



Facultad de
Ciencias Exactas
Físicas y Naturales

PROYECTO INTEGRADOR

“Diseño de una planta de generación de carbón activado obtenido a partir de carozos de aceitunas mediante activación térmica”

Alumnos: Céliz, Francisco; Forneris, Ignacio

Dirección: Ing. Hernán Severini

Lic. Ana Julia Filippin

Abril de 2018

Índice General

1	INTRODUCCIÓN	1
2	OBJETIVOS	3
	2.1 Objetivo general	3
	2.2 Objetivos específicos	3
3	MARCO TEÓRICO	4
	3.1 Carbón activado	4
	3.1.1 Carbón activado en polvo.....	5
	3.1.2 Carbón activado granular.....	6
	3.1.3 Carbón activado extruido o “pelletizado”.....	6
	3.1.4 Resumen histórico del carbón y del carbón activado.....	7
	3.1.5 Estructura y propiedades del carbón activado.....	9
	3.2 Materias primas	10
	3.2.1 Proceso de producción de carbón activado a partir de biomasa.....	14
	3.3 Mecanismo de la carbonización de materiales lignocelulósicos	14
	3.3.1 Métodos de carbonización.....	15
	3.3.2 Métodos de activación.....	16
	3.4 Hornos para carbonización y activación	17
	3.5 Sobre la Cooperativa Olivícola 12 Olivos Ltda.	21
	3.6 Transferencia de calor: generalidades	23
4	DETERMINACIONES Y EXPERIENCIAS	27
	4.1 Materiales y métodos	27
	4.1.1 Caracterización de materia prima.....	27
	4.1.2 Determinación del calor específico del material.....	31
	4.1.3 Caracterización del carbón activado obtenido.....	33
5	RESULTADOS Y ANÁLISIS	41
	5.1 Humedad de carozos	41
	5.2 Densidad real	41

5.3	Densidad aparente	41
5.4	Distribución de tamaño de carozos	41
5.5	Número de yodo	42
5.6	Índice de azul de metileno.....	44
5.7	Análisis Termogravimétrico	46
5.8	Calorimetría Diferencial de Barrido.....	48
5.9	Determinación del calor específico del material.....	49
5.10	Ensayo de distribución de masas de productos de carbonización.....	50
5.11	Modelación de la transferencia térmica.....	50
5.11.1	Calentamiento entre 25 y 90 °C (Q ₁)	50
5.11.2	Calentamiento entre 90 y 232 °C (Q ₂)	51
5.11.3	Calentamiento entre 232 y 250 °C (Q ₃)	51
5.11.4	Calentamiento entre 250 y 350 °C (Q ₄)	52
5.11.5	Calentamiento entre 350 y 500 °C (Q ₅)	52
5.11.6	Calentamiento hasta temperatura de activación de 850 °C (Q ₆).....	52
5.12	Ensayo de dureza.....	53
5.13	Análisis composicional de gases incondensables generados en la carbonización. 54	
5.14	Cálculo del poder calorífico de los productos secundarios obtenidos de la carbonización.	55
6	SECUENCIA DE CÁLCULO PARA EL DISEÑO.....	57
6.1	Diseño de la zona de alimentación y precalentamiento.....	61
6.1.1	Diseño térmico	61
6.1.2	Dimensionamiento	64
6.2	Diseño del módulo de carbonización (módulo 1) y del módulo de activación (módulo 2).....	65
6.2.1	Parámetros para el diseño.....	65
6.2.2	Dimensionamiento cuerpo de carbonización	65
6.2.3	Cálculo de calor necesario por etapas	68
6.2.4	Cálculo del perfil térmico dentro del horno	69
6.2.5	Balance de masa y energía para GLP y gas de combustión	73
6.2.6	Cálculo de pérdidas del sistema a través del aislante.....	76

6.2.7	Dimensionamiento del módulo de activación	78
6.2.8	Diseño térmico de la zona de activación	82
7	DIMENSIONAMIENTO Y DISEÑO	84
7.1	Tolva de alimentación	84
7.1.1	Diseño térmico	84
7.1.2	Dimensionamiento	87
7.2	Módulo de carbonización	90
7.2.1	Dimensionamiento del cuerpo de carbonización	90
7.2.2	Cálculo de perfil térmico	90
7.2.3	Cálculo de balance de masa y energía para GLP y gas de combustión,	93
7.2.4	Dimensionamiento del módulo de activación	99
7.2.5	Diseño térmico de la zona de activación	100
8	EVALUACIÓN DEL RECICLO DE LOS PRODUCTOS SECUNDARIOS DE LA CARBONIZACIÓN.....	102
9	ANÁLISIS ECONÓMICO	106
9.1	Costos de inversión	106
9.2	Cálculo de VAN y TIR.....	110
10	CONCLUSIONES.....	112
11	REFERENCIAS.....	113
ANEXO	117	

