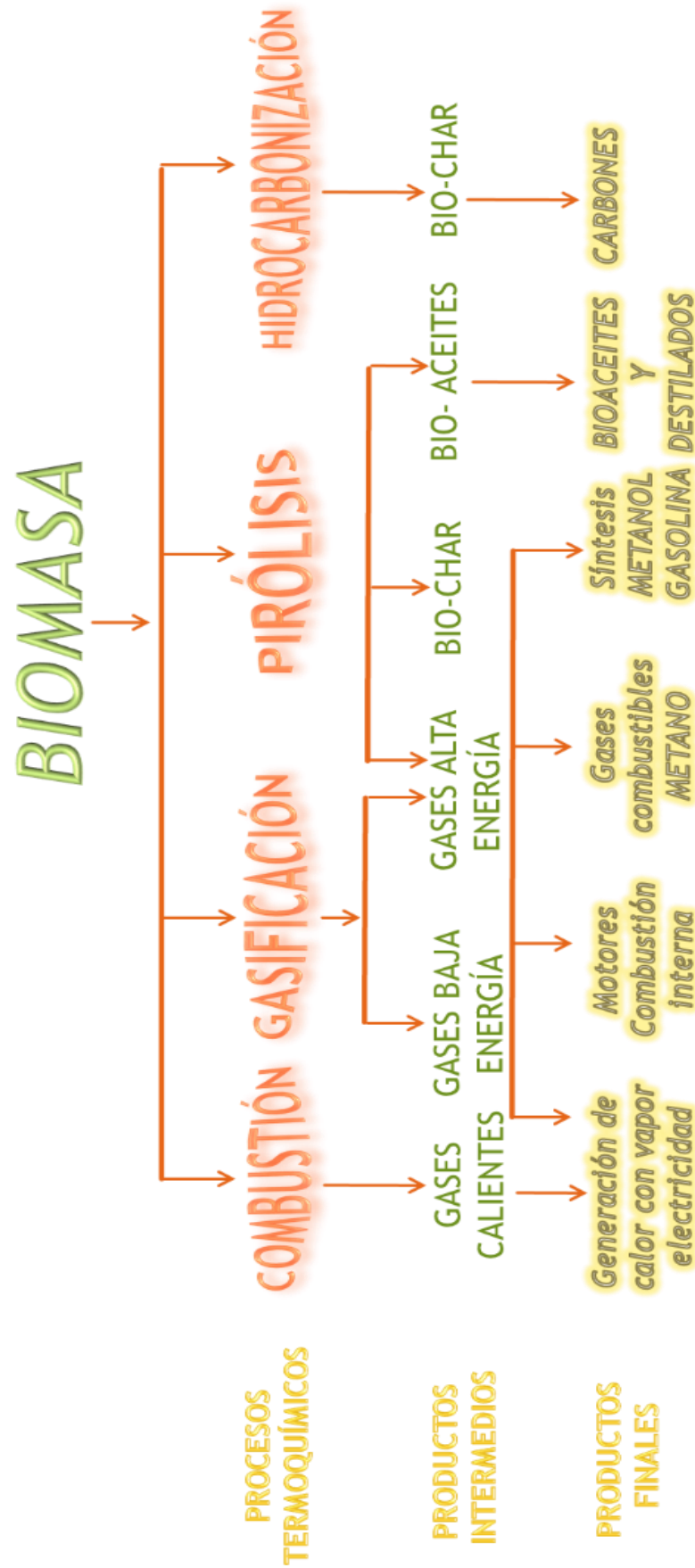
Los procesos térmicos tradicionales incluyen un pretratamiento inicial de la muestra para modificar el contenido de agua de la biomasa. Sin embargo, el proceso de CHT no requiere este tipo de pretratamiento. A diferencia entre los otros métodos, el proceso de CHT tampoco requiere otros pretratamientos de la biomasa como por ejemplo el control de densidad de la muestra u otros tratamientos para mejorar el manipulado de la misma.^{34,46,57}

Cada proceso de conversión conduce a productos finales e intermedios diferentes. El esquema 3.2 recoge los principales procesos de conversión

El resultado del proceso CHT es un sólido de elevado PC (poder calorífico) y baja humedad, alto rendimiento en la combustión y sin cuotas de emisiones de CO₂. Este producto presenta la ventaja de ser fácilmente recuperable, pudiéndose separar de la fase líquida mediante filtración, centrifugación o prensado, entre otros métodos.

3.4.1 VENTAJAS E INCONVENIENTES

<i>Ventajas</i>	<i>Inconvenientes</i>
<ul style="list-style-type: none"> • <i>La humedad de biomasa de origen no resulta ningún problema.</i> • <i>Diferentes post-tratamientos permiten adecuar y mejorar la calidad del carbón.</i> • <i>Su combustión es “CO₂-neutral”, por lo que no implica emisiones.</i> • <i>Proceso de circuito cerrado, sin emisiones olfativas o acústicas</i> • <i>Aprovecha el vapor de agua generado para precalentar el material alimentado.</i> • <i>Durabilidad y fiabilidad al no tener partes móviles e intercambiadores térmicos en el interior del reactor. Se reducen los costes y tiempo de mantenimiento.</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Alto coste de inversión.</i> • <i>Tecnología no implantada.</i> • <i>Necesidad de mano de obra especializada para la fabricación y mantenimiento de la planta.</i> • <i>Requiere grandes cantidades de biomasa para trabajar en continuo</i>



Esquema 3.2. Procesos termoquímicos y los productos intermedios y finales que se obtienen de ellos.

4 PARTE EXPERIMENTAL



A VECES PARA PODER SEGUIR A VECES HAY
QUE EMPEZAR DE NUEVO

León Gieco

4.1 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRA: ALPERUJO DEL ACEITE DE OLIVA

4.1.1 CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA DE ALPERUJO DE LA COOPERATIVA OLIVÍCOLA LOS 12 OLIVOS

Para llevar a cabo los experimentos se empleó el alperujo resultante de la elaboración del aceite de oliva de la planta piloto de la Universidad Nacional de Catamarca, Cooperativa Olivícola Los 12 OLIVOS LTDA, ubicada en Calle 3, Casa Nº 3 en la localidad de Colonia Del Valle en la provincia de Catamarca. La aceitera utiliza un sistema de centrífuga de dos fases, explicado en el capítulo 2.

El alperujo es un subproducto de la extracción de aceite de oliva. Consiste en una mezcla de aguas de vegetación (alpechín) y partes sólidas de la aceituna (hueso, pulpa y piel) y restos grasos. Esta biomasa se seca en estufa a 170 °C hasta peso constante para eliminar humedad. Luego fue triturada y tamizada, separando partículas de diámetro >1 mm denominada grano y menos de <1 mm de diámetro que denominamos polvo.

La separación de ambas fracciones por tamización no implica una diferencia absoluta en su origen, no obstante, por las características físico químicas de los componentes del alperujo seco se produce un enriquecimiento de hueso en el grano y de pulpa y piel en el polvo.

Para caracterizar el comportamiento, la composición de productos y tener un aprovechamiento óptimo de las muestras es necesario conocer su composición elemental (C, H y O) y del contenido de fibras (celulosa, lignina y hemicelulosa).

Se realizó una caracterización fisicoquímica de las muestras, sus resultados se presentan en la tabla 4.1.

En la Tabla 4.1 se muestran los resultados de los análisis efectuados para caracterizar la materia prima empleada.

Tabla 4.1. Análisis elemental, análisis inmediato, análisis de fibras y poder calorífico superior de alperujo de la Cooperativa 12 OLIVOS en la provincia de Catamarca, Argentina.

<i>ANÁLISIS ELEMENTAL (% P/P)</i>	<i>ALPERUJO</i>	<i>POLVO</i>	<i>HUESO</i>
<i>CARBONO</i>	46,54	46,73	46,48
<i>HIDRÓGENO</i>	5,06	4,61	4,80
<i>NITRÓGENO</i>	2,96	2,45	0,28
<i>AZUFRE</i>	0,56	0,59	0,40
<i>ANÁLISIS INMEDIATO (% P/P)</i>			
<i>HUMEDAD</i>	12,14	2,13	2,15
<i>VOLÁTILES</i>	94,98	95,82	94,47
<i>CARBONO FIJO</i>	9,65	8,58	10,83
<i>CENIZAS</i>	2,81	2,68	3,15
<i>ANÁLISIS DE FIBRAS (% P/P)</i>			
<i>LIGNINA</i>	31,81	18,74	55,52
<i>CELULOSA</i>	39,19	15,92	16,73
<i>HEMICELULOSA</i>	19,08	15,02	17,13
<i>P.C.S (MJ/KG)</i>	21,00	25,06	23,09

Por último se evaluó el contenido de aceite en la muestra de alperujo de oliva por extracción mediante un soxhlet. El porcentaje de aceite en el alperujo de oliva resultó ser del 7% P/P.

4.1.2 CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA DE ALPERUJO DE LA FINCA LA ORDEN

Como biomasa se utilizó alperujo procedente de la Finca la Orden (Guadajira, Badajoz), la cual fue secada hasta peso constante en una estufa

a 170°C, luego fue triturada y tamizada, separando partículas de diámetro >1 mm denominada grano y menos de <1 mm de diámetro que denominamos polvo. Al igual que en el apartado 4.1.2 la separación de ambas fracciones por tamización no implica una diferencia absoluta en su origen.

Para tener un aprovechamiento óptimo de las muestras es necesario conocer su composición elemental (C, H y O), el contenido de fibras (celulosa, lignina y hemicelulosa). Se realizó una caracterización fisicoquímica de las muestras de grano y polvo, sus resultados se presentan en la tabla 4.2.

Tabla. 4.2. Análisis elemental, inmediato y de fibras, poder calorífico del alperujo de oliva de Badajoz, España.

<i>ANÁLISIS ELEMENTAL (%P/P)</i>	<i>POLVO</i>	<i>GRANO</i>
<i>NITRÓGENO</i>	1,57	0,25
<i>CARBONO</i>	53,76	50,57
<i>HIDRÓGENO</i>	7,14	6,28
<i>AZUFRE</i>	0,13	0,03
<i>ANÁLISIS INMEDIATO (%P/P)</i>		
<i>HUMEDAD</i>	4,34	3,71
<i>VOLÁTILES</i>	74,82	76,4
<i>CARBONO FIJO</i>	14,39	18,41
<i>CENIZAS</i>	6,45	1,48
<i>ANÁLISIS DE FIBRAS (%)</i>		
<i>LIGNINA</i>	12,86	43,82
<i>CELULOSA</i>	11,66	24,88
<i>HEMICELULOSA</i>	11,09	18,98
<i>P.C.S (Mj/Kg)</i>	24,17	20,85

No existe una discrepancia considerable en la composición elemental entre las muestras de polvo y grano, lo mismo ocurre en el análisis inmediato entre ambos materiales. El grano (hueso) presenta mayor cantidad de fibras que las presentes en el polvo (pulpa y piel).

4.1.3 DESCRIPCIÓN DE ANÁLISIS

ANÁLISIS ELEMENTAL

La técnica de análisis elemental consiste en la determinación de carbono, hidrogeno, nitrógeno y azufre (C, H, N y S) presente en nuestra naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas.

Se realizó en un micro analizador, mediante combustión con oxígeno puro de la muestra a 1050 °C. La determinación directa de O se llevó a cabo pirolizando las muestras a 1350 °C, en un horno LECO modelo VTF900 acoplado al analizador elemental.

ANÁLISIS INMEDIATO

Humedad: La humedad total se determinó de acuerdo a la norma UNE3200. La determinación se llevó a cabo en dos etapas: desecado en aire para determinar la humedad de imbibición de la muestra. Para ello, se esparce de forma uniforme en un lecho de profundidad no mayor de 18 mm y se pesa. El recipiente se seca calentándolo suavemente a una temperatura de 45°C durante 1 hora. Posteriormente, se realiza la pesada de la bandeja y por diferencia se determina la humedad de imbibición. Secado en estufa para determinar la humedad higroscópica. Se introducen 10 g de muestra en la cápsula de porcelana y se calienta, destapada, en una estufa a 105-110 °C, hasta constancia de peso. La humedad higroscópica será la diferencia entre el peso inicial y el peso final. La suma de la humedad de imbibición y la humedad higroscópica nos proporciona la humedad total.

Materia volátil: Se determinó de acuerdo a la norma UNE 32019 por diferencia entre el peso inicial y el peso final. En un crisol, se pesó 1 g. de muestra previamente desecada al aire y pasada por un tamiz de 0,2 mm. Posteriormente, se introdujo el crisol en un horno a la temperatura de 900± 10 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 7 minutos.

Cenizas: Se determinó según la norma UNE32004. Para ello, se pesaron de 1 a 2 g. de la muestra, previamente desecada al aire y pasada por un tamiz

de 0,2 mm. Se colocó la cápsula en el horno frío y se elevó la temperatura hasta 500 °C en 30 minutos. Después se continuó el calentamiento hasta una temperatura final de 815±10 °C, en otro período adicional de 30 a 60 minutos hasta peso constante. La diferencia del peso inicial y final es el peso en cenizas de la muestra.

Carbono Fijo (ASTM D-3172). El carbono fijo es la parte que no es volátil y que quema en estado sólido. Se encuentra en el residuo de coque que queda en el crisol luego de determinadas las materias volátiles. Si a este residuo se le restan las cenizas se obtiene el carbono fijo, por lo que generalmente el porcentaje de carbono fijo no se obtiene pesando el residuo, sino por diferencia una vez conocidas la humedad, las cenizas y las materias volátiles. Es importante para calcular la eficiencia en equipos de combustión, en los procesos de carbonización y combustión de carbones; además junto con la ceniza representa aproximadamente la cantidad de coque a obtener de un carbón coquizable.

ANÁLISIS DE PODER CALORÍFICO:

Se determinó utilizando una bomba adiabática. La muestra sólida en forma de pastilla se colocó en una cámara donde se efectuó una combustión de oxígeno a elevada presión (30 bares). La camisa adiabática de agua absorbe el calor generado por el combustible. Debido a que los gases producidos durante la combustión se encuentran a temperaturas bastante bajas y el ensayo se lleva a cabo a alta presión, la mayor parte del agua condensa, por lo que se determina el poder calorífico superior (PCS). El poder calorífico inferior (PCI) a volumen constante, se calculó a partir del valor del poder calorífico superior mediante la expresión

$$PCI = \frac{(PCS - 206[H]).(100 - MT)}{(100 - M) - 23MT}$$

Siendo [H] el contenido en hidrógeno, MT el porcentaje de humedad que se tiene en cuenta para el cálculo y M el porcentaje de humedad de la muestra analizada.

EXTRACCIÓN DE ACEITE DEL ALPERUJO

Se utilizó la técnica soxhlet para extraer el contenido de aceite presente en la muestra de alperujo de oliva. Se colocaron 100 g de Alperujo con 500 mL de hexano, efectuando la extracción durante 2 horas a partir de la

ebullición del solvente. Al finalizar se pesó el balón, y se obtuvo por diferencia el valor de aceite presente en la muestra.

El porcentaje de aceite en el aperujo de oliva es de 7%, este valor obtenido por Soxhlet coincide con la diferencia de lignina (31,81%), celulosa (39,19%), hemicelulosa (19,80%) y ceniza (1,71%).

4.2 CARACTERIZACIÓN DE ACEITES

Tabla 4.2. Caracterización de aceite de oliva extra virgen y aceite de girasol alto oleico.

<i>ANÁLISIS</i>	<i>ACEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEN</i>	<i>ACEITE DE GIRASOL ALTO OLEICO</i>
<i>ÍNDICE DE ACIDEZ %(P/P)</i>	0,9	0,05
<i>ÍNDICE DE PERÓXIDOS (mEq/Kg)</i>	20	1,10

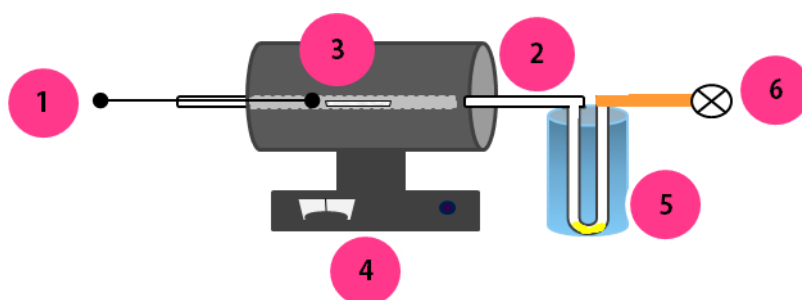
4.3 DESCRIPCIÓN DE EQUIPO DE PIRÓLISIS

La pirólisis de alperujo, se realizó dentro de un horno cilíndrico (Modelo ORL-TL 80300. Medidas internas: diámetro 80 mm. x largo 300 mm.); utilizando un reactor de cuarzo de diámetro 27 cm y 69 cm de longitud. Como portamuestra se utilizó una capsula de porcelana, cubierta de una malla de acero inoxidable (10 cm de largo x 2 cm de ancho), para evitar proyecciones de la muestra dentro del reactor. El desplazamiento de la capsula desde la zona fría al interior del horno, se efectuó con una varilla de vidrio (70 cm largo). Los productos líquidos fueron recogidos en una trampa de vidrio pyrex en forma de U, introducida en un termo criogénico a bajas temperaturas (-150 °C) que permite condensar los productos de reacción.

Esta trampa, a su vez, está conectada a una línea de vacío convencional manteniendo una presión de 200 mmHg. Esquema 4.1. Este vacío hace que los compuestos volátiles producidos por la pirólisis del sustrato se

transporten en estado gaseoso y en un flujo continuo hacia la trampa de condensación. Cuando finaliza la experiencia, el producto líquido es extraído de la trampa con un solvente polar (acetona), para posteriores análisis (cromatografía, CG/EM) y aplicar las técnicas de separación que se explican en el capítulo 5.4.

La fase líquida obtenida fue analizada por cromatografía gaseosa acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) en un equipo Q 910 Perkin Elmer, usando una columna SE- 30 y Helio como gas portador con un caudal de 1 mL/min. Una rampa de calentamiento de 10 °C/min de 65 a 280 °C manteniendo 5 min a esta temperatura. La identificación de los picos se basa en comparaciones por computadora de los espectros de masa con los datos encontrados en la biblioteca del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST). Todos los picos fueron asignados por comparación con la Biblioteca NIST con valores de confiabilidad superiores al 95 %.



Esquema 4.1. Equipo de pirólisis utilizado para pirólisis isotérmica y pirólisis rápida isotérmica escalonada.