Índice de Figuras

Figura 1. Carbón activado en polvo.	5
Figura 2. Carbón activado granular.	6
Figura 3. Carbón activado en pellets o extruido.	7
Figura 4. Tipos de carbón mineral. Fuente: GODOY, Milena: “El Carbono: Historia”. ..	7
Figura 5. Estructura cristalina del grafito. Fuente: CANALDA, José Carlos: “La sorprendente versatilidad del carbono (I). Sus estados alotrópicos”.	9
Figura 6. Tipos de poros según IUPAC. Fuente: [5].	10
Figura 7. Imagen de trozos de carozo de aceituna que conforman la materia a carbonizar.	11
Figura 8. Celulosa. Fuente: MATHEWS, Stephanie L. y otros: “Bacterial biodegradation and bioconversion of industrial lignocellulosic streams”.	12
Figura 9. Hemicelulosa. Fuente: MATHEWS, Stephanie L. y otros: “Bacterial biodegradation and bioconversion of industrial lignocellulosic streams”.	13
Figura 10. Lignina. Fuente: MATHEWS, Stephanie L. y otros: “Bacterial biodegradation and bioconversion of industrial lignocellulosic streams”.	13
Figura 11. Análisis termogravimétrico de componentes poliméricos de lignocelulosa.(adaptada de “Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética” Fernández González, J. et al. 2015. P. 169. Madrid, España. Ediciones Mundi-Prensa).....	15
Figura 12. Horno de recocido marca Seco/Warwick. Fuente: DirectIndustry.....	18
Figura 13. Hornos de retorta. Fuente: FAO. Estudio FAO: Montes 41	18
Figura 14. Horno de lecho fluidizado. Fuente: LÓPEZ OCAÑA, G. y otros: “Combustión de residuos sólidos municipales en un sistema de lecho fluidizado experimental.	19
Figura 15. Horno vertical de platos. Fuente: [5]	19
Figura 16. Horno rotatorio con combustión interna. Fuente: Henan Zhengzhou Mining Machinery Co., Ltd.: “Las funciones del horno rotatorio.	20
Figura 17. Localización de la Cooperativa 12 Olivos en Argentina.	21
Figura 18. Ubicación de El Pantanillo en la provincia de Catamarca.	22
Figura 19. Ubicación del Parque Industrial en relación a la capital provincial.	22
Figura 20. Aceitunas de la variedad Arbequina.	22
Figura 21. Recepción de la aceituna para molienda.	23
Figura 22. Amasado, decantado y centrifugado del aceite.....	23
Figura 23. Muestras de trozos de carozos previo al secado para determinación de humedad.....	27
Figura 24. Determinación de densidad real.	28
Figura 25. Tamiz Zonytest utilizado para determinación de granulometría.	29

Figura 26. Mufla utilizada para determinación de velocidad de carbonización.	29
Figura 27. Crisol con carbón obtenido a partir de hueso de aceitunas.....	29
Figura 28. Carbón activado.	33
Figura 29. Carbón activado "Carboblend", Union Engineering.....	34
Figura 30. Etapas para la determinación del número de yodo en una muestra de carbón activado.	36
Figura 31. 100 mL de solución de yodo/yoduro.	37
Figura 32. Filtración de mezcla de carbón activado y solución de yodo.....	38
Figura 33. Estructura molecular de azul de metileno. Fuente: [15, 16].	38
Figura 34. Solución de azul de metileno, 10 mg/L.- Agitación magnética de solución de azul de metileno y carbón	39
Figura 35. Imagen de texturómetro (Universal Testing Machine modelo 3342, Instron, EUA) y de tapón metálico adaptado.....	40
Figura 36. Distribución de tamaño de carozos.....	42
Figura 37. Comparación de número de yodo entre distintas muestras de CA.....	43
Figura 38. Número de yodo para las muestras A.....	44
Figura 39. Curva patrón para azul de metileno a 664 nm.	45
Figura 40. Índice de azul de metileno: comparación entre muestras.	46
Figura 41. Resultados TGA.	47
Figura 42. Resultados DSC.	48
Figura 43. Resistencia a la compresión del carbón producido y del comercial.....	53
Figura 44. Deformación por compresión del carbón producido y del comercial.	54
Figura 45. Vista general del horno de generación de carbón activado.....	58
Figura 46. Vista general del horno.....	59
Figura 47. Dimensionamiento del horno en metros. Vistas frontal, lateral y superior.....	61
Figura 48. Ampliación del extremo del tornillo sinfín en el Módulo 1.....	67
Figura 49. Distribución de los carozos (sombreado en gris) dentro del horno (sección transversal),.....	69
Figura 50. Esquema en corte perpendicular al eje de la distribución espacial y geometría del quemador, horno y aislante,.....	75
Figura 51. Ángulo de deslizamiento, de talud o de reposo de un material,	78
Figura 52. Área transversal ocupada y su asimilación a un segmento circular	79
Figura 53. Diámetro del horno vs diámetro de la entrada del horno.....	80
Figura 54. Rodamientos y horquilla del módulo 2.	81
Figura 55. Procedimiento de cálculo de calor perdido a través del aislante de los módulos del horno.	96
Figura 56. Sitios de recirculación de gases de proceso.	105

Índice de Tablas

Tabla 1. Composición del hueso de aceituna.	12
Tabla 2. Cálculo de calor específico de fibra, carbohidratos y cenizas de carozos de aceituna.	33
Tabla 3. Distribución de tamaño de partícula.	42
Tabla 4. Absorbancias para determinación de la curva patrón.	45
Tabla 5. Índice de azul de metileno.	46
Tabla 6. Comparación entre distintas fórmulas para obtener Cp de carozos.	49
Tabla 7. Resultados de los análisis de los productos no condensables obtenidos.	55
Tabla 8. Cálculo de PCI, muestra 1.	56
Tabla 9. Cálculo de PCI, muestra 2.	56
Tabla 10. Resultados del cálculo de energía durante el calentamiento,	68
Tabla 11. Integral de colisión vs, T adimensional,	86
Tabla 12. Parámetros de Lennard-Jones,	86
Tabla 13. Parámetros para ecuación de Wilke,	86
Tabla 14. Resumen: viscosidades,	87
Tabla 15. Velocidad de secado.	88
Tabla 16. Flujo de calor de acuerdo a la temperatura (módulo 1),	91
Tabla 17. Evolución de la temperatura para un diferencial de masa que atraviesa el MÓDULO 1,	92
Tabla 18. Evolución de la temperatura para un diferencial de masa que atraviesa el MÓDULO 2,	93
Tabla 19. Resumen: calor y temperaturas de los aislantes,	97
Tabla 20. Balance de energía para reactivos,	97
Tabla 21. Balance de energía para productos a temperatura menor a la de llama, ..	98
Tabla 22. Balance de energía a temperatura mayor a la de llama,	98
Tabla 23. Pendiente y ordenada al origen de la recta de entalpías para el cálculo de temperatura de llama adiabática,	98
Tabla 24. Temperatura de llama expresada en Kelvin y en grados Celsius,	98
Tabla 25. Cálculo de PCI de la mezcla de subproductos.	104
Tabla 26. Costo de materiales de construcción y mano de obra.	108
Tabla 27. Evaluación de alternativas de trabajo,	109
Tabla 28. Costos operativos de alternativas de trabajo,	110
Tabla 29. VAN y TIR.	111
Tabla 30. Comparación de ensayos de dureza entre carbón comercial y carbón obtenido a partir de carozos.	118

Índice de abreviaturas y símbolos

\$	pesos argentinos
%H	porcentaje de humedad
%R	rendimiento
°C	grado Celsius
1/k	inversa de velocidad específica de secado
A	área
A	absorbancia
a	área específica
a.C.	antes de Cristo
A _c	área de sección transversal
A _c	área de carozos
A _h	área del horno
A _p	área de partícula
Ar	argón
ASTM	American Standard Test Sieve Series
b	ancho de cubeta (Ley de Beer)
Bi	número de Biot
C	carbón
c	concentración de solución
c ₀	coeficiente de resistencia del material transportado
C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	azul de metileno
C ₃ H ₈	propano
C ₄ H ₁₀	butano
CA	carbón activado
CHE	contenido de humedad en equilibrio
Cl ₂	cloro
cm	centímetro
CO	monóxido de carbono
CO ₂	dióxido de carbono
CONICET	Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
c _p	calor específico
CTH	capacidad de transporte por hora
D	diámetro
D _{eq}	diámetro equivalente
D _i	diámetro interno
d _p	diámetro de partícula
DQO	demanda química de oxígeno
DSC	calorimetría diferencial de barrido
ε	emisividad
ε	coeficiente de extinción
ε _c	emisividad de carozos