1. varilla para ingresar la muestra
2. reactor tubular
3. portamuestra
4. horno tubular horizontal
5. termo con líquidos criogénicos con trampa de condensación
6. bomba de vacío

4.4 DESCRIPCIÓN DE EQUIPO DE GASIFICACIÓN

La gasificación se realizó dentro de un horno cilíndrico de acero inoxidable. En la zona lateral existe una entrada para el gas de alimentación y en la parte inferior del reactor existe una salida para gases y productos condensables. Como portamuestra se utilizó una cesta de malla que pende de un hilo de acero inoxidable y puede ser desplazada a lo largo de reactor. Los gases obtenidos con el toma muestra gaseoso, son inyectados en el cromatógrafo KONIK 4000 HRGC. Presenta un detector de Conductividad Térmica (TCD) conectado a una columna de acero inoxidable de 4,5 m (2,1 mm ID) de Carboxen 1000 de malla 60/80. También contiene una columna de acero inoxidable de 3 m (2 mm DI) cargada con Porapak Q de 100/120. Se usa helio como carrier para medir el monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxígeno y metano. Con nitrógeno se mide el hidrógeno. La interpretación y toma de datos se realiza gracias al apoyo de ordenadores, conectado al cromatógrafo que dispone de un software para trabajar los datos obtenidos con planilla Excel facilitando su representación gráfica.

El rendimiento de la reacción se calcula con los siguientes de pasos:

$$\text{moles acumulados totales} * 22,4 \text{ l} = \frac{\text{litros de gas generado}}{1000} \text{ (para pasar a m}^3\text{)} = a$$

a es Kg masa inicial que da lugar a un volumen X Nm³

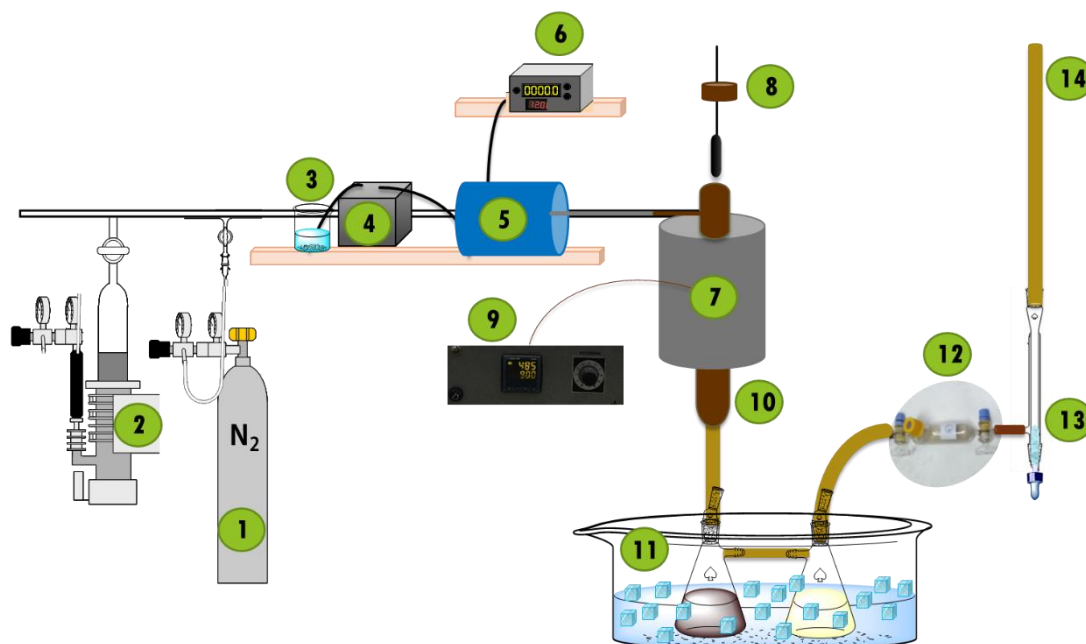
$$X \text{ Nm}^3 * \sum \text{PCI de } H_2 + CH_4 + CO \frac{\text{Kcal}}{\text{Nm}^3} = Z$$

$$\frac{Z * 100}{20055} = RE \text{ (rendimiento)}$$

Producción molar de la reacción se calcula con los siguientes de pasos:

$$\frac{\text{moles acumulados} * 1000}{a} = \text{producción molar por Kg de biomasa}$$

1. Suministro de gas: Nitrógeno gaseoso utilizado para lograr la atmósfera inerte dentro del reactor (100 mL min^{-1}). Mediante manorreductores y rotámetros se regula la presión (2 bares).
2. Suministro de gas: aire (ambiental, aspirado por un compresor). Gas empleado como agente gasificante (85 mL min^{-1}).
3. Suministro de agua: Empleado como agente gasificante (1 mL min^{-1}).
4. Haciendo pasar un caudal de agua mediante una bomba peristáltica a través de un serpentín inserto en un horno eléctrico (calentado a temperatura superior a $250 \text{ }^\circ\text{C}$).
5. Sistema de calefacción y control de temperatura: Consiste en un horno cilíndrico hueco en cuyo seno está alojado el reactor que alcanza temperaturas de hasta $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. (C. I. Electronincs TF/3/IZ/F/240 V) Cesta de malla que pende de un hilo de acero inoxidable y puede ser desplazada a lo largo del reactor.
6. Un sistema de control de temperatura permite determinar las condiciones de trabajo.
7. Un reactor cilíndrico de acero inoxidable. Las dimensiones son de 75 cm de longitud, 4 cm de diámetro interno y 4,3 cm de diámetro externo. En la zona lateral existe una entrada para el gas de alimentación (en este caso, N_2), y en la parte inferior del reactor existe una salida para gases y productos condensables.
8. Entrada del portamuestra al reactor. cesta de malla que pende de un hilo de acero inoxidable y puede ser desplazada a lo largo de reactor
9. Controlador de temperatura del horno.
10. y 11. Sistema de condensación de gases y obtención de alquitranes, constituido por una serie de condensadores en serie, sumergidos en hielo con agua, en cuyo seno queda almacenada la fase líquida.
12. Toma muestra gaseoso. Almacena el gas para su posterior análisis. A través de estos va circulando el gas proveniente de los condensadores (cubeta de enfriamiento).



Esquema 4.2 Equipo de gasificación.

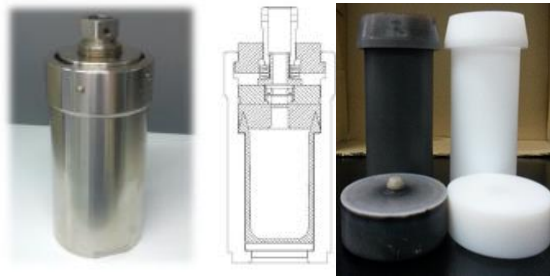
13. Caudalímetro: Proporciona el caudal del gas que circula por el circuito y será fundamental para los posteriores cálculos. El Caudalímetro se encuentra conectado mediante una tubería flexible a la toma de muestras y a la válvula de tres vías que deriva el gas circulante al exterior del laboratorio

14. Liberación de gases hacia el exterior.

4.5 DESCRIPCIÓN DE EQUIPO DE HIDROCARBONIZACIÓN

4.5.1 EQUIPO DE HIDROCARBONIZACIÓN DEL GRUPO GAIBER

La técnica de hidrocarbonización se realizó en autoclave de acero inoxidable (Berghof, Alemania) esquema 4.3. Como porta muestra se utilizó un recipiente de teflón 0,2 L, en el cual se añadió 10 g de la muestra y 100 mL de agua destilada. El recipiente de teflón se selló y se colocó en autoclave. Se lleva a estufa para iniciar el proceso de calentamiento con una rampa de 9 °C/min. Se utilizó la biomasa caracterizada en este capítulo 4.1.2



Esquema 4.3. Autoclave (a), Sección autoclave (b) y vaso de teflón (c).

4.5.2 EQUIPO DE HIDROCARBONIZACIÓN DISEÑADO EN ARGENTINA

Con ayuda del Departamento Sistemas de electromecánicos, del Centro de Investigaciones Aplicadas (CIA) de la Fuerza Aérea Argentina, se desarrolló la ingeniería y la fabricación del reactor del equipo de Hidrocarbonización, como se muestra en el esquema 4.4.

Al igual que el equipo utilizado en España consta de un tubo cilíndrico hueco que tiene en su interior un anillo seeguer donde hace tope una tapa de acero. Se coloca el vaso de teflón (porta muestra) se tapa con la segunda tapa de acero que tiene ranuras para ensamblar las bridas, con una llave Allen se ajustan los tornillos y el reactor está listo para su uso.




Esquema 4.4. Partes del equipo de Hidrocarbonización construido en Argentina

El sistema se calentó en un Horno mufla marca Indef, MODELO 332 con Control de Atmósfera, con cámara de calentamiento: 24,5 cm. Ancho x 24,5

cm. Alto x 23 cm. Fondo, a la temperatura seleccionada (170, 200 y 245 °C), durante el tiempo de procesamiento elegido (2-25 h). Cuando se alcanza el tiempo de reacción, la autoclave se retira del horno y se coloca en un baño de agua fría para detener la reacción. Después de enfriar, queda como resultante dos fases, una sólida (hidrochar) y otra líquida. La primera, se separa del líquido por filtración a vacío y posteriormente se seca a 80 °C para eliminar la humedad residual. El hidrochar seco se almacenó en un desecador hasta su posterior análisis. Este material se caracterizó en términos de su rendimiento respecto de la biomasa inicial (%) y de su poder calorífico (MJ kg⁻¹).

5 REACCIONES DE PIRÓLISIS



TODO LO QUE NECESITAS ES EL
CORAJE PARA CREER EN VOS
MISMO Y PONER UN PIE DELANTE
DEL OTRO.

KATHRINE SWITZER

Cuando la biomasa se descompone a temperaturas elevadas, se forman tres productos primarios: gases (CO , CO_2 , H_2 e hidrocarburos ligeros), líquidos (líquidos pirolíticos o bio-oil) y residuos carbonosos (carbón vegetal ó char). La composición cualitativa y cuantitativa de los productos varía notablemente en función de la materia prima y las condiciones de reacción.

En nuestro trabajo nos focalizamos en los productos líquidos (bio oil) basada en nuestra experiencia y la de otros grupos de investigación, ^{4,5,44,51} los líquidos pirolíticos contienen la mayor concentración de compuestos de interés para la aplicación en química fina, mientras el residuo sólido se aplica a producción de carbones activados y los gases a generación de energía. ^{52, 60}

En este capítulo se utilizó la biomasa caracterizada en el punto 4.1.

5.1 PIRÓLISIS RÁPIDA ISOTÉRMICA ESCALONADA O STEP ISOTHERMAL FAST PYROLYSIS (SIFP) DE ALPERUJO DE OLIVA

La pirólisis rápida isotérmica escalonada (SIFP, en inglés) es una técnica que fue explicada en el capítulo 3.2 y fue previamente desarrollada por ^{51,52,53}. Consiste en someter a la muestra a temperaturas crecientes de manera tal que la composición de productos sea menos compleja. El proceso es escalonado debido a que el producto sólido obtenido en una pirólisis isotérmica inicial es el sustrato de la reacción de pirólisis isotérmica siguiente a una temperatura superior.

Se realizaron reacciones de alperujo, aplicando la metodología de la pirólisis rápida isotérmica escalonada a 300, 400 y 500°C, efectuando cada experimento por triplicado, se eligió el más representativo. Las reacciones se realizaron isotérmicamente a cada temperatura por el término de una hora. Es decir, se partió de una masa 4 g de alperujo y se realizó la reacción a 300°C, luego a partir de la masa de sólido remanente se realizó la reacción a 400°C y luego lo mismo a 500°C. Los productos de pirólisis recogidos en las trampas fueron extraídos con acetona; el solvente fue introducido en la trampa con una pipeta pasteur, luego volcado en un beacker y nuevamente introducido en la trampa hasta saturación del solvente, luego se evaporó el solvente en un evaporador rotativo a presión reducida para determinar el balance de masa de las reacciones.

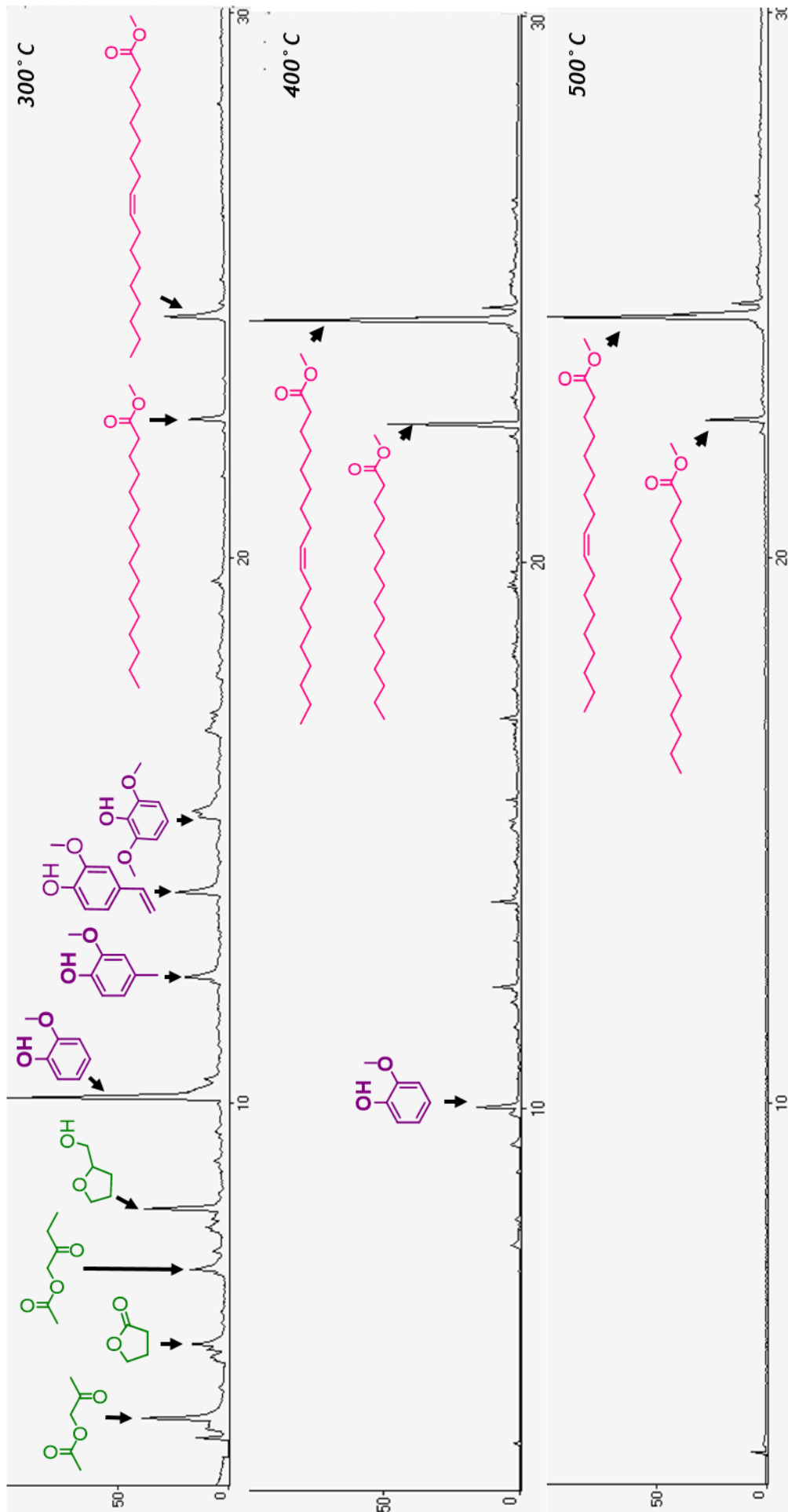
En el cromatograma 5.1 se visualizan las señales de los productos líquidos obtenidos de la pirólisis a 300°C (1), 400°C (2) y 500°C (3).

Los resultados de GC-MS para la reacción mostraron el patrón característico de las pirólisis de biomásas lignocelulósicas.^{4,44}

En el Cromatograma 5.1 a 300°C (1) se destacan las estructuras derivadas de la celulosa (color verde), que no están presentes a temperaturas superiores en consonancia con la menor estabilidad térmica de ésta, fenoles derivados de la lignina con un alto rendimiento de guayacol (color lila a 10 minutos) y la presencia de palmitato de metilo y oleato de metilo (fucsia). Estos ésteres metílicos derivados del aceite de oliva se convirtieron en los principales productos a 400 y 500°C, mientras que a 300°C el palmitato de metilo y oleato de metilo estuvieron presentes en menor proporción.


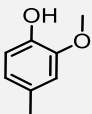
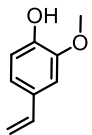
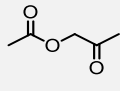

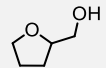
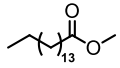
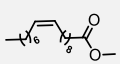
La aparición de biodiesel en los productos de pirólisis resulta sumamente novedosa ya que los datos de la literatura científica indican que la pirólisis de aceite vegetal conduce a la obtención de ácidos grasos y derivados insaturados de la glicerina, pero no ésteres metílicos.^{43,61,62,63}

Los productos determinados por CG-masa que componen el bio oil obtenido por SIFP de alperujo, así como sus posibles aplicaciones y temperatura de reacción, se muestran en la tabla 5.1.



Cromatograma 5.1. Perfiles cromatográficos de los productos obtenidos en las reacciones de SIFP a 300, 400 y 500 °C

Tabla 5.1. Compuestos obtenidos de la pirólisis rápida isotérmica escalonada a 300, 400 y 500°C.

Fórmula	Nombres	Tiempo de retención (min)	m/z (M ⁺)	Propiedades	Área del pico (%)		
					300 °C	400°C	500°C
	2-metoxi fenol Guayacol	10.12	124	Anestésico, expectorante, antiséptico local, Descongestionante de las vías respiratorias. En alimentos se utiliza como antimicrobiano y antioxidante.	36.74	5.46	
	4-metil -2-metoxi fenol, Creosol	12.32	138	Desinfectante menos tóxico que el fenol. Se utiliza en la fabricación de resinas.	6.16	3.25	
	4-etenil-2-metoxi fenol	13.87	152		11.15	3.53	
	2-propanona, 1-(acetiloxi) acetato acetol	4.24	116		10.92		
	Butirolactona	5.60	86	Fabricación de selladores y cementos urea-formaldehído y resinas fenólicas, como disolventes, los núcleos de fundición, saborizantes.	6.67		
	Tetrahidro- 2, furanmetanol	8.08	102		12.98		
	Palmitato de metilo		22.55	270	5.33	11.32	14.44
	Oleato de metilo		24.43	296	11.45	36.53	78.57

BALANCE DE MASA DE LA PIRÓLISIS RÁPIDA ISOTÉRMICA ESCALONADA DE ALPERUJO

Para determinar el balance de masa de las reacciones anteriormente descrita en el cromatograma 5.1, los productos de pirólisis recogidos en las trampas fueron extraídos con acetona; luego se evaporó el solvente en un evaporador rotativo a presión reducida. De esta forma, se pudo hacer una cuantificación en función de la masa de material de partida y determinar la cantidad de producto sólido, líquido y gaseoso obtenido a cada temperatura. El porcentaje de producto sólido es lo que queda en la capsula luego de la reacción, el porcentaje de producto líquido es lo que queda en la trampa y es extraído, y el porcentaje de producto gaseoso se determina por diferencia. Los datos obtenidos se reflejan en el gráfico 5.1.

La mayor cantidad de productos gaseosos se observa a los 500 °C, el sólido decrece en forma considerable entre los 300 y 400 °C, donde se observa un importante incremento en las otras fases.