ε_h	emisividad del horno
ERPI	esquema de reacciones paralelas independientes
F	factor de forma
f	factor de forma de quemador con respecto a horno
Φ	grado de llenado teórico
F_{agua}	flujo molar de agua
FCEyN	Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales
FCEyN	Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
FF	flujo de fondos
FID	detector de ionización de llama
$F_{\text{reacción}}$	flujo molar de carbón que reacciona por segundo
f_T	expresión empírica gaussiana
g	gramo
G	factor de forma del horno
GC	gas de combustión
GLP	gas licuado de petróleo
h	coeficiente pelicular de transferencia térmica
h	hora
H	altura
H	entalpía
H	longitud de la flecha de un arco
H ₂	hidrógeno
H ₂ O	agua
HCl	ácido clorhídrico
h_e	coeficiente de transferencia por convección externo
h_i	coeficiente de transferencia por convección interno
HR	humedad relativa
H_{vap}	entalpía de vaporización
i	coeficiente de disminución del flujo por pendiente del tornillo
I ⁻	yoduro
I ₂	yodo
I ₃ ⁻	triioduro
Imp.	impuesto
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Joule
φ	coeficiente de relleno del horno
k	conductividad térmica
K	Kelvin
K	longitud de la cuerda de un arco
k_A	conductividad de tejuela refractaria
k_B	conductividad de fibra cerámica
kg	kilogramo
kgf	kilogramo fuerza

kJ	kiloJoule
kW	kilowatt
L	litro
L	longitud
L_{caract}	longitud característica
Ltda	limitada
M	molar
μ	viscosidad dinámica
m^2	metro cuadrado
m^3	metro cúbico
$m_{\text{carbón}}$	masa de carbón
mg	miligramo
m_{gas}	masa de gas
min	minuto
m_{inicial}	masa inicial
MJ	megajoule
mL	mililitro
$m_{\text{líquido}}$	masa de líquido
mm	milímetro
μ_m	viscosidad de mezcla de sustancias
$m_{\text{reacción}}$	masa de carbón que reacciona por segundo
N	nitrógeno elemental
v	velocidad lineal de desplazamiento de material en horno
n	velocidad en rpm
N_2	nitrógeno
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	tiosulfato de sodio pentahidratado
nm	nanómetro
NTC	Norma Técnica Colombiana
Nu	número de Nusselt
O	oxígeno elemental
O_2	oxígeno
p	paso del tornillo
P	potencia total
p	perímetro
\mathcal{P}	perímetro de transferencia
P/P	porcentaje en peso
PCI	poder calorífico inferior
PCS	poder calorífico superior
PDTS	proyecto de desarrollo tecnológico y social
P_H	potencia para mover material
PM	peso molecular
P_N	potencia para mover tornillo vacío
Pr	número de Prandtl

PSF	punto de saturación de las fibras
Q	calor
q	caudal volumétrico
Q	capacidad de transporte
θ	ángulo de deslizamiento del material
Q ₁	calor de primera etapa de calentamiento
Q ₂	calor de segunda etapa de calentamiento
Q ₃	calor de tercera etapa de calentamiento
Q ₄	calor de cuarta etapa de calentamiento
Q ₅	calor de quinta etapa de calentamiento
Q ₆	calor de sexta etapa de calentamiento
Q _{evap}	calor de evaporación
Q _{ext}	calor de superficie externa
Q _{M1}	calor necesario para módulo 1
Q _{M2}	calor necesario para módulo 2
Q _{rxn}	calor de reacción
ρ	densidad
R	rampa de calentamiento
r ₁	radio interno
r ₂	radio compartido por superficies aislantes
r ₃	radio externo
R _c	resistencia de carozos al calentamiento
Re	número de Reynolds
R _h	resistencia del horno al calentamiento
R _s	resistencia entre superficies al calentamiento
R _t	resistencia total al calentamiento
S	azufre elemental
σ	constante de Stefan-Boltzman
s	segundo
σ	diámetro de colisión
S	área de relleno del horno
S ₂ O ₃ ²⁻	tiosulfato
S ₄ O ₆ ²⁻	tetratiónato
SO ₂	dióxido de azufre
T	temperatura
t	tiempo
T*	temperatura adimensional
T _a	temperatura absoluta del ambiente
T _{Ae}	temperatura externa del aislante
T _{Ai}	temperatura interna del horno
T _c	temperatura de carozos