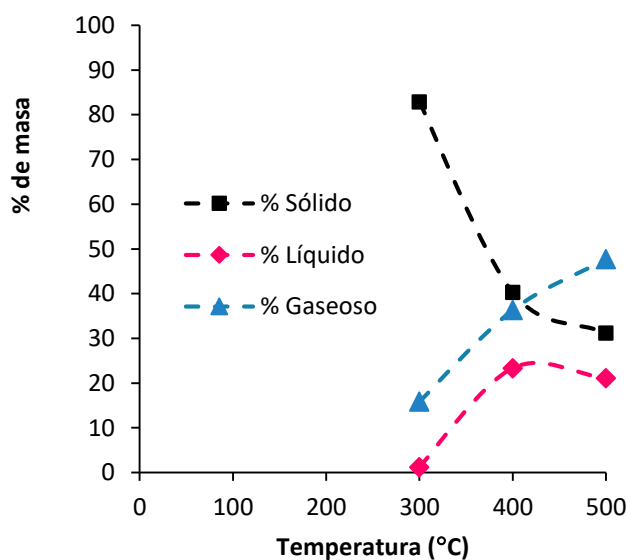


Gráfico 5.1. Balance de masa de pirólisis de alperujo de oliva.

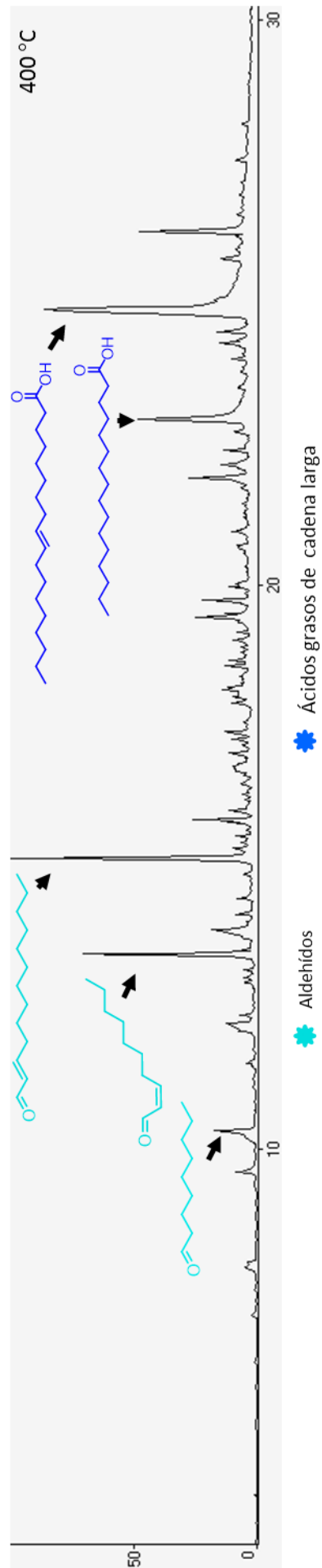
5.2 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL ACEITE DE OLIVA POR PIRÓLISIS ISOTÉRMICA

Considerando que a 400 °C se obtuvo el mejor rendimiento de la pirólisis rápida isotérmica escalonada (SIFP) se eligió esta temperatura para verificar el comportamiento térmico del aceite de oliva sin la presencia de derivados lignocelulósicos, se realizaron pirólisis isotérmicas de aceite de oliva puro a 400 °C por triplicado. En el Cromatograma 5.2 se observa el perfil cromatográfico más representativo. En color celeste la presencia de aldehídos, en azul se destacan el ácido oleico y el ácido palmítico. No se observa la presencia de esteres metílicos derivados de los ácidos propios del aceite. En la tabla 5.2 se muestran los compuestos obtenidos.

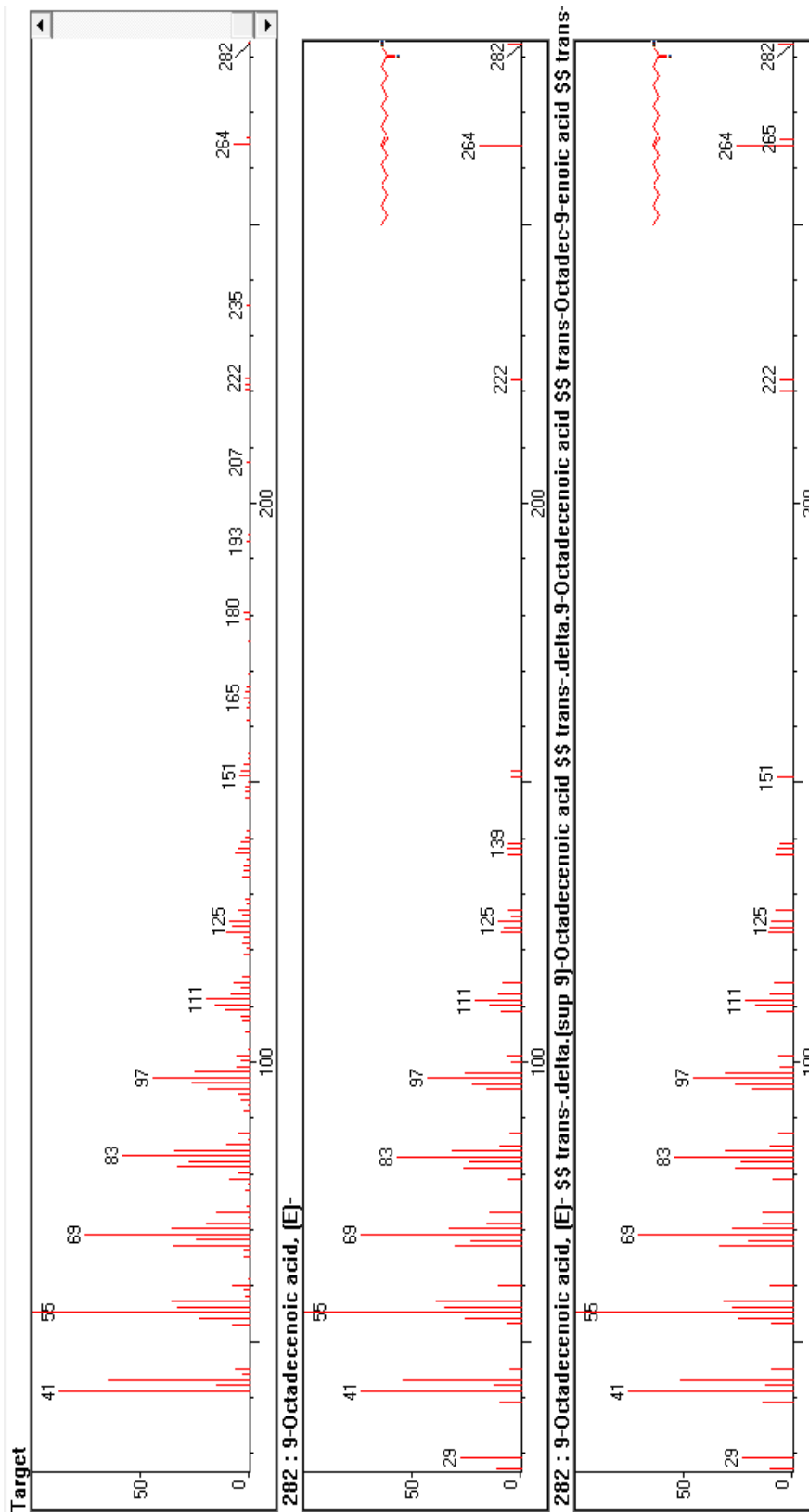
Se presentan los espectros de masa de los principales componentes de la pirólisis de aceite de oliva.

Tabla 5.2. Perfil de pirólisis isotérmica de aceite de oliva a 400 °C

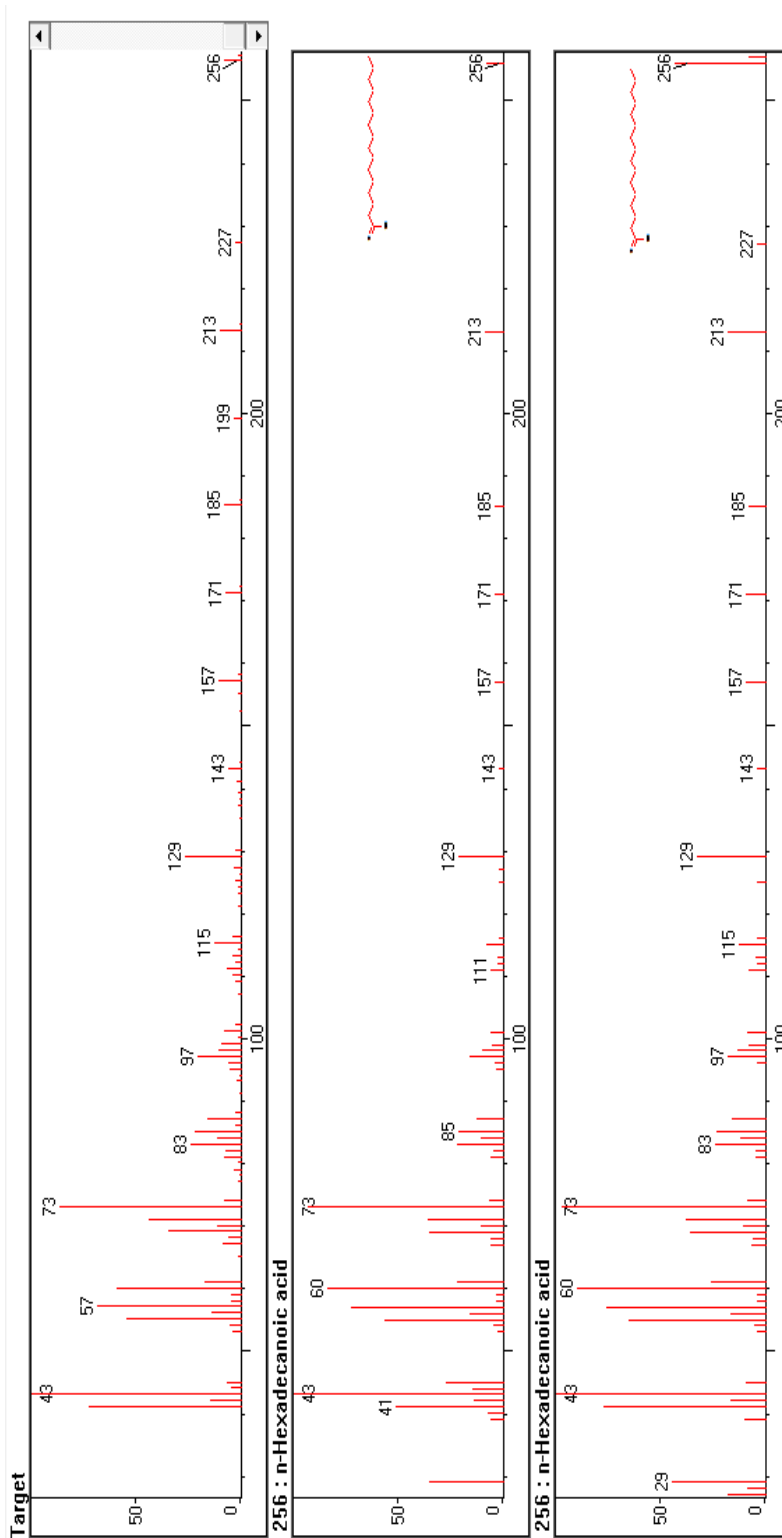
FÓRMULA	NOMBRES	TIEMPO DE RETENCIÓN (MIN)	M/Z (M ⁺)	ÁREA DEL PICO (%)
	Nonanal	10,33	142	7,20
	2-decenal (Z)	13,45	154	11,10
	2-tridecenal (E)	15,16	196	27,95
	ácido palmítico	22,94	256	12,94
	Ácido oleico	24,89	282	40,78



Cromatograma 5.2. Perfil cromatográfico de pirólisis isotérmica de aceite de oliva a 400 °C.



Espectro de masas 5.1 Ácido oleico



Espectro de masas 5.2. Ácido hexadecanoico

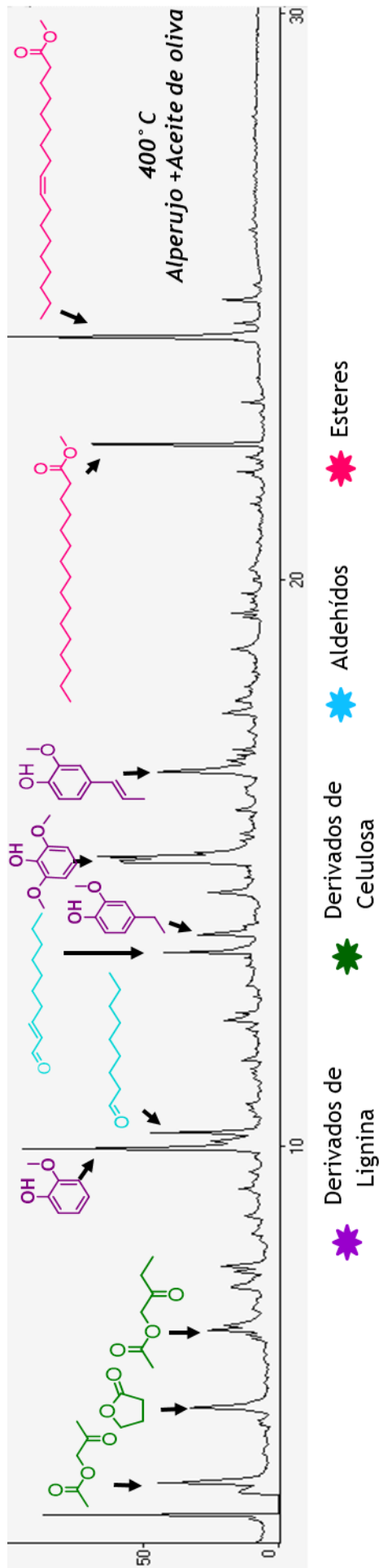
A partir de los resultados obtenidos en la pirólisis de aceite de oliva virgen, se confirma la necesaria participación del alperujo en la transformación de los triglicéridos a biodiesel, ya que la ausencia de esta biomasa implica la ausencia de ésteres metílicos como se observa en el Cromatograma 5.2.

Con la finalidad de evaluar la máxima capacidad del alperujo para convertir aceite de oliva a bio se prepararon muestras enriquecidas con aceite de oliva al 10 % P/P. Las muestras enriquecidas fueron evaluadas en una pirólisis isotérmica a 400 °C observándose un marcado incremento en la concentración de ésteres metílicos. Los resultados obtenidos se muestran en el cromatograma 5.3.

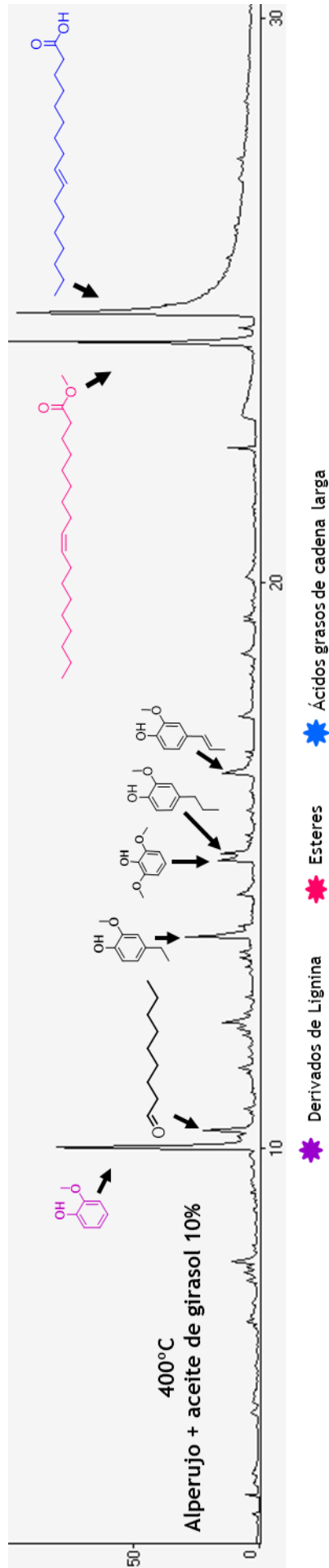
Para facilitar la comprensión de los resultados obtenidos se comparan la pirólisis isotérmica de Alperujo a 400 °C con una pirólisis isotérmica del mismo material sometido a iguales condiciones pero enriquecida con aceite de oliva al 10 % P/P en el Cromatograma 5.4.

Ante los favorables resultados en el rendimiento de biodiesel por el enriquecimiento del alperujo con aceite de oliva y a los fines de evaluar la aplicación general con otros aceites vegetales, se realizó el mismo procedimiento con aceite de girasol alto oleico. (Cromatograma 5.5)

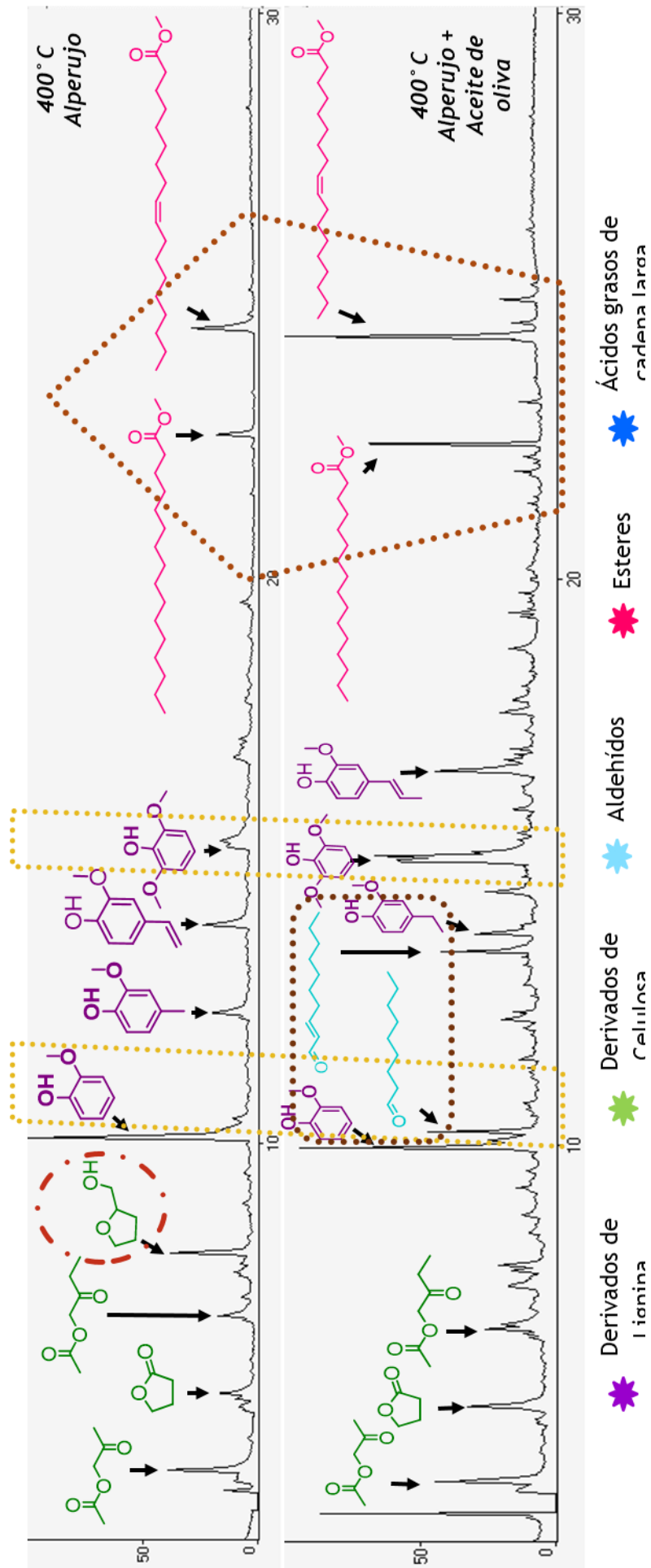
El análisis de las reacciones con el enriquecimiento del alperujo con aceite de girasol indica la presencia del éster metílico del ácido oleico. A diferencia de lo observado con el aceite de oliva, en el caso de girasol, se observa la presencia importante de ácido oleico dando una conversión a biodiesel menos selectiva.