TCD	detector de conductividad térmica
T _f	temperatura final
TGA	análisis termogravimétrico
T _{GC}	temperatura de gas de combustión
T _h	temperatura del horno
T _i	temperatura inicial
TIR	tasa interna de retorno
U	coeficiente global de transferencia
υ	ángulo de inclinación del horno
UNC	Universidad Nacional de Córdoba
UNCa	Universidad Nacional de Catamarca
UNITEFA	Unidad de Tecnología Farmacéutica
UV	ultravioleta
V	velocidad
VAN	valor actual neto
V _{caract}	velocidad característica
V _p	volumen de partícula
W	Watt
Ω _μ	integral de colisión para viscosidad
x	fracción de masa sometida a calentamiento
X _i	composición centesimal
x _{N2}	fracción de nitrógeno
x _{O2}	fracción de oxígeno
y _i	fracción molar de la especie i
y _j	fracción molar de la especie j
ΔH	diferencia de entalpías
ΔT	diferencia de temperaturas
Δt	diferencia de tiempos
ε _v	fracción de vacío de lecho compacto
ρ _L	densidad del lecho
Φ	parámetro de interacción entre sustancias

AGRADECIMIENTOS

Queremos agradecerle a Dios por habernos puesto personas maravillosas en nuestro camino, desde el primer día hasta hoy.

A nuestros padres, por regalarnos el don de la vida y acompañarnos siempre, en todo momento.

A nuestros hermanos, porque con ellos el día a día se hace mucho más alegre y llevadero.

A Aye y Karen, por hacernos el aguante en el final de nuestra carrera y desde el comienzo del presente trabajo.

A nuestros primos, tíos, abuelos, quienes demostraron todo su apoyo a lo largo de estos meses.

A nuestros directores, Hernán y Ana Julia, sin cuya ayuda e incansable dedicación no hubiéramos alcanzado este objetivo.

A nuestros amigos y compañeros de la Facultad, quienes nos sostuvieron en esta etapa y nos animaron a perseverar.

Agradecemos especialmente a Miguelina, María Eugenia, María Luz, Nico, Abel, Adrián, Jorge, Pablo. También damos las gracias a las instituciones que nos apoyaron: a la UNCa, la UNITEFA del CONICET, el INCAPE, el ICTA.

Finalmente, a todos quienes nos acompañaron durante la realización del trabajo y a lo largo de nuestro paso por la Facultad.

GRACIAS.

1 INTRODUCCIÓN

Si bien las PYMES en general y las Cooperativas en especial tienen un rol destacado dentro de la economía, es común que deban enfrentar y resolver situaciones donde requieren incorporación de conocimiento experto para el desarrollo de alternativas destinadas a incrementar márgenes económicos, ajustarse a normas o reducir impactos ambientales. A esto se suma que, en general, los recursos con que cuentan estas empresas son limitados, lo cual dificulta el acceso tanto a este conocimiento experto como a la implementación de los desarrollos requeridos.

Este es el caso de la pequeña planta productora de aceite de oliva de la Cooperativa 12 Olivos Limitada, de San Fernando del Valle de Catamarca, fundada por 13 productores de la región junto a la Universidad Nacional de Catamarca (UNCa), como alternativa de agregado de valor a la producción de aceitunas.

La planta de la Cooperativa Olivícola 12 Olivos Limitada, construida en 2009 y radicada en el parque industrial El Pantanillo en la ciudad de San Fernando del Valle de Catamarca, enfrenta una serie de problemas, especialmente los de sustentabilidad económica y ambiental. El análisis de situación muestra que, si bien se obtiene un buen producto, también se genera un importante volumen de residuos con marcado efecto ambiental, cuyo tratamiento y disposición implican costos directos a cubrir por la Cooperativa y otros menos visibles que se transfieren al entorno. Frente a esto, se emprendió en 2016 un trabajo conjunto entre la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEyN) de la UNCa y la FCEFyN – UNC, con eje en un Proyecto de Desarrollo Tecnológico y Social (PDTS) destinado al aprovechamiento de componentes potencialmente valiosos de los efluentes del proceso y a la reducción de su impacto ambiental, quedando fuera del proyecto el tratamiento de los residuos sólidos, en especial el carozo triturado de las aceitunas, actualmente utilizado en una pequeña fracción como combustible en la caldera de la propia planta y el resto como material de relleno.

El objetivo del presente proyecto integrador es el evaluar la posibilidad de mejorar la sustentabilidad de la planta productora de aceite de oliva de la Cooperativa Olivícola Los 12 Olivos a través del análisis del escenario generado por la incorporación de una planta de producción de carbón activado a partir de carozos de aceitunas, producto considerado una alternativa válida para otorgar valor agregado a residuos o subproductos celulósicos generados por ciertas ramas de la industria, con lo que un flujo de residuos de impacto ambiental se transformaría en uno de un nuevo producto.

El elemento principal requerido para esta evaluación es el diseño, a nivel de anteproyecto, de la planta de producción de carbón activado, el cual debe tener en cuenta las principales variables generales como son los volúmenes de producción de la

cooperativa, las condiciones iniciales de la materia prima y la disponibilidad de mano de obra y de fuentes de energía como combustibles o electricidad, sumándose el particular que esta planta será usada también como planta piloto para la generación y ajuste de alternativas para el procesamiento de otras materias primas, lo cual implica sumar como condicionante de diseño la flexibilidad de procesamiento. Luego del diseño en sí mismo es posible realizar la evaluación en cuanto a los costos que acompañarían a la concreción del proyecto y así acercarse en esta primera etapa a la determinación de la factibilidad económica.

Se debe señalar que, si bien existe profusa literatura, experiencia y plantas industriales dedicadas a la producción de carbón activado, en general corresponden a investigaciones donde el costo no es tomado en cuenta, o se trata de producciones de alto tonelaje, o en contextos y materias primas muy diferentes a las de este proyecto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Evaluar la posibilidad de mejorar la sustentabilidad de la planta productora de aceite de oliva de la Cooperativa Olivícola Los 12 Olivos Limitada – Catamarca a través del análisis del escenario generado por la incorporación de una planta de producción de carbón activado a partir de carozos de aceitunas.

2.2 Objetivos específicos

1. Determinar las características cuali – cuantitativas de los residuos sólidos generados en la molienda de la aceituna en la planta de la Cooperativa Olivícola Los 12 Olivos.
2. Determinar las posibles características del carbón activado fabricado a partir del carozo de aceituna.
3. Diseñar un proceso de producción de carbón activado a partir de los residuos generados en la planta de la Cooperativa Olivícola Los 12 Olivos mediante activación térmica.
4. Determinar las características de los equipos que realizarán las operaciones del proceso diseñado.
5. Diseñar básicamente el horno a utilizar en el proceso de producción planteado.
6. Evaluar los costos de inversión y operativos.

Como condicionante que puede considerarse que opera como otro objetivo, se tiene que el horno debiera poder transformar en carbón activado otros residuos de biomasa, tales como los de poda de los olivares, tanto en procesos en el nivel de planta piloto para la UNCa como para producción comercial.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Carbón activado

El carbón activo o activado es un producto obtenido a partir de carbón mineral, materiales lignocelulósicos, u otros compuestos orgánicos de origen vegetal, que se caracteriza por su alto grado de porosidad, lo cual le confiere una elevada superficie específica. Por este motivo, el carbón activado es utilizado como adsorbente en una amplia variedad de procesos: extracción de metales, tratamiento de aguas residuales, clarificación de jarabe de glucosa, purificador de emisiones, entre otras.

La diferencia fundamental entre el carbón activo y el carbón mineral o vegetal radica en las superficies específicas de ambos. Este parámetro da una idea de la cantidad de poros internos, lo cual se traduce en sitios capaces de adsorber moléculas de interés. Previo a su activación, el carbón posee una superficie aproximada de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Sin embargo, al ser sometido al tratamiento adecuado, se pueden lograr incrementos en la superficie de hasta 50 veces el valor original. Este valor depende de las condiciones de proceso (temperatura, gases de combustión, soluciones elegidas, etc.) y del tipo de metodología empleada para su fabricación.

Existen dos métodos ampliamente difundidos en la industria para la fabricación de este producto (concretamente para la generación de la superficie activa). El primero de ellos consta de una **activación química**, la cual se basa en el agregado de una sustancia deshidratante y el posterior tratamiento en un horno a temperaturas moderadas. Esta técnica proporciona carbones activos de superficies bajas a intermedias. En segundo lugar, se encuentra el método de **activación térmica**, en el cual el carbón se somete a una mezcla de gases de combustión y vapor de agua a altas temperaturas, cercanas en muchos casos a los $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. En este caso los productos obtenidos poseen una superficie activa mucho mayor que a través del método químico. Cabe aclarar que no en todas las aplicaciones del carbón activado se utilizan variedades de la misma superficie activa: en algunos casos se requieren carbones de distinta superficie específica, dependiendo de la afinidad de adsorción deseada.

En la actualidad, se conocen variantes en cuanto a los métodos de activación, tanto química como térmica. El factor clave en estos procesos es la cantidad de oxígeno presente durante la reacción de carbonización y activación: se deben evitar las altas concentraciones de O_2 , lo cual genera inconvenientes en la calidad final del producto, tanto en la distribución de poros como en la estructura en general. Esto se puede lograr de dos maneras: por un lado, mediante inyección de un gas inerte en el interior del horno; por otro, la utilización de una atmósfera autogenerada, proveniente de los gases de combustión de la materia prima, que favorecen la purga del O_2 en el equipo empleado. [1]

En este caso, se selecciona como eje de diseño el método de activación térmica mediado por una atmósfera autogenerada, de menor impacto ambiental y menos requerimiento de manejo especializado.