Cromatograma 5.3. Perfil cromatográfico de pirólisis isotérmica de residuos de aceite de oliva con un 10% P/P de aceite de oliva virgen.



Cromatograma 5.4. Pirólisis isotérmica de alperujo enriquecido con aceite de girasol al 10 %P/P.



Cromatograma 5.5. Comparación de pirólisis isotérmica de alperujo a 400 °C con una FP isotérmica de Alperujo a 400 °C enriquecidas con aceite de oliva al 10 % P/P.

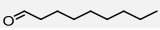
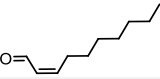
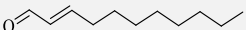
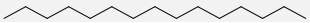

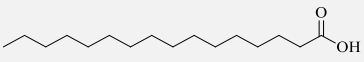
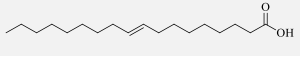
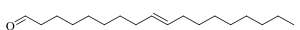
5.3 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL ACEITE DE OLIVA CON CELULOSA EN POLVO

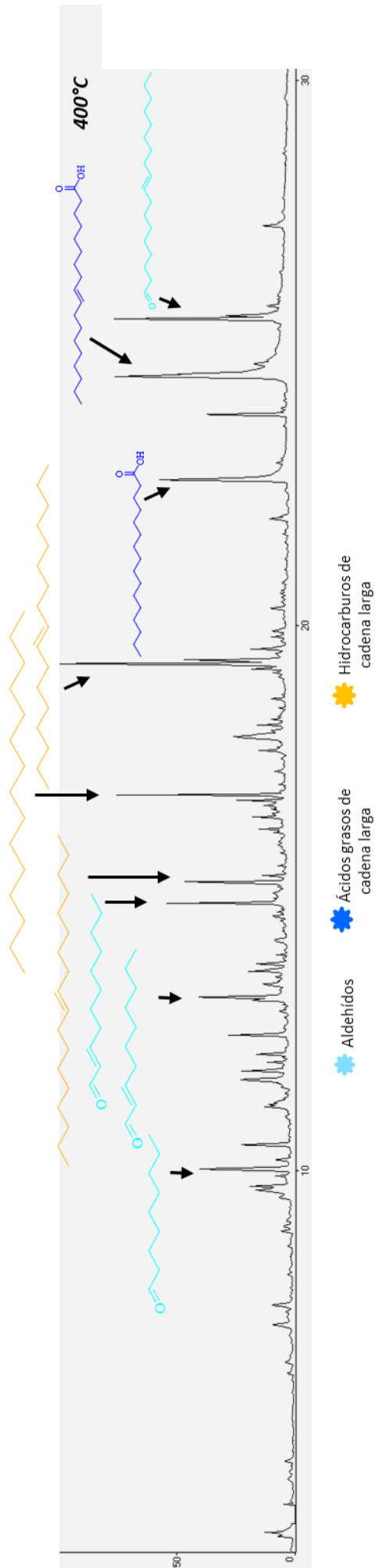
Con el propósito de avanzar en las posibles interacciones responsables de la formación de biodiesel en las mezclas alperujo/aceite hicimos una experiencia mezclando aceite de oliva con celulosa en polvo utilizando la misma metodología que en los cromatogramas 5.4 y 5.5.

El Cromatograma 5.6 y la tabla 4.9 muestran los productos obtenidos en la pirólisis isotérmica a 400 °C de una mezcla entre aceite y celulosa en polvo.

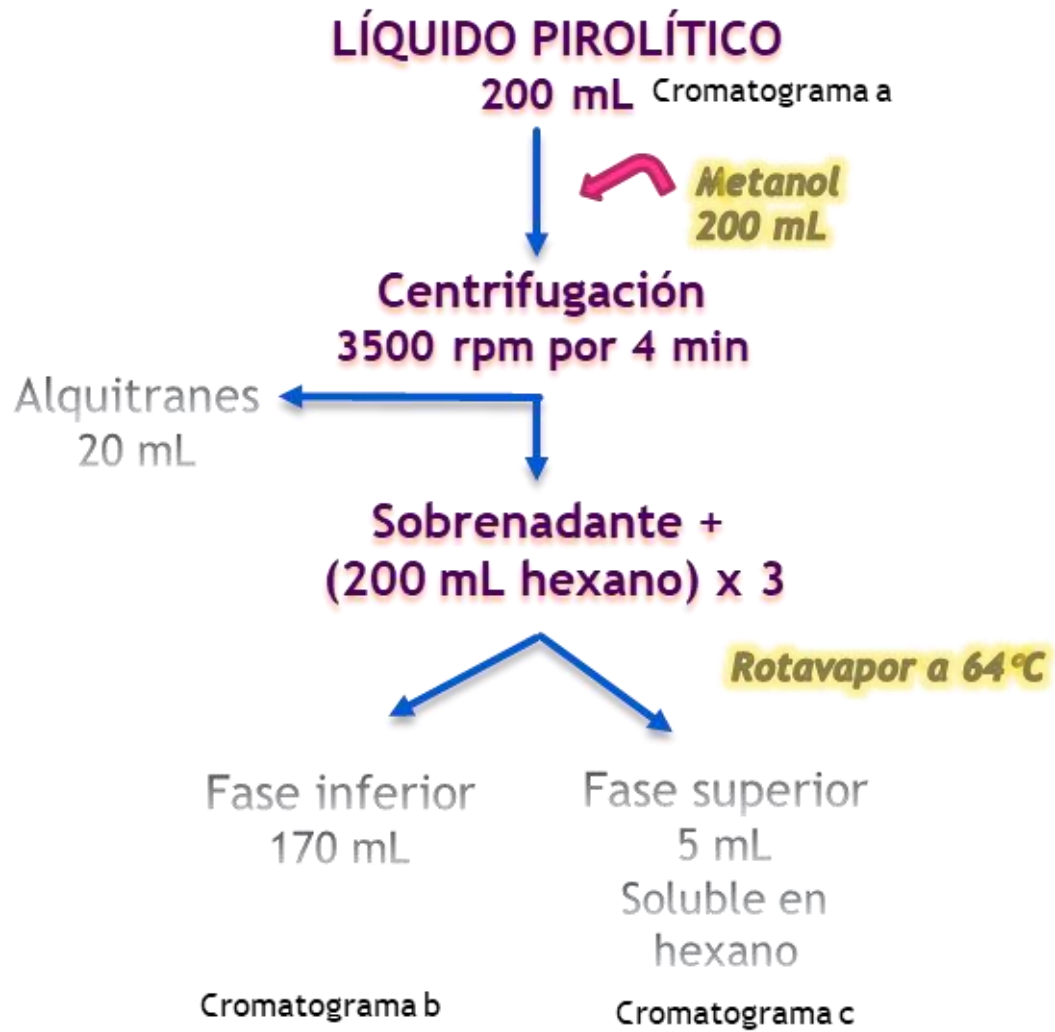
Si bien se observan diferencias al comparar los cromatogramas correspondientes a los productos de pirólisis de aceite de oliva puro (Cromatograma 5.2) con el obtenido con la mezcla con celulosa (Cromatograma 5.6), no aparecen los ésteres metílicos de ácidos grasos (biodiesel) lo que indica que la celulosa por sí no participaría en la formación del mismo como ocurre con alperujo. Ante este resultado, se descarta que la celulosa presente en el alperujo interactúe con el aceite para generar ésteres metílicos.

Tabla 5.2. Perfil cromatográfico de pirólisis isotérmica de residuos de aceite de oliva con celulosa.

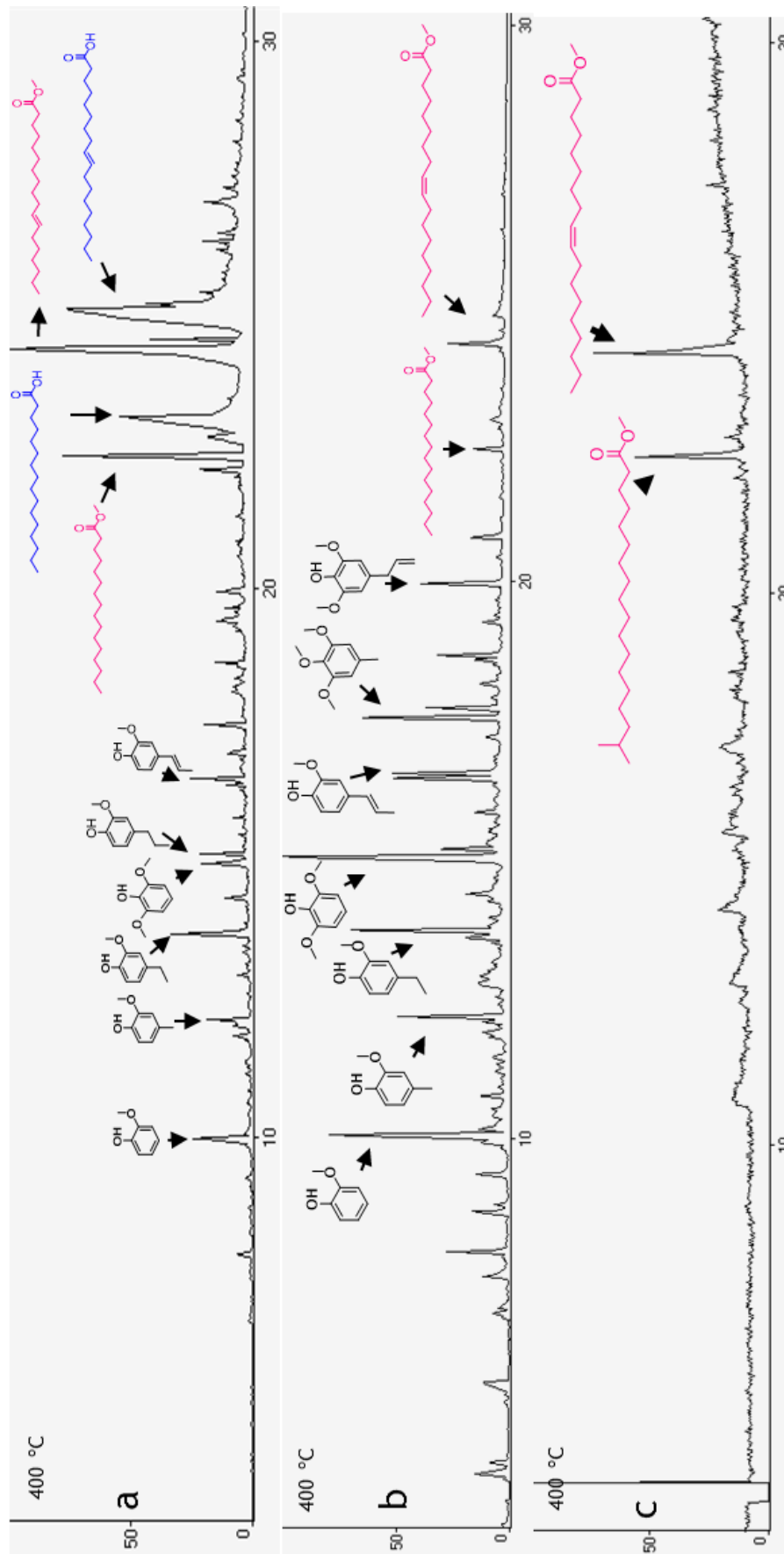
FÓRMULA	NOMBRES	TIEMPO DE RETENCIÓN (MIN)	M/Z (M ⁺)	ÁREA DEL PICO (%)
	Nonanal	10,04	142	6.50
	2-Decenal (Z)	13,20	154	5.34
	2-Unidecenal	14,95	196	8.80
	Pentadecano	16,90	98	11.33
	8- Heptadeceno	19,30	238	18.62
	Ácido hexadecanoico	22,68	256	13.16
	9- Ácido octadecenoico	24,61	96	9.75
	9- Octadecenal	25,66	266	11.77



Cromatograma 5.6. Cromatograma del producto obtenido por pirólisis a 400 °C de una mezcla al 10% P/P de celulosa con aceite de oliva



Esquema 5.1. Procedimiento de separación por centrifugación y extracción.



Cromatograma 5.7 Perfil de las extracciones con hexano de líquido pirrolítico.

5.4 CONCLUSIONES PARCIALES DE LAS REACCIONES DE PIRÓLISIS

En general, durante el tratamiento por pirólisis de biomasa lignocelulósica ocurren reacciones de descarboxilación para formar CO_2 , de decarbonilación para formar CO y de deshidratación que contribuyen a la remoción del oxígeno de la biomasa. Además, las reacciones de despolimerización y craqueo de los distintos componentes de la biomasa en particular, generan los diversos compuestos presentes en el bio oil.

La pirólisis de alperujo de oliva se estudió con la pirólisis isotérmica y a diferentes temperaturas, aplicando la pirólisis rápida isotérmica escalonada que ha demostrado ser una técnica interesante para la producción de pirolizados menos complejos, lo que hace que sea más fácil obtener productos químicos valiosos fundamentalmente a partir del biooil.

Los principales compuestos fueron agrupados en ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, aldehídos, furanos, hidrocarburos y fenoles. El biooil del alperujo de oliva obtenido a 300°C contiene principalmente guayacol, un compuesto atractivo que puede ser utilizado para la fabricación de antioxidantes o como precursor de diversos sabores tales como eugenol y vainillina.⁴ Sus derivados (como el guayacol) se usan con fines medicinales como expectorantes, antisépticos, y anestésicos locales.^{8 63 64 65}

El biodiesel constituido por ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME en inglés) derivados de aceite de oliva es el producto principal obtenido a 400 y 500°C . Ante los resultados obtenidos podemos suponer que los metilos presentes en la lignina y/o sus derivados, pueden interactuar con los glicéridos dando lugar a la formación de los ésteres metílicos.

Los productos químicos valiosos obtenidos del bio -oil generado por pirólisis rápida isotérmica escalonada de residuos de la industria del aceite de oliva se convierten en una manera atractiva para financiar su remediación.

La técnica utilizada puede ser fácilmente trasladada a escala industrial mediante un proceso continuo, para autofinanciar el manejo y tratamiento de este residuo que se acumula en gran cantidad.

6 REACCIONES DE GASIFICACIÓN



ES PRECISAMENTE LA POSIBILIDAD DE
REALIZAR UN SUEÑO LO QUE HACE LA VIDA
INTERESANTE.

Paulo Coelho

En el marco de la Beca otorgada por la Jefatura de Gabinete de Ministros de la Nación (Programa BEC.AR), realicé una estadía corta de Doctorado en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Extremadura (UEX), en Badajoz, España. En tal oportunidad evalué el comportamiento del alperujo procedente de la Finca la Orden (Guadajira, Badajoz) y sus componentes mediante la técnica de gasificación, los resultados obtenidos se presentan a lo largo de este capítulo.

La gasificación es un proceso termoquímico descrito en el capítulo 3.3.

6.1 ENSAYOS DE GASIFICACIÓN DE GRANO (HUESO DE ACEITUNA)

En este apartado se informan los resultados obtenidos al aplicar como técnica termoquímica la gasificación en las muestras caracterizadas en el apartado 4.1.2.

6.1.1 COMPARACIÓN DE GASIFICACIONES ISOTÉRMICAS USANDO VAPOR DE AGUA EN MUESTRAS DE GRANO

Los gráficos 6.1 muestran los perfiles de concentración de los gases medidos (H_2 , CO , CH_4 y CO_2) para las experiencias de gasificación realizadas a 500, 700 y 900 °C cuando el agente gasificante es el vapor de agua.

Puede observarse que el H_2 muestra un claro aumento de concentración con el aumento de temperatura. A la temperatura de 500 °C, los valores son prácticamente insignificantes durante todo el tiempo de reacción. Estos resultados son coherentes con una mayor participación de los equilibrios agua-gas (water gas) ^(1.3) y reacción de desplazamiento agua-gas (water gas shift) ^(1.2).⁶⁶

El CH_4 tiene mayor concentración a 700 °C que a 900 °C, como se observa en el gráfico 6.1, ya que parte del CH_4 , se ha transformado en CO e H_2 mediante la participación el equilibrio reformado con vapor o en inglés “steam reforming” ^(1.1).

A partir de los perfiles de producción el CO muestra un aumento de concentración con el aumento de temperatura. Ello es coherente con la participación del equilibrio agua-gas ^(1.3). El CO_2 muestra un aumento de concentración con el aumento de temperatura. Ello es coherente con una mayor formación de los compuestos volátiles generados.

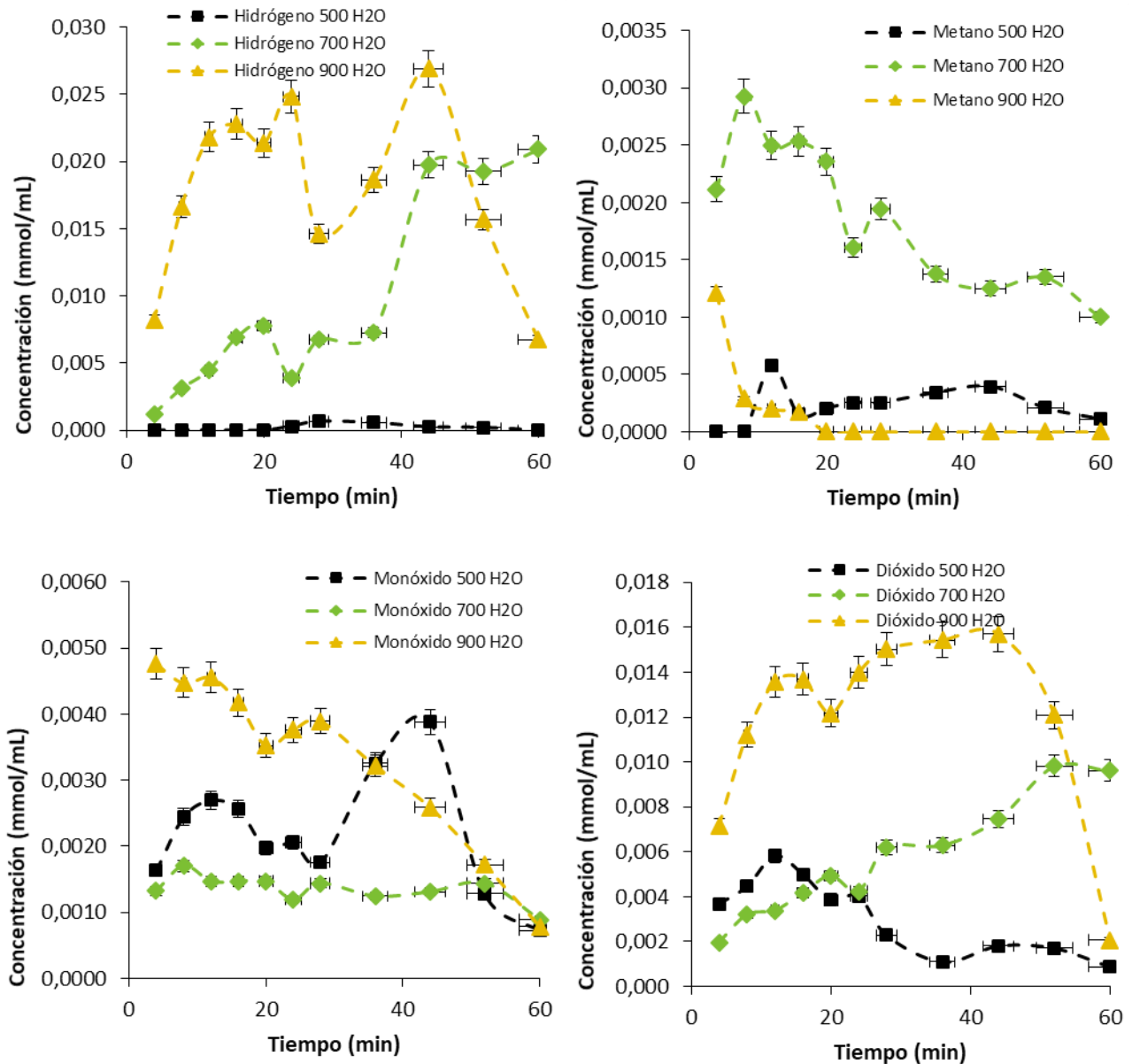


Gráfico 6.1. Perfiles de concentración para el hidrogeno, metano, monóxido y dióxido de carbono. Gasificación con vapor de agua de grano.

Tabla 6.1. Valores de producción molar, PCS y Rendimiento (%) de Gasificación con vapor de agua, en una hora de reacción.

TEMPERATURA °C	PRODUCCIÓN MOLAR, MOL(KG BIOMASA) ⁻¹				PCS (KCAL/M ³ N)	PCS (MJ/M ³ N)	RE (%)
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂			
500	0,03	0,63	0,05	1,04	53,54	0,05	0,27
700	21,77	2,48	3,34	12,50	1540,58	1,54	7,68
900	61,75	11,22	0,54	41,67	2601,86	2,60	12,97

6.1.2 COMPARACIÓN DE GASIFICACIONES ISOTÉRMICAS CON AIRE EN MUESTRAS DE GRANO

Los gráficos 6.2 muestran los perfiles de concentración de los gases medidos (H_2 , CO , CH_4 y CO_2) para las experiencias de gasificación realizadas en régimen isotérmico a 500, 700 y 900 °C cuando el agente gasificante es el aire.

El H_2 , CH_4 y CO muestran un aumento de concentración con el aumento de temperatura, excepto el H_2 para 500 °C, donde los valores son insignificantes durante toda la reacción.

A partir de los perfiles de producción y concentración molar del gráfico 6.2, puede observarse que el CO_2 muestra un aumento de concentración con temperaturas más bajas, tal, esto se debe al equilibrio de Boudouard^(1,4), que a partir de 700 °C, se produce CO a partir de CO_2 .

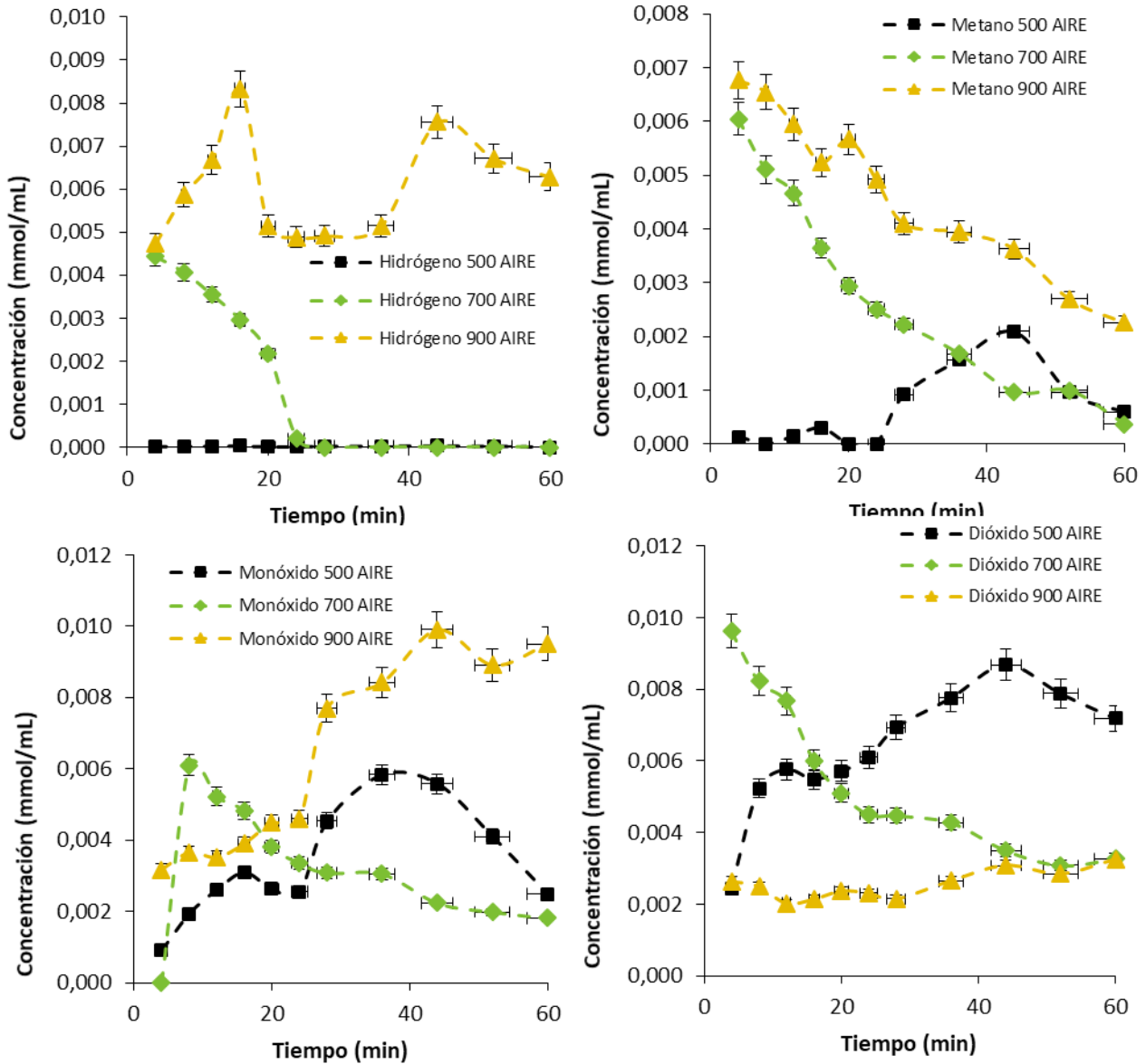


Gráfico 6.2. Perfiles de concentración de hidrogeno, metano, monóxido y dióxido de carbono. Gasificación de grano con aire.

Tabla 6.2 Producción molar, poder calorífico superior y rendimiento energético. Gasificación de aire a una hora de reacción.

Temperatura °C

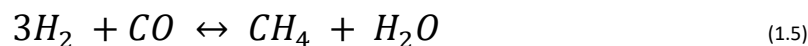
	Producción Molar, mol(kg biomasa) ⁻¹				PCS (kcal/m ³ N)	PCS (Mj/m ³ N)	RE (%)
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂			
500	0,00	0,70	0,13	1,36	72,88	0,07	0,36
700	0,32	0,74	0,62	1,27	182,34	0,18	0,91
900	1,71	1,75	1,34	0,73	419,03	0,41	2,09

6.1.3 COMPARACIÓN DE GASIFICACIONES ISOTÉRMICAS CON AIRE Y VAPOR DE AGUA EN MUESTRAS DE GRANO

Los gráficos 6.3 muestran los perfiles de concentración de los gases medidos (H_2 , CO , CH_4 y CO_2) para las experiencias de gasificación realizadas en régimen isotérmico a 500, 700 y 900 °C cuando el agente gasificante es el aire y vapor de agua.

El H_2 muestra un aumento de concentración con el aumento de temperatura. Cabe destacar que a 700 °C hay baja concentración de H_2 , esto se debe a que se ha transformado en CH_4 mediante la participación del equilibrio de metanización.

La baja concentración de monóxido a 700 °C, esto se debe a que parte del H_2 y CO se ha transformado en CH_4 mediante la participación del equilibrio de metanación ^(1.5).



El CO_2 tiene mayor concentración a 900°C.

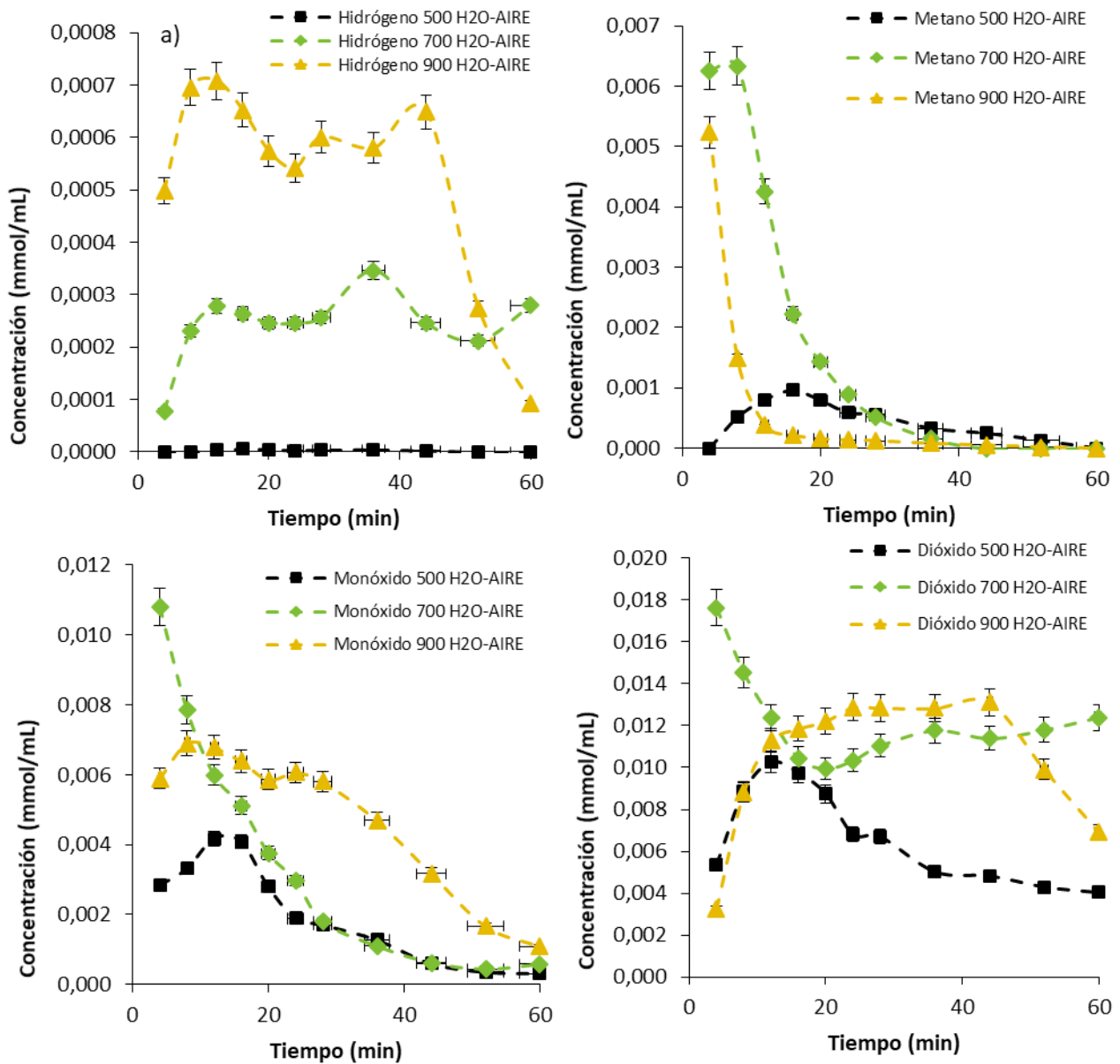


Gráfico 6.3. Perfiles de concentración de hidrógeno, metano, monóxido y dióxido de carbono. Gasificación de aire y vapor de agua de grano.

Tabla 6.3. Producción molar, poder calorífico superior y rendimiento energético. Gasificación de aire/agua a en una hora de reacción.

TEMPERATURA °C

	PRODUCCIÓN MOLAR, MOL(KG BIOMASA) ⁻¹				PCS (KCAL/M ³ N)	PCS (MJ/M ³ N)	RE (%)
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂			
500	0,00	2,04	0,36	6,01	206,09	0,20	1,03
700	0,12	1,65	0,84	6,33	276,97	0,27	1,38
900	0,87	7,68	0,80	17,67	712,69	0,71	3,55

6.1.4 CONCLUSIONES PARCIALES DE REACCIONES DE GASIFICACIÓN CON GRANO

Para finalizar los ensayos con la muestra de hueso de aceituna (grano), resaltamos que la gasificación permite transformar el mismo en varias fases (sólida, líquida y gaseosa, siendo la última la estudiada en este apartado). La fase gaseosa, en todos los casos, está compuesta por gases energéticos (H_2 , CO , CH_4 y otros hidrocarburos como etileno) además de CO_2 .

La participación de los equilibrios químicos que tienen lugar en el medio de reacción depende en primer lugar de la atmósfera empleada en los procesos; así, para las reacciones que se realizaron con vapor de agua, se observa presencia de los equilibrios agua-gas, reacción de desplazamiento agua-gas y reacción de reformado, mientras que para todas hay un protagonismo claro del equilibrio de Boudouard.

Por otra parte, la temperatura, en las experiencias isotérmicas, adquiere una influencia importante, favoreciendo en todo los casos a la formación de hidrogeno. Se define la temperatura de $900^\circ C$ como la más eficiente, llegando a producir gases con porcentajes de H_2 en torno al 50% P/P.

6.2 ENSAYOS DE GASIFICACIÓN DE POLVO (PULPA Y PIEL)

6.2.1 GASIFICACIÓN DE POLVO CON VAPOR DE AGUA

En los gráficos 6.4 muestran los perfiles de concentración de los gases medidos (H_2 , CH_4 , CO y CO_2) para las experiencias de gasificación realizadas en régimen isotérmico a 500, 700 y $900^\circ C$ cuando el agente gasificante es el vapor de agua.

A medida que la temperatura es más elevada, también lo es la producción de H_2 , CH_4 , CO y CO_2 . Para $500^\circ C$, el valor de la concentración es casi nulo durante la reacción. Estos resultados son coherentes con una mayor participación de los equilibrios agua-gas, reacción de desplazamiento agua-gas (1.2 y 1.3).

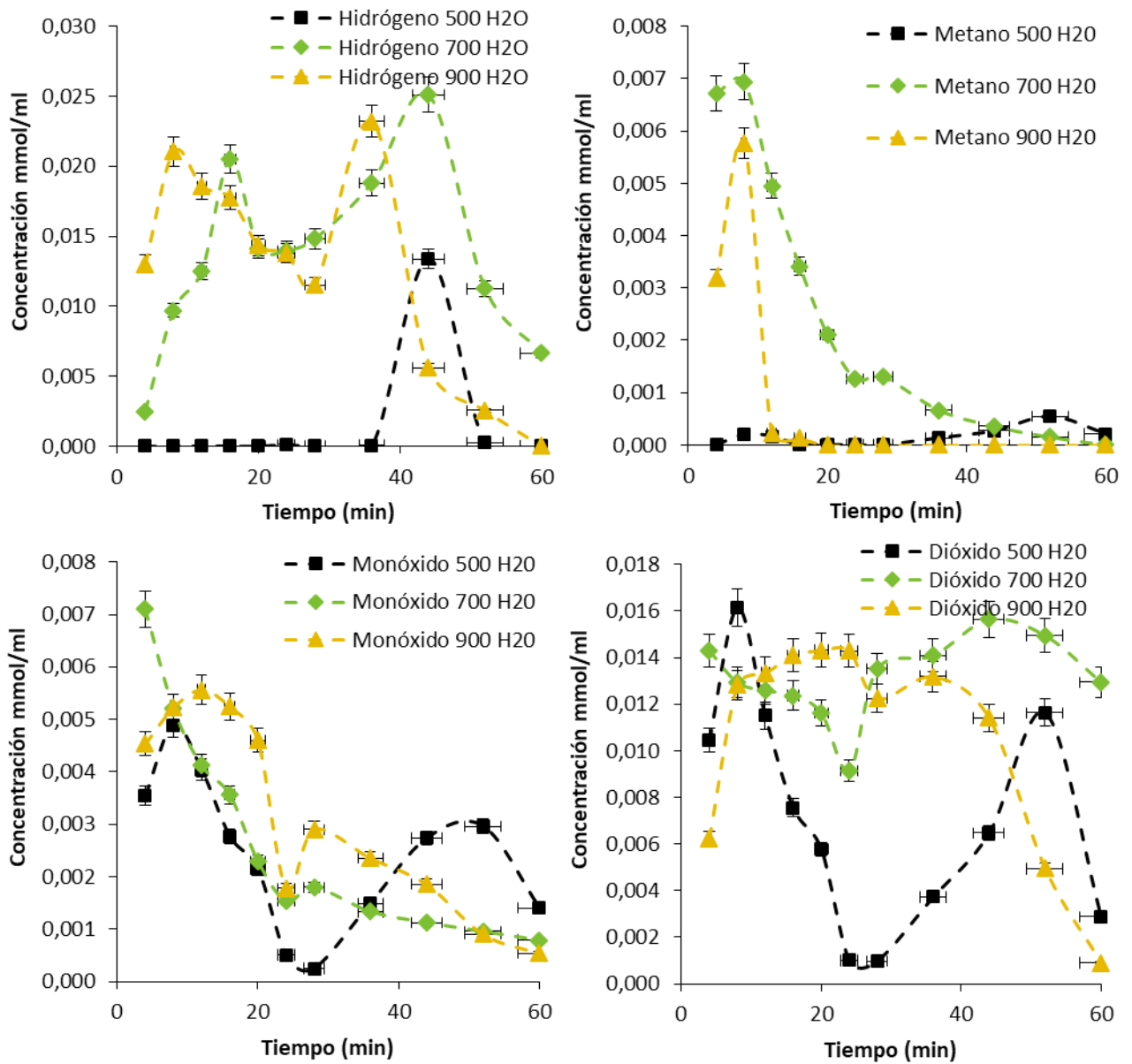


Gráfico 6.4. Perfiles de concentración de hidrógeno, metano, monóxido y dióxido de carbono. Gasificación de polvo.