El carbón activado, una vez fabricado, se procesa de distintas maneras para presentarlo comercialmente de acuerdo a los potenciales usos que el cliente le otorgará. Son tres las variantes de este producto que dominan el mercado actualmente: carbón activado en polvo, granular y conformado en pellets (o pelletizado). A continuación, se expone una breve reseña acerca de cada uno.

3.1.1 Carbón activado en polvo

El carbón activado en polvo tiene como principal característica su tamaño. Por definición, es aquel cuyas partículas son capaces de atravesar un tamiz de malla 80, según la norma ASTM E11:95, que forma parte de las American Standard Test Sieve Series (ASTM). En unidades de longitud, esto se traduce en todas aquellas partículas con un diámetro medio de 180 micrómetros (0,18 mm) o menos.

Esta variedad se prefiere en tratamientos en los que se requiere un íntimo contacto entre el adsorbente y el fluido a tratar. Para ello, se lo debe inyectar directamente en el medio, y luego recogerlo mediante algún sistema de separación de partículas. La eliminación de pesticidas, compuestos orgánicos en general y reducción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) son algunas de las aplicaciones del carbón activado en polvo. Su principal ventaja radica en que trabaja a una velocidad mayor que el carbón granular, a la vez que permite flexibilizar los tratamientos, ya que, por ejemplo, la dureza no es un factor determinante en su aplicación.



Figura 1. Carbón activado en polvo.

3.1.2 Carbón activado granular

El carbón activo granular está constituido por partículas irregulares, con una variación de tamaño que suele ir comprendida entre 0,5 y 1,5 milímetros. Puede ser utilizado tanto en tratamientos de agua como de gases: máscaras de gases, recuperación de fluidos industriales, y también en la extracción de oro y control de emisiones de automóviles. En la figura 2 se observa el carbón granular.



Figura 2. Carbón activado granular.

3.1.3 Carbón activado extruido o “pelletizado”

Esta variedad de carbón se obtiene a través de una pulverización del producto y posterior extrusión a través de presión, o bien con la ayuda de agentes ligantes como brea, alquitrán o glucosa.

A diferencia del carbón granular, poseen una forma cilíndrica, es decir que no tienen puntas o bordes filosos, lo cual es una ventaja teniendo en cuenta que se pueden prevenir erosiones o dificultades en las operaciones de lavado. Sus dimensiones rondan los 4 mm de diámetro y oscilan entre 0,5 y 1,0 cm de longitud (figura 3).

Más allá de lo antes mencionado, su principal virtud consiste en que ofrece una menor resistencia al paso de los fluidos, es decir, generan una caída de presión menor que los carbones activados granulares. Esta propiedad los lleva a ser elegidos para tratamientos de gases.



Figura 3. Carbón activado en pellets o extruido.

3.1.4 Resumen histórico del carbón y del carbón activado

No existe un momento preciso de la historia que se reconozca como el inicio del uso del carbón por el ser humano. Desde la prehistoria el hombre comenzó a tenerlo a su alcance, utilizándolo de forma rudimentaria, en algunos casos al carbón mineral y en otros al generado a partir de la combustión incompleta de la materia orgánica.

La formación de carbón mineral en este planeta se remonta a cientos de millones de años en el pasado. Este material se originó a partir de la descomposición anaeróbica de plantas superiores terrestres durante el período Carbonífero (aproximadamente hace 300 millones de años), que se fueron acumulando progresivamente sobre la corteza en zonas pantanosas, lagunares o marinas donde, al resguardo de la acción del aire y con ayuda de microorganismos principalmente anaerobios, se produjeron los cambios físicos y químicos de formación del material carbonoso. [2]



Figura 4. Tipos de carbón mineral. Fuente: GODOY, Milena: "El Carbono: Historia".

Los tipos de carbón mineral mostrados en la figura 4 varían en cuanto a su período de formación y al poder calorífico desprendido. La turba es el carbón formado más recientemente, con baja transformación, de textura esponjosa y baja densidad. Le sigue el

lignito (25 a 30% de carbono en masa), la hulla y la antracita. Ésta última es la variedad que más energía libera al quemarse, así como también es la más concentrada en carbono (90-97% en masa). [3]

Si bien en China se encontraron ciertos documentos que registran las primeras extracciones de carbón a baja escala en el siglo XI a.C., no fue sino hasta el siglo XII que se iniciaron las primeras explotaciones a escala industrial. Este primer gran avance en el aprovechamiento del carbón como recurso natural tuvo lugar en tierras británicas siendo utilizado fundamentalmente para la producción de calor. Estos primeros yacimientos, junto con la introducción de los materiales refractarios y principalmente con la invención de la máquina de vapor, fueron claves para el nacimiento de la Revolución Industrial.