Tabla 6.4. Producción molar, poder calorífico superior y rendimiento energético en las reacciones de gasificación con vapor de agua.

Temperatura °C

	Producción Molar, mol(kg biomasa)-1				PCS	PCS	RE (%)
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	(kcal/m ³ N)	(Mj/m ³ N)	
500	3,52	3,87	0,23	10,95	488,96	0,48	2,44
700	7,97	1,60	1,39	8,12	1591,43	0,15	2,91
900	39,7	10,4	3,47	35,55	2636,85	0,26	13,15

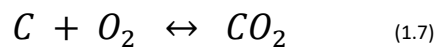
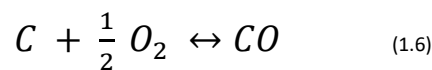
6.2.2 GASIFICACIÓN DE POLVO (PULPA Y PIEL) CON AIRE

Los grafico 6.5 muestran los perfiles de concentración de los gases medidos (H_2 , CH_4 , CO y CO_2) para las experiencias de gasificación realizadas en régimen isotérmico a 500, 700 y 900 °C cuando el agente gasificante es el aire.

A medida que la temperatura es más elevada, también lo es la producción de H_2 . Para 500 °C, el valor de la concentración es nula durante la reacción por tanto se deduce que a esta temperatura la biomasa no libera H_2 .

Lo mismo que en la figura anterior donde se puede observar la relación directa que existe entre la temperatura y la producción de CH_4 . A diferencia del H_2 a 500 °C que al final de la reacción que la biomasa comienza a liberar CH_4 algo que no pasaba con el primero.

Además de la reacción de Boudouard ^(1.4), las reacciones que se dan cuando el agente gasificante con el que se realiza la reacción es el aire son las siguientes:



Es claro que se invierten los resultados obtenidos en el grafico 6.5 de manera que a 500 °C se obtiene la mayor producción de CO_2 y a 900 °C la menor. Esto se explica teniendo en consideración la reacción de Boudouard, por lo que no se cumple que a mayor temperatura responderá con una mayor concentración de CO_2 .

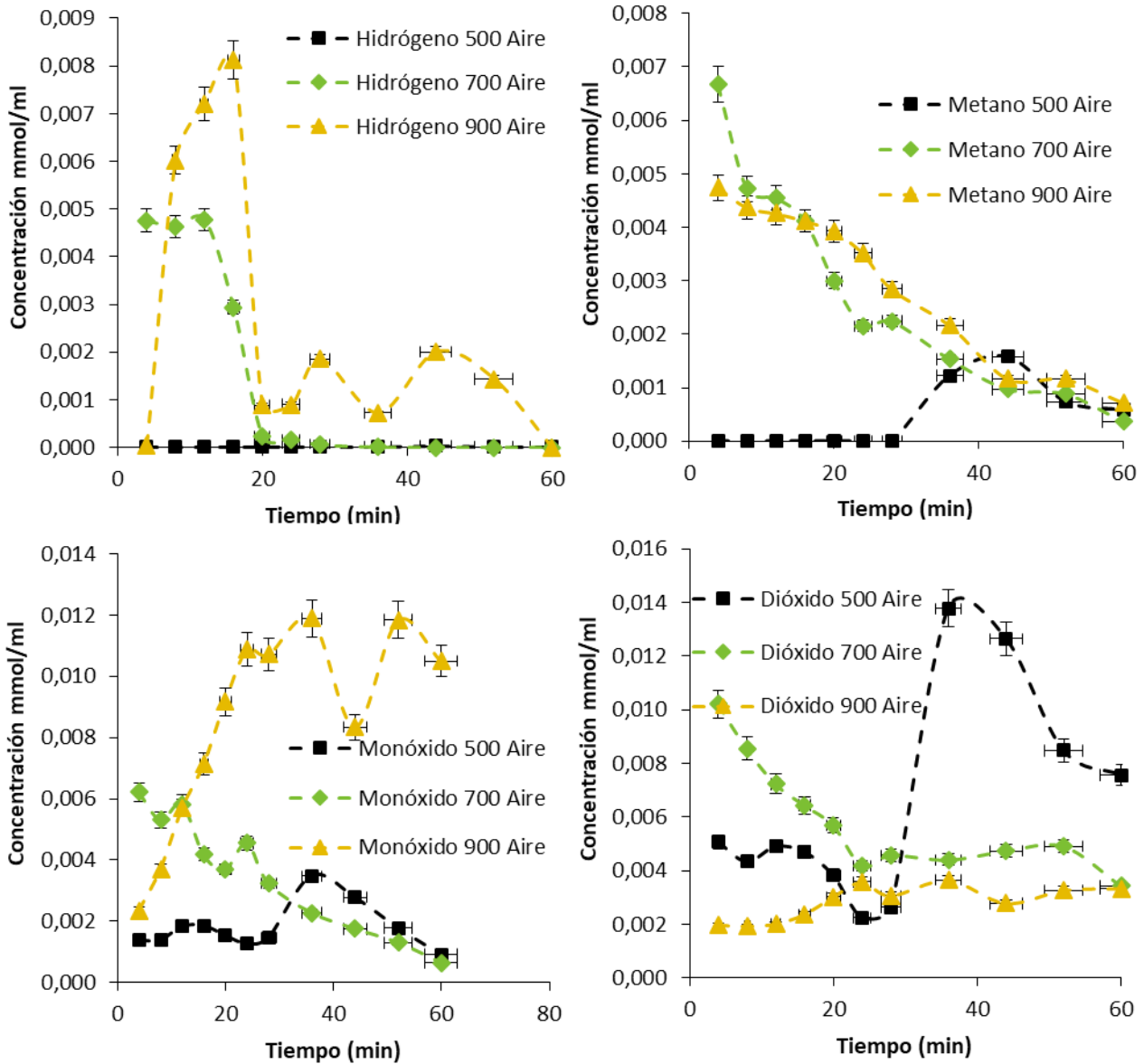


Gráfico 6.5. Perfiles de concentración de hidrógeno, metano, monóxido y dióxido de carbono. Gasificación de aire de polvo.

Tabla 6.5. Producción molar, poder calorífico superior y rendimiento energético en las reacciones de gasificación con aire.

TEMPERATURA °C	PRODUCCIÓN MOLAR, MOL(KG BIOMASA)- ¹				PCS (KCAL/M ³ N)	PCS (MJ/M ³ N)	RE (%)
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂			
500	0,003	0,61	0,16	2,34	120,23	0,12	0,36
700	0,48	0,86	0,75	1,57	766,15	0,76	1,10
900	0,48	0,87	0,72	0,10	1081,72	1,08	1,22

6.2.3 GASIFICACIÓN DE POLVO (PULPA Y PIEL) CON AIRE Y VAPOR DE AGUA

Los gráficos 6.6 muestran los perfiles de concentración de los gases medidos (H_2 , CH_4 , CO y CO_2) para las experiencias de gasificación realizadas en régimen isotérmico a 500, 700 y 900 °C cuando el agente gasificante es aire y vapor de agua.

Podemos ver que a medida que la temperatura es más elevada, también lo es la producción de H_2 . Para 500 °C, el valor de la concentración es nula durante la reacción por tanto se deduce que a esta temperatura la biomasa no libera H_2 .

Se puede observar una relación directa entre la producción de CH_4 y la temperatura empleada en la reacción, de manera que a mayor temperatura mayor será la concentración del mismo.

El CO muestra un aumento de concentración con el aumento de temperatura. Ello es coherente con la participación del equilibrio agua-gas, y donde también se produce la reacción de Boudouard ^(1.4). Hecho que permite ver que la influencia de la temperatura no es tan notable como en los casos en los que el agente gasificante es únicamente aire o H_2O .

El CO_2 muestra un aumento de concentración con el aumento de temperatura. De igual manera a lo ocurrido en el gráfico 5.27 puede observarse que la influencia de la temperatura es menor que en los casos en los que el agente gasificante es aire o H_2O .

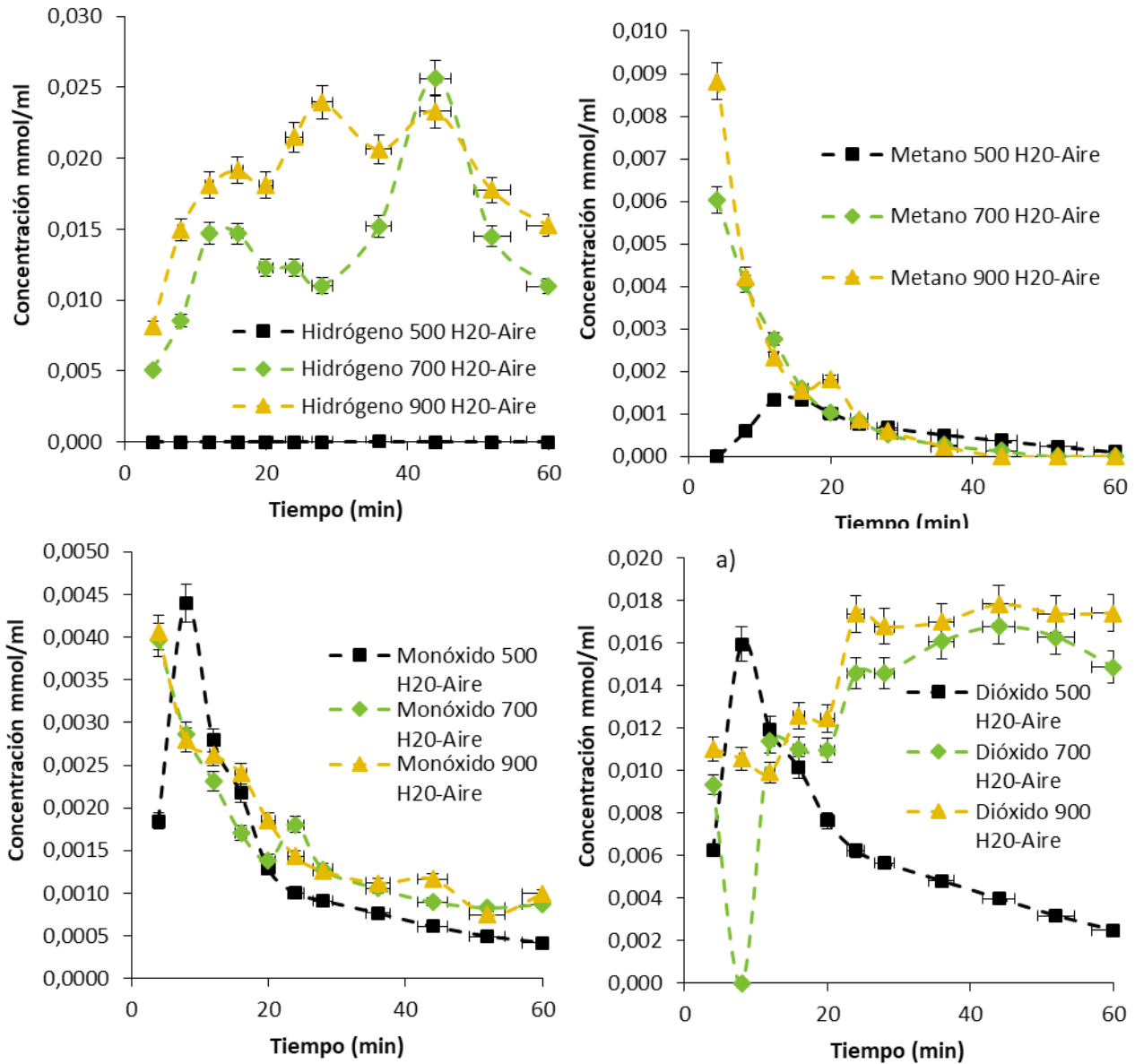


Gráfico 6.6. Perfiles de concentración de hidrógeno, metano, monóxido y dióxido de carbono. Gasificación de aire y vapor agua de polvo.

Tabla 6.6. Producción molar, poder calorífico superior y rendimiento energético en las reacciones de gasificación del polvo con vapor de agua y aire

Temperatura °C Producción Molar, mol(kg biomasa)-1

	Producción Molar, mol(kg biomasa)-1				PCS (kcal/m ³ N)	PCS (Mj/m ³ N)	RE (%)
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂			
500	0,01	1,02	0,38	4,64	164,86	0,16	0,71
700	8,51	1,16	1,13	7,80	1209,15	1,20	2,76
900	11,56	1,25	1,38	9,26	1252,80	1,25	3,40

6.2.4 CONCLUSIONES PARCIALES DE GASIFICACIÓN CON POLVO

La gasificación de polvo (pulpa y piel) permite obtener un gas de composición variable, dependiendo de las condiciones experimentales (temperatura, y atmósfera oxidante).

La combinación de atmosfera de vapor de agua y aire obtiene los mejores resultados a 900°C a los 28 y 44 minutos de reacción con una concentración de 0,0239 mmol/mL. Este resultado se repite a los 700°C a los 44 minutos con 0,0256 mmol/mL.

El vapor de agua junto con el aire son agentes que permite obtener un gas con mayor proporción de H₂, debido al protagonismo de los equilibrios *agua-gas* y *reacción de desplazamiento agua-gas*, los cuales se hacen especialmente presentes a las mayores temperaturas.

6.3 COMPARACIÓN DE GASIFICACIÓN ENTRE LAS MUESTRAS DE POLVO Y GRANO

Ante los resultados previamente descriptos, realizamos una comparación entre las muestras de grano y polvo, para evaluar cual obtiene mejores resultados en la obtención de hidrógeno.

Descartamos las muestras medidas en isotermas a 500° C por su baja concentración en la obtención de hidrogeno. En el gráfico 6.7 se presentan los resultados de la gasificación de polvo y grano en isoterma de 700 y 900° C, con sus respectivos agentes oxidantes.

Podemos observar que los mejores resultados son a:

Temperatura de 900 °C con agente oxidante vapor de agua en muestra de grano a los 24 minutos con una concentración de 0.0248 mmol/mL y a 44 min 0.0269 mmol/mL.

Temperatura de 700 °C de muestra de polvo con aire y vapor de agua como agentes oxidantes a los 44 minutos de reacción y 0.0256 mmol/mL.

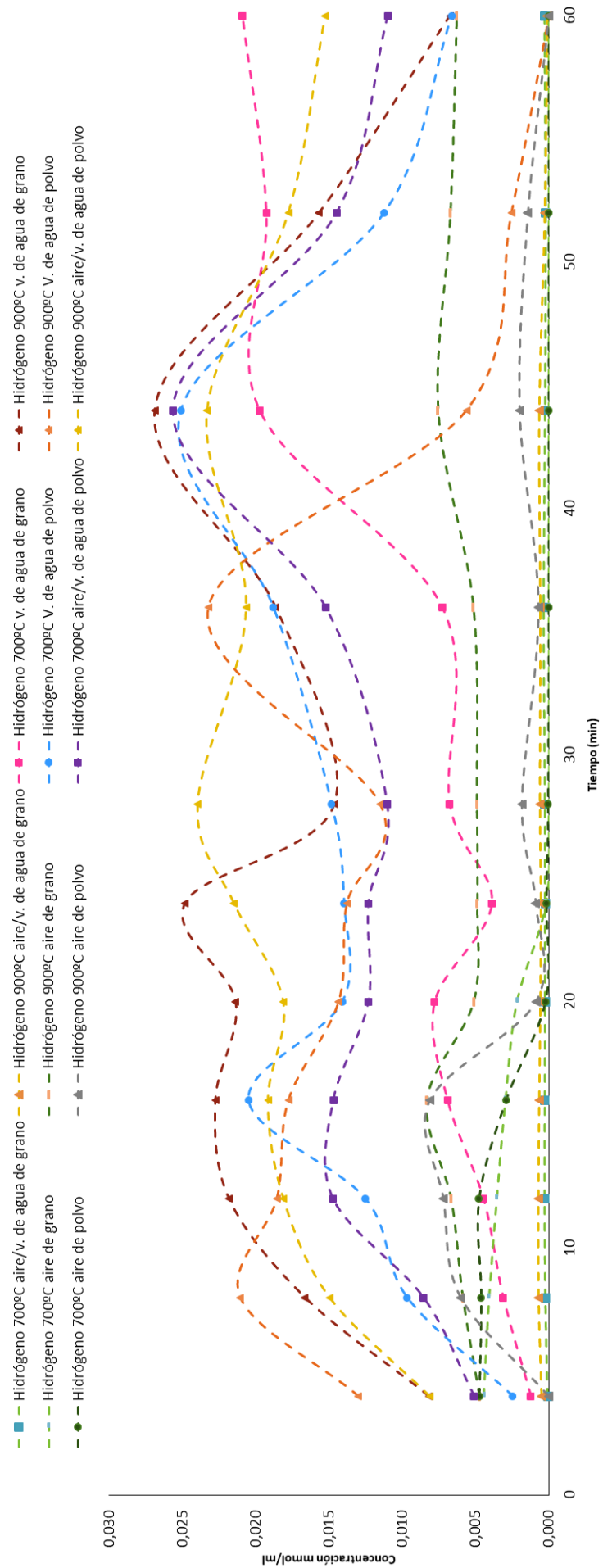


Gráfico 6.7. Comparación de muestras de polvo y grano para la obtención de hidrogeno.

7 CARBONIZACIÓN HIDROTERMAL



EL FUTURO TIENE MUCHOS NOMBRES. PARA
LOS DÉBILES ES LO INALCANZABLE. PARA LOS
TEMEROSOS, LO DESCONOCIDO. PARA LOS
VALIENTES ES LA OPORTUNIDAD.

Hugo, Víctor

La técnica de carbonización hidrotermal (CHT) se aplicó en el marco de una pasantía de investigación en la temática de tratamiento de residuos del olivo bajo la supervisión del grupo GAIRBER (Grupo de Aprovechamiento Integral de Residuos Biomásicos y Energías Renovables), del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Extremadura, provincia de Badajoz, España. (Subsidiada por el Programa BE.CAR.)

La carbonización hidrotermal ó hidrocarbonización, es un proceso en el cual se descompone la materia orgánica bajo la influencia de temperatura relativamente bajas y alta presión y en presencia de agua ⁶⁷ (referenciado en el capítulo 3.4).

La biomasa residual está compuesta por materiales lignocelulósicos como sucede también con el alperujo, el cual se caracteriza por contener agua en un porcentaje próximo al 40% P/P. Los procesos térmicos tradicionales incluyen un pretratamiento inicial de la muestra para modificar el contenido de agua de la biomasa. Sin embargo, esta técnica no requiere tratamientos previos de secado, tamizado u otros procesamientos para realizar el proceso. La fracción sólida obtenida en la hidrocarbonización ó hidrochar es estable y no-tóxico. ⁶⁷

7.1 RESULTADOS DE HIDROCARBONIZACIÓN CON REACTOR DEL GRUPO GAIRBER

El proceso de CHT se ensayó con las muestras ya caracterizadas en el capítulo 4.1.2. Las muestras denominadas polvos corresponden a la pulpa y piel mientras que los denominados granos hacen referencia al hueso de la aceituna porque se encuentra en estado granular. Las condiciones de trabajo aplicadas en los ensayos fueron diferentes temperaturas 170, 200 y 245°C, con variación de intervalos de tiempo de 5 horas (5, 10, 15, 20 y 25 horas).

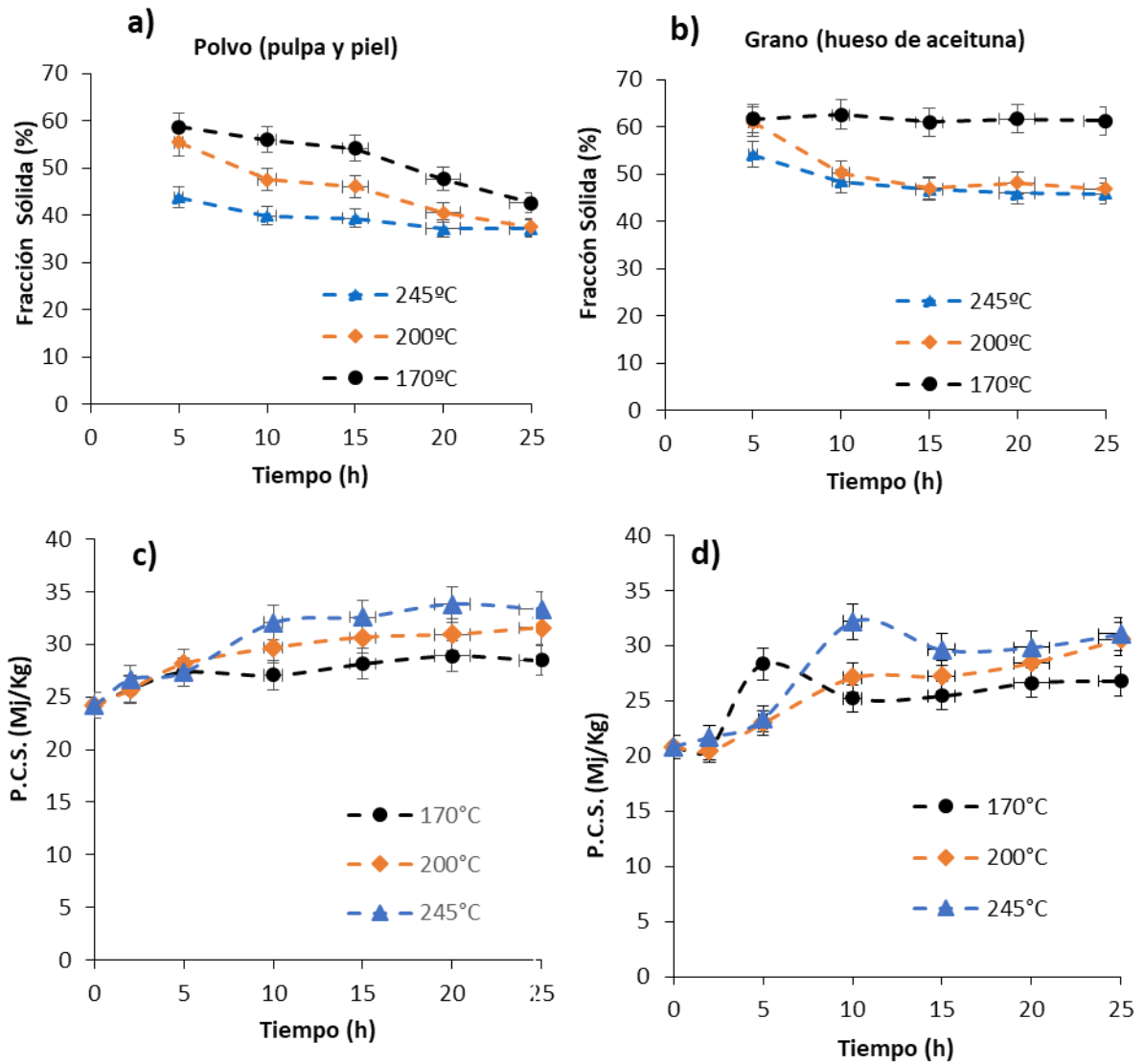


Gráfico 7.1. Comparación de la fracción sólida y poder calorífico superior en reacciones de hidrocarbonización a 170, 200 y 245 °C.

En los Gráficos 7.1 a y b se presentan los rendimientos de la fracción sólida. En el gráfico (a) las muestras de polvo presentan su mayor rendimiento al inicio con 58% P/P a las 5 horas de reacción con una temperatura de 170°C. En el gráfico (b) de grano, se observa un 61,74% P/P a los 170 °C y 10 horas de reacción.

En los gráficos 7.1 c y d se presentan los valores de poderes caloríficos superior (PCS) de la fracción sólida considerada en el grafico 7.1 a y b. En el caso de las muestras de polvo (gráfico c), los mejores resultados se obtuvieron a las 10 horas de reacción con una temperatura de 245 °C con un poder calorífico superior de 32,06 MJ/Kg. El mayor poder calorífico se

presenta a las 20 horas con 33,82 MJ/Kg, no se manifiesta una diferencia considerable con los valores obtenidos a tiempos de reacción superiores (25 horas: 33,3 MJ/Kg). Las curvas de las muestras en grano presentan un comportamiento similar a las de polvo con un ascenso pronunciado en diferentes momentos dependiendo de la temperatura. A los 245°C el máximo PCS se registró a las 10 horas con 32,2 MJ/Kg, mientras que a 170°C fue a 5 horas con un PCS de 28,32 MJ/Kg.

La hidrocarbonización comprende etapas de hidrólisis de la biomasa formando moléculas más pequeñas, generando deshidratación y condensación o polimerización. A su vez los tiempos de reacción muy largos favorecen la formación de productos gaseosos y la cantidad de carbono procedente de CHT se ve disminuida. Por otro lado, la densidad energética (PCS) del carbono aumenta conforme aumenta las condiciones severas de reacción.⁶⁷

Finalmente se concluyó que los mejores valores de PCS se lograron a la temperatura de 245°C, es decir en las muestras en polvo presenta un P.C.S. de 33,82 Mj/Kg a las 20 horas de reacción, mientras que en el grano fue 32,2 Mj/Kg a 10 horas.

Tomando como referencia los mejores resultados de poder calorífico superior obtenidos en las experiencias antes mencionadas, para desarrollar el siguiente apartado 7.2 Se diseñó y construyó un equipo de hidrocarbonización, descrito en 4.5.2.

7.2. RESULTADOS DE HIDROCARBONIZACIÓN DEL EQUIPO DISEÑADO EN ARGENTINA

Para llevar a cabo los experimentos de hidrocarbonización se empleó la muestra caracterizada en 4.1.1.

En este diseño experimental se utilizaron las muestras de alperujo, polvo y grano, para realizar el proceso termoquímico de hidrocarbonización a 245°C.

A los fines de observar el comportamiento del alperujo sin la separación mecánica en polvo y grano, se realizaron ensayos de esta técnica.

En los gráficos 7.2 a y b, se presenta la fracción sólida y el poder calorífico superior (PCS). Los mejores resultados se obtuvieron a las 10 horas en el caso del grano con 30,02 Mj/kg, mientras que con alperujo mostró un poder calorífico 28,04 Mj/Kg. En el caso del polvo va aumentando paulatinamente hasta llegar a las 25 horas de reacción con su valor máximo de poder calorífico (27 Mj/Kg).

Como es de esperar la fracción sólida va disminuyendo favoreciendo la formación de biochar o biocarbón.

7.3 COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS EQUIPOS DE HIDROCARBONIZACIÓN

A los fines de confirmar la reproducibilidad de los datos, se seleccionaron y se compararon los resultados obtenidos empleando la técnica de hidrocarbonización a una temperatura de 245 °C con los dos equipos disponibles (en Córdoba, Argentina y en Extremadura, España)

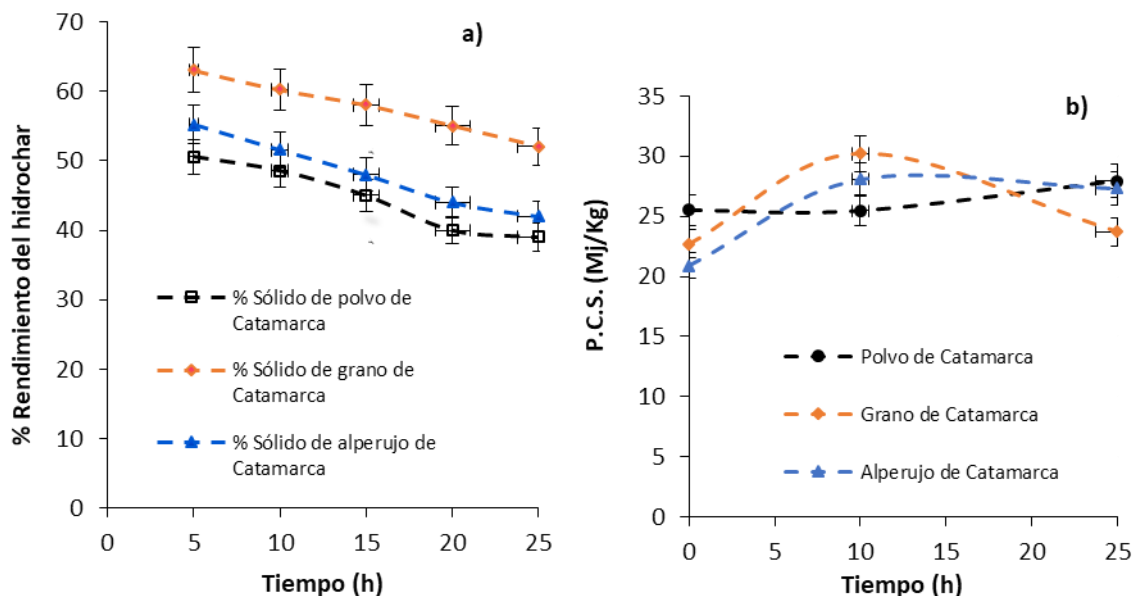


Gráfico 7.2. Resultados del equipo de hidrocarbonización de Argentina.

En los gráficos 7.3 se puede observar el comportamiento de la fracción sólida en las muestras de polvo (amarillo y verde), los cuales son similares mientras que los valores del poder calorífico presentan un aumento paulatino de la muestra de polvo en color amarillo con un PCS de 33 MJ/Kj a las 25 horas de reacción.

En color fucsia y rojo se representan las muestras de grano, las dos al principio aumentan de forma abrupta hasta un punto máximo. Se observa en el caso del grano rojo un PCS de 32,20 Mj/Kg, mientras que el grano fucsia presenta un PCS de 30,10 Mj/Kg a 10 horas de reacción con una temperatura de 245 °C, ambos posteriormente disminuyen.

Podemos decir que los mejores resultados fueron obtenidos con el equipo del grupo GAIRBER descrito en el 4.5.1. porque se supone que este posee una tecnología que permite un mejor control de las variables en los ensayos.

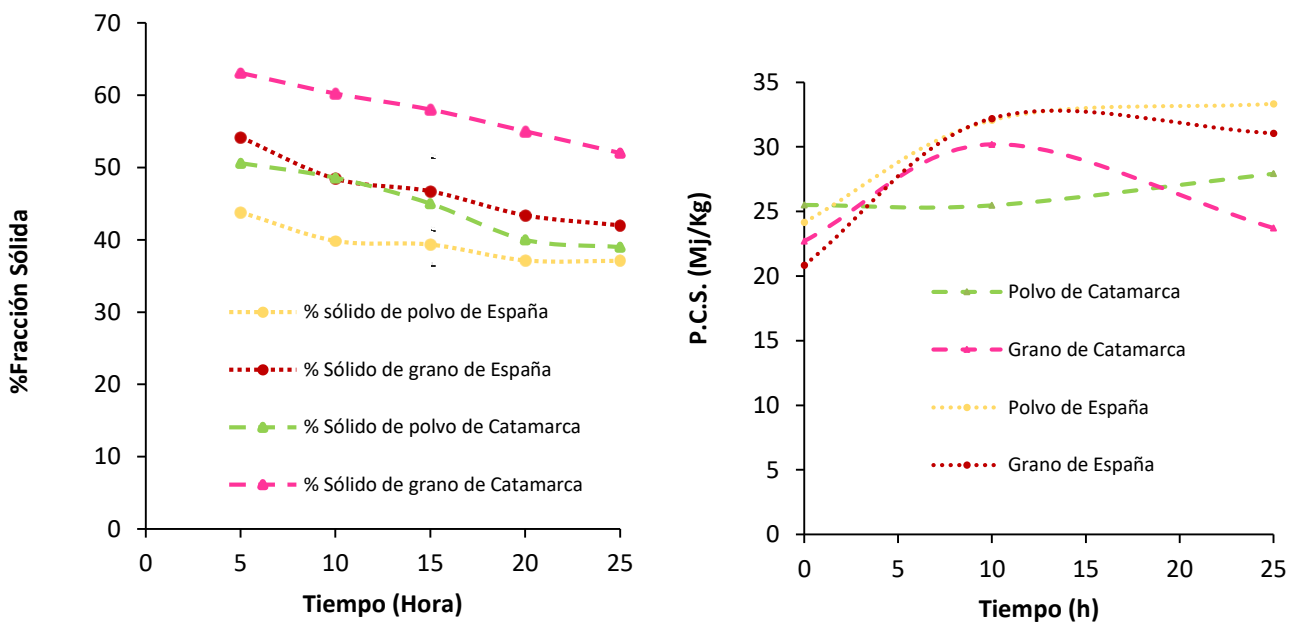


Gráfico 7.3. Comparación de los resultados obtenidos con los equipos de hidrocarbonización del grupo GAIRBER y el diseñado en Argentina.

7.4 CONCLUSIONES PARCIALES DE HIDROCARBONIZACIÓN

Dentro de las diferentes reacciones que se dan a lo largo del proceso de carbonización hidrotérmal se encuentran productos generados por hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, condensación, polimerización y aromatización. Estas reacciones son de carácter complejo y pueden ser consecutivas pero muchas veces se producen en paralelo.

En las experiencias realizadas los mejores resultados obtenidos respecto del poder calorífico de los productos de reacción (carbón) por CHT se lograron a 245 °C en todos los casos. En las muestras de polvo a las 10 horas de reacción presenta un poder calorífico de 32,06 Mj/Kg, no se manifiestan diferencias considerables con los valores obtenidos a 25 horas (33,30 Mj/Kg), finalmente el mayor poder calorífico se presenta a las 20 horas con 33,82 Mj/Kg, mientras que en el caso del grano fue de 32,20 Mj/Kg a las 10 horas.

Las reacciones de carbonización hidrotérmal (CHT) resultan energéticamente favorables debido a que necesitan menor energía de activación que las reacciones de pirólisis y gasificación. La degradación de la biomasa empieza con una reacción de hidrólisis que es un proceso que requiere menores temperaturas.

Los carbones obtenidos a partir de CHT, consiguen asemejarse más al carbón natural, respetando los enlaces químicos y su composición elemental. Debido a las reacciones de deshidratación y descarboxilación producidas.

7 CONCLUSIONES

La biomasa de manera general se caracteriza porque sus fuentes de origen son muy heterogéneas, por lo que resulta esencial realizar su caracterización en base a sus propiedades físicas, químicas y energéticas. Las propiedades energéticas están referidas a como el aprovechamiento energético de la misma hace que los procesos de transporte, almacenamiento y conversión puedan requerir modificar las propiedades de la biomasa.

El aprovechamiento de los biocombustibles como fuente de energía se realiza a través de procesos termoquímicos, como la pirolisis, la gasificación y la hidrocarbonización. Estos procesos transforman la energía química de la biomasa en energía útil, como el calor, o la energía eléctrica, de manera directa, como es el caso de combustibles intermedios sólidos, líquidos o gaseosos, como es el caso de los procesos de pirolisis, gasificación e hidrocarbonización. La utilización de uno u otro proceso depende del objetivo final a lograr.

El uso de tecnologías adecuadas y adaptadas, probadas con un adecuado mantenimiento puede conllevar a costos de instalación inadmisibles, contraponiéndose a los intereses relacionados con la viabilidad económica de un aprovechamiento.

La pirólisis isotérmica escalonada de residuo de aceite de oliva resulta ser una técnica interesante para la producción de pirolizados menos complejos, lo que facilita la obtención de productos químicos valiosos del bio-oil, como el guayacol un anestésico local, expectorante, antiséptico local, el siringol un saborizante a ahumado en alimentos, el alcohol furfurílico utilizado en la fabricación de selladores y cementos.

En el bio-oil obtenido a 400 y 500 °C tenemos como productos principales ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME), derivados de aceite de oliva, un hecho no común en la pirólisis de aceites vegetales. En nuestro caso, cuando evaluamos la pirolisis de aceite de oliva, se encontraron los correspondientes ácidos carboxílicos como era previsible. Es probable que la presencia de FAME se deba a la reacción del aceite de oliva remanente

en el alperujo con compuestos lignocelulósicos o intermedios térmicos derivados de los mismos.

Por otra parte se demostró que la capacidad del alperujo en la formación de biodiesel se incrementa cuando se adiciona hasta un 10 % de aceite de oliva, no así al agregar aceite de girasol alto oleico.

La pirolisis rápida isotérmica escalonada resulta ser una técnica factible de ser aplicada por pequeños productores de aceite de oliva, los cuales financiarían de este modo la remediación de su pasivo ecológico. La opción sería extraer con hidrocarburos (eventualmente gas oil) el biodiesel obtenido para su aplicación directa como combustible. También separar fenoles con hexano y metanol para su aplicación como anti fúngico en el tratamiento de maderas o como materia prima en saborizante ahumado en alimentos, y en el campo medicinal como anestésico, expectorante, antiséptico local.

Otra técnica termoquímica utilizada fue la gasificación, este proceso permitió la transformación de la biomasa generando una fase gaseosa compuesta por gases energéticos (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 y otros hidrocarburos como etileno); sin embargo la distribución y producción de los mismos depende en gran medida del agente oxidante involucrado en la reacción.

La participación de los equilibrios químicos que tienen lugar en el medio de reacción depende en primer lugar de la atmósfera empleada en los procesos; así, para las reacciones que se realizaron con vapor de agua, se observa presencia de los equilibrios agua-gas, reacción de desplazamiento agua-gas y reformado con vapor, mientras que para las gasificaciones con aire, vapor de agua y la combinación de ambos, hay un protagonismo claro del equilibrio de Boudouard.

A partir de las reacciones de grano, constituido principalmente por hueso de aceituna, se obtuvieron gases con porcentajes de H_2 en torno al 50% P/V a la temperatura de 900 °C.

En la gasificación de polvo de alperujo; el vapor de agua es el agente que permite obtener un gas con mayor proporción de H_2 , debido al protagonismo de los equilibrios agua-gas, reacción de desplazamiento agua-gas y reformado con vapor, los cuales se hacen especialmente presentes a mayores temperaturas. En este caso, la menor proporción de

CH₄, posiblemente debido a la participación de la reacción de reformado del metano, hace que el PCI del gas sea inferior.

La metodología de CHT constituye un proceso de reciente desarrollo y no cuenta aún con tecnologías a mayor escala que permitan hacer una evaluación técnico económico de su conveniencia. Por una parte la temperatura empleada es baja dentro de las variantes termoquímicas conocidas y ello coadyuva a disminuir los requerimientos de energía que es un parámetro deseable en el aprovechamiento de biomasa. Por otro lado se evita la formación de un exceso de alquitranes que complican en general el tratamiento de efluentes.

Los procesos hidrotérmicos se realizaron a 170, 200 y 245 °C, siendo esta última la de mejores resultados. Claramente este proceso está influenciado por la temperatura, la relación agua/biomasa y el tiempo. Los mejores resultados se obtuvieron a las 10 horas con grano con un PCS de 32,2 MJ/Kg y a las 20 horas con polvo con un PCS de 33,3 MJ/Kg. Los resultados logrados con muestras de España son similares a los obtenidos con muestras de Catamarca.

REFERENCIAS

1. BIOMASA, radicación. <http://etimologias.dechile.net/?biomasa>. Accessed March 11, 2017.
2. Varela Iglesias J. L, Tadeo Monge FT, Carreño Rujillo G, Doménech Colón F, Abad León A. Real Academia Española. Diccionario Usual. Edición del Tricentenario. <http://dle.rae.es/srv/search?m=30&w=biomasa>. Published 2014. Accessed March 11, 2017.
3. Castells, Xavier Elías, Cadavid C. *Clasificación de La Biomasa, En Tratamiento Y Valorización Energética de Residuos*. Ediciones.; 2005.
4. López Rivilli P. Pirólisis de Biomasa, Una Alternativa de Química Sustentable. *Dr Tesis*. 2010;UNC.
5. Raveendran K, Ganesh A, Khilar KC. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. *Fuel*. 1996;75(8):987-998.
6. Chávez-Sifontes M, Domine ME. LIGNINA, ESTRUCTURA Y APLICACIONES: MÉTODOS DE DESPOLIMERIZACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS AROMÁTICOS DE INTERÉS INDUSTRIAL LIGNIN, STRUCTURE AND APPLICATIONS: DEPOLYMERIZATION METHODS FOR OBTAINING AROMATIC DERIVATIVES OF INDUSTRIAL INTEREST. *Av EN Cienc E Ing*. 2013;4(4):15-46. http://www.exeedu.com/publishing.cl/av_cienc_ing/.
7. Uzun BB, Pütün AE, Pütün E. Composition of products obtained via fast pyrolysis of olive-oil residue: Effect of pyrolysis temperature. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2007;79(1-2 SPEC. ISS.):147-153.
8. Pinedo AU. Obtención de biocarbones y biocombustibles mediante pirólisis de biomasa residual. *TESIS DE MÁSTER*. 2013:83. http://digital.csic.es/bitstream/10261/80225/1/BIOCARBONES_CENIM_CSIC.pdf.
9. Sullivan AL, Ball R. Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass. *Atmos Environ*. 2012;47:133-141.
10. Bertero M, Sedran U. *Chapter 13 - Coprocessing of Bio-Oil in Fluid Catalytic Cracking*. Elsevier B.V.; 2015.
11. Marco F, Alicia A. La valorización de las cadenas productivas regionales. *Inst Ing Rural CIA INTA*. 2000.
12. Matías. A., Molina, S., Aybar V., Ladux J y OJ. OLIVICULTURA ARGENTINA Y REGIONAL. http://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-olivicultura_argentina_y_regional.pdf. Accessed May 22, 2017.
13. Bustos ME. Residuo generado por la agroindustria olivícola en el Valle Central de Catamarca | INTA :: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria. <http://inta.gob.ar/noticias/residuo-generado-por-la-agroindustria-olivicola-en-el-valle-central-de-catamarca>. Accessed May 22, 2017.

14. Matías A, Aybar V, Ortiz J, Catamarca JI. Olivicultura argentina y regional. *Inst Ing Rural CIA INTA*. 2012.
15. Tapia, F; Astorga M. Manual del cultivo del olivo. *Cent Reg Investig Intihuasi*. <http://biblioteca.inia.cl/medios/biblioteca/boletines/NR30539.pdf>. Accessed May 22, 2017.
16. Matías, A; Dalla Lasta F. Calida y estabilidad del aceite de oliva. *olivo*.:118-123.
17. Masrtínez García G. Evolución temporal del madurado de alperujo procedente de almazara. *Tesis Maest 2004*. 2004. https://www.juntadeandalucia.es/medioambiente/web/Bloques_Tematicos/Calidad_Ambiental/Gestion_De_Los_Residuos_Solidos/compost/Evolucion_temporal_compostaje_alperujo.pdf. Accessed May 25, 2017.
18. Jornadas P, Ole S. GESTIÓN de RESIDUOS de la INDUSTRIA OLEÍCOLA. 2007.
19. Filippin A.J. Plan de gestión de residuos y efluentes para una planta productora de aceite de oliva. 2010.
20. Filippin AJ. *La Gestión de Residuos Y Efluentes Para Una Planta Productora de Aceite de Oliva*. (Universitaria EC, ed.); 2009.
21. Alburquerque JA, González J, García D, Cegarra J. Composting of a solid olive-mill by-product ("alperujo") and the potential of the resulting compost for cultivating pepper under commercial conditions. *Waste Manag*. 2006;26(6):620-626.
22. Nasini L, Gigliotti G, Balduccini MA, Federici E, Cenci G, Proietti P. Effect of solid olive-mill waste amendment on soil fertility and olive (*Olea europaea* L.) tree activity. *Agric Ecosyst Environ*. 2013;164:292-297.
23. Alburquerque JA, González J, Tortosa G, Baddi GA, Cegarra J. Evaluation of "alperujo" composting based on organic matter degradation, humification and compost quality. *Biodegradation*. 2009;20(2):257-270. doi:10.1007/s10532-008-9218-y.
24. Morillo JA, Antizar-Ladislaio B, Monteoliva-Sánchez M, Ramos-Cormenzana A, Russell NJ. Bioremediation and biovalorisation of olive-mill wastes. *Appl Microbiol Biotechnol*. 2009;82(1):25-39.
25. Monetta P, Bueno L, Cornejo V, Babelis G. International Journal of Environmental Short-term dynamics of soil chemical parameters after application of alperujo in high-density drip-irrigated olive groves in Argentina Short-term dynamics of soil chemical parameters after application of alperujo in . 2012;(July):37-41.
26. SODEAN SA. Potencial y aprovechamiento energético de la biomasa del olivar en Andalucía. *Eur Comm*. [http://www.infaoliva.com/documentos/documentos/Potencial y Aprovechamiento del Olivar.pdf](http://www.infaoliva.com/documentos/documentos/Potencial_y_Aprovechamiento_del_Olivar.pdf). Accessed May 25, 2017.
27. PALOMINO FACICMGTC. RESIDUOS Y SUBPRODUCTOS. OPORTUNIDAD DE NEGOCIO. EJEMPLO EN LA EXTRACCIÓN DEL ACEITE DE OLIVA EN ANDALUCÍA (ESPAÑA). In: *Universidad de Jaén*. ; 2015:34-37.

28. A. Roig, M.L. Cayuela MAS-M. An overview on olive mill wastes and their valorisation methods. *Waste Manag.* 2006;26:960–969.
29. Yu J, Paterson N, Blamey J, Millan M. Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Fuel.* 2017;191:140-149.
30. Técnicas L, Distintos DEO, Mansouri N El, Salvadó J. Técnicas de caracterización de lignina. aplicación a ligninas técnicas de 5 orígenes distintos. 2002:1-8.
31. Du ZY, Wang X, Zhang ZH, et al. Evolution properties of cellulose- and lignin-derived pyrolysis tars after interacting with coal chars. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2016;122:332-341.
32. Dorez G, Ferry L, Sonnier R, Taguet A, Lopez-Cuesta JM. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. *J Anal Appl Pyrolysis.* 2014;107:323-331.
33. Mckendry P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresour Technol.* 2002;83(July 2001):47-54.
34. Antal MJ, Mok WSL, Roy JC, -Raissi AT, Anderson DGM. Pyrolytic sources of hydrocarbons from biomass. *J Anal Appl Pyrolysis.* 1985;8(C):291-303.
35. Balat M, Balat M, Kirtay E, Balat H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals . Part 1 : Pyrolysis systems. *Energy Convers Manag.* 2009;50(12):3147-3157.
36. Nogues, F. S.;García Galindo, D.;Rezeau A. *Energía de La Biomasa Volumen 1.* (Prensas Universitarias de Zaragoza, ed.). Colección de textos docentes; 2010.
37. Mckendry P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresour Technol.* 2002;83(2001):37-46.
38. Baçaoui A, Yaacoubi A, Dahbi A, et al. Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon N Y.* 2001;39(3):425-432.
39. Bridgwater A V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *J Anal Appl Pyrolysis.* 1999;51(1):3-22.
40. Weeda M, Ermers F, Linden B v d, Kapteijn F, Moulijn JA. Anomalous carbon dioxide gasification behaviour of high temperature coal chars. *Fuel Process Technol.* 1993;36(1-3):243-250.
41. Demirbas A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Process Technol.* 2007;88:591-597.
42. Ho K, Kim J, Cho T, Weon J. Bioresource Technology Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). *Bioresour Technol.* 2012;118:158-162.
43. Bertero M, Puente G De, Sedran U. Products and coke from the conversion of bio-oil acids , esters , aldehydes and ketones over equilibrium FCC catalysts. *Renew*

- Energy*. 2013;60:349-354. doi:10.1016/j.renene.2013.04.017.
44. Bertero M, Gorostegui HA, Orrabalís CJ, Guzmán CA, Calandri EL, Sedran U. Characterization of the liquid products in the pyrolysis of residual chañar and palm fruit biomasses. *Fuel*. 2014;116:409-414.
 45. Kabir G, Hameed BH. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high- grade bio-oil and bio-chemicals. *Renew Sustain Energy Rev*. 2017;70(January 2016):945-967.
 46. Volpe M, Fiori L. From olive waste to solid biofuel through hydrothermal carbonisation: The role of temperature and solid load on secondary char formation and hydrochar energy properties. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2017;124:63-72.
 47. Encinar JM, González JF, Martínez G, González JM. Two stages catalytic pyrolysis of olive oil waste. *Fuel Process Technol*. 2008;89(12):1448-1455.
 48. Li T, Remón J, Shuttleworth PS, et al. Controllable production of liquid and solid biofuels by doping-free , microwave-assisted , pressurised pyrolysis of hemicellulose. 2017;144:104-113.
 49. Demirbas A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2004;72(2):243-248.
 50. Al-Qallaf MA, Dib HH, Al-Awadi NA, El-Dusouqui OME. Arylidene-pyridylhydrazines: Synthesis, and kinetics and mechanism of their gas-phase pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2017;124:446-453.
 51. Rivilli P.L, Yranzo GI, Pérez J.D. Stepwise isothermal fast pyrolysis (SIFP) of biomass. Part I. SIFP of pine sawdust. *BioResources*. 2011;6(3):2703-2710.
 52. López Rivilli, Patricia; Alarcón Rosana; Isasmendi, Guadalupe; Pérez JD. Stepwise isothermal fast pyrolysis (sifp). part II. sifp of peanut shells – antifungal properties of phenolic fractions. *BioResources*. 2012;7(1):112-117.
 53. Luna, Nadia S.;López Rivilli P.;Pérez J.D. Stepwise Isothermal Fast Pyrolysis (SIFP) of Biomass. Part III. SIFP of Olive Oil Industry Wastes. *BioResources*. 2014;9(1):171-175.
 54. Cuevas J. Pirólisis y Gasificación (alternativas a la incineración convencional) Pirólisis y Gasificación (alternativas a la incineración convencional). 2011.
 55. Roma S, Engo G, Encinar JM, Martí G. Reduction of tars by dolomite cracking during two-stage gasification of olive cake. *Biomass and Bioenergy*. 2011;35:4324-4330. doi:10.1016/j.biombioe.2011.08.001.
 56. Gonzalez, J; González JF. Steam gasification of *Cynara cardunculus* L .: influence of variables. *Fuel Process Technol*. 2002:27-43.
 57. Pruksakit W, Patumsawad S. Hydrothermal Carbonization (HTC) of Sugarcane Stranded: Effect of Operation Condition to Hydrochar Production. *Energy Procedia*. 2016;100:223-226.

58. Castro-Díaz M, Uguna CN, Florentino L, et al. Evaluation of hydrochars from lignin hydrous pyrolysis to produce biocokes after carbonization. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2016;124:742-751.
59. Oliveira I, Blöhse D, Ramke HG. Hydrothermal carbonization of agricultural residues. *Bioresour Technol*. 2013;142:138-146. doi:10.1016/j.biortech.2013.04.125.
60. de Wild P, Reith H, Heeres E. Biomass pyrolysis for chemicals. *Biofuels*. 2011;2(2):185-208. doi:10.4155/bfs.10.88.
61. Bertero M, De La Puente G, Sedran U. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. *Fuel*. 2012;95:263-271.
62. Bertero M, Sedran U. Bioresource Technology Conversion of pine sawdust bio-oil (raw and thermally processed) over equilibrium FCC catalysts. *Bioresour Technol*. 2013;135:644-651.
63. Charon N, Ponthus J, Espinat D, et al. Multi-technique characterization of fast pyrolysis oils. *J Anal Appl Pyrolysis*. 2015;116:18-26. doi:10.1016/j.jaap.2015.10.012.
64. Bravo I, Martín FJ. COMPOSICIÓN MOLECULAR DE ÁCIDOS HÚMICOS EVALUADA MEDIANTE PIRÓLISIS-CROMATOGRAFÍA DE GASES-MASAS E HIDRÓLISIS TÉRMICA ASISTIDA Y METILACIÓN, EN SUELOS ALTOANDINOS. :1-19.
65. Scheer AM, Mukarakate C, Robichaud DJ, Nimlos MR, Ellison GB. Thermal decomposition mechanisms of the methoxyphenols: Formation of phenol, cyclopentadienone, vinylacetylene, and acetylene. *J Phys Chem A*. 2011;115(46):13381-13389.
66. González JF, Román S, Bragado D, Calderón M. Investigation on the reactions influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production. *Fuel Process Technol*. 2008;89(8):764-772.
67. Ponce Ballester Dirigida por E, Corma Canós Michael Renz Valencia A. El proceso de carbonización hidrotermal aplicado a la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos. *TESIS DE MÁSTER*. 2012.

PUBLICACIONES Y PRESENTACIONES EN REUNIONES CIENTÍFICAS

Artículos publicados

Nadia S. Luna, Patricia López Rivilli, y Jorge Daniel Pérez, Stepwise Isothermal Fast Pyrolysis (SIFP) of Biomass. Part III. SIFP of Olive Oil Industry Wastes; *BioResources* 9(1) ,171-175. . (2014).

Artículo para el diario ***El Ancasti*** NOA Productivo. Posibilidad de obtener nuevos productos empleando biomasa residual olivícola y oleícola en Catamarca

Ana J. Filippín, Nadia S. Luna, Maria T. Pozzi y Jorge D. Pérez. Obtención y caracterización de carbón activado a partir de residuos olivícolas y oleícolas por activación física. *Avances en Ciencias e Ingeniería* 8(3), 59-71(2017).

Presentación en reuniones científicas

2012- *1º Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental. 1º Congreso Nacional de la sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental.* Ciudad de Mar del Plata. Provincia de Buenos Aires. Argentina.

2013- *XIX Simposio Nacional de Química Orgánica. Sociedad Argentina de Investigación en Química Orgánica SAIQO.* Ciudad de Mar del Plata. Provincia de Buenos Aires. Argentina. Expositor del poster “*Nueva utilización para los residuos oleícolas*”

2013- *Jornada de Intercambios sobre Impulso a la Energía derivada de la Biomasa.* Provincia de Córdoba. Argentina. Expositor del poster “*Pirólisis rápida escalonada isotérmica (sifp) de biomasa de olivo*”.

2015- XVI congreso Latinoamericano de Grasas y Aceites- 31 de octubre al 4 de noviembre de 2015. Rosario, Argentina. Autor del trabajo Hidrocarbonización como nueva técnica termoquímica para residuos oleícolas.

2015- IX Jornadas Universitarias de Ciencias Exactas y Naturales. (9º JUCEN) Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Catamarca. Provincia de Catamarca. Argentina. Expositor del trabajo “*La*”

educación ambiental aplicada a la gestión de residuos en el ámbito universitario”.

2015- 9º Congreso Nacional de Ingeniería Termodinámica, 3 al 5 de junio de 2015 en Cartagena, Murcia, España. Autor del trabajo *Influencia de la atmósfera oxidante en la gasificación de residuos de almazaras.*

2015-. IX jornadas Universitarias de Ciencias Exactas y Naturales- Educación en ciencia y en la tecnología. FACEN-UNCA; 10 de marzo de 2015. Catamarca, Argentina. Autor del trabajo *La educación ambiental aplicada a la gestión de residuos en el ámbito universitario.*

2016- 1º Simposio de uso de residuos agropecuarios y agroindustriales del NOA y CUYO en la Argentina- 10 y 11 de agosto de 2016- Catamarca, Argentina. Expositor del poster *Tratamiento hidrotérmico en residuos oleícolas.*

Proyectos

Desde el punto de vista de la Vinculación Tecnológica la planta piloto de la Universidad Nacional de Catamarca, Cooperativa Olivícola Los 12 OLIVOS LTDA., lleva adelante proyectos tales como:

“Tratamiento extractivo de compuestos provenientes de residuos oleícolas utilizando energía solar en vía de su aprovechamiento para aplicaciones cosmetológicas y producción de biofertilizantes”. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Catamarca. Provincia de Catamarca. Argentina.

“Valor agregado de la cadena productiva del olivo con aprovechamiento económico de los productos residuales y restitución de la salud ambiental”. MINCYT y acreditado por la SEC y T. Universidad Nacional de Catamarca. Provincia de Catamarca. Argentina.

“Tratamiento de residuos y efluentes generados en la obtención de aceite de oliva y su incorporación en actividades productivas”. Financiado y aprobado por el COFECYT- MINCYT y acreditado por la SEC y T. Universidad Nacional de Catamarca. Provincia de Catamarca. Argentina.

“Gestión tecnológica en la producción olivícola y oleícola en la provincia de Catamarca. Vinculación UNCa-Sector Productivo”. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Catamarca. Provincia de Catamarca. Argentina.

Además financió la construcción de un laboratorio de Bioenergía y Caracterización de Biomasa para el grupo BIOMARES, cuyas principales líneas de acción son:

Caracterización energética de Biomasa Lignocelulósica,

Pretratamientos de materias primas lignocelulósicas para la obtención de Biocombustibles.

Obtención de Energía y Biocombustibles por la ruta Termoquímica (Carbón vegetal, Gasificación, Bio-oil)

Obtención de Bioetanol y Productos Químicos por la ruta Bioquímica (Etanol celulósico)

Resulta claro que tengo un campo propicio para volcar mi formación en uno o varios de los proyectos en marcha.