Desde mediados del siglo XIX y hasta después de la Primera Guerra Mundial, el carbón se convirtió en el principal combustible a nivel mundial. Posteriormente, el petróleo y los combustibles líquidos comenzaron a sustituirlo. A pesar de ello, hacia comienzos de los años 80, el carbón representaba el 26% de la demanda de energía mundial, porcentaje actualmente mantenido, dado que el carbón suministra el 25% de la energía primaria consumida en el mundo, sólo por detrás del petróleo.

Un caso particular de carbón es el llamado carbón activado, un producto obtenido a partir del carbón mineral o de materiales lignocelulósicos u otros compuestos orgánicos de origen vegetal. Este producto se caracteriza por ser un potente adsorbente debido a un alto grado de porosidad, capaz de retener una amplia variedad de moléculas en su estructura interna. Esta cualidad adquiere una alta relevancia en el ámbito industrial, ya que es aplicable en un sinnúmero de procesos y productos: extracción de metales, tratamiento de aguas residuales, clarificación de jarabes de glucosa, controladores de emisiones de automóviles, medicina veterinaria y humana para el tratamiento de casos de intoxicación, máscaras antigás, purificación de glicerina, descafeinado del café, decoloración de bebidas, purificación de aire comprimido, eliminación de olores en lugares cerrados, adsorbente de etileno para evitar la maduración prematura de frutas y verduras, entre otros usos. [4]

Más allá de los usos que se le dan en la actualidad, la propiedad adsorbente se emplea desde épocas remotas. Ya en la Antigua Grecia empezó a utilizarse con fines médicos, alrededor del año 1500 a.C. Asimismo, Hipócrates señalaba en algunos escritos que el filtrado de agua con carbón resultaba una solución a los problemas relacionados con malos olores y sabores, además de prevenir ciertas enfermedades. Además, se sabe que los fenicios se basaban en los mismos principios al almacenar el agua en barriles con la madera parcialmente carbonizada en su interior, lo cual les permitía mantener las propiedades del agua por largos períodos de tiempo. [2]

El primer registro que se tiene del uso de carbón activado para gases se remonta a fines del siglo XVIII, concretamente al año 1793, cuando el médico D. M. Kehl lo empleó para contrarrestar los olores emanados por la gangrena. A nivel industrial, la decoloración del azúcar fue la primera actividad en contar con las bondades de este material. Como se ha visto a lo largo de la historia de la humanidad, los tiempos de conflictos bélicos son aquellos en los que la ciencia y la tecnología suelen experimentar importantes avances, y la industria del carbón activado no fue ajena a esta realidad: la adsorción de gases tóxicos en las máscaras de gas durante la Primera Guerra Mundial fue una de las principales preocupaciones de las potencias que intervinieron en la contienda. Esto significó el nacimiento de la producción del carbón activado a gran escala, y con el devenir de los años sus aplicaciones se fueron diversificando.

3.1.5 Estructura y propiedades del carbón activado

Todas las partículas de carbón tienen la capacidad de adsorber otras sustancias. El grado de adsorción depende de la superficie específica y de la distribución de poros que presente el material. Se denomina superficie específica al área expuesta por unidad de masa (generalmente, un gramo) del carbón. A modo de comparación, el carbón obtenido a partir de la combustión parcial de biomasa en condiciones normales puede exhibir una superficie específica de unos 50 m²/g aproximadamente, mientras que un carbón activado comercial puede superar fácilmente los 600 m²/g, es decir, unas 12 veces más. Esta propiedad depende de la materia prima y de los métodos de activación empleados, los cuales se presentarán más adelante. [4]

La estructura del carbón activado es similar a la del grafito: cristalina hexagonal, con hibridación de los átomos de carbono sp², formando láminas o capas unidas débilmente entre sí (figura 5).

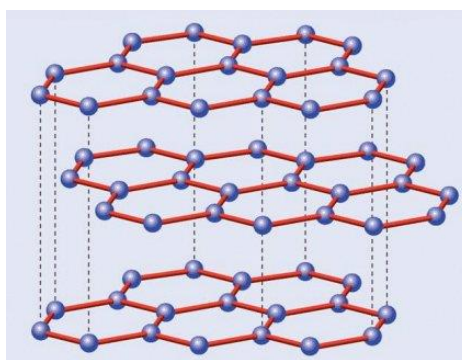


Figura 5. Estructura cristalina del grafito. Fuente: CANALDA, José Carlos: "La sorprendente versatilidad del carbono (I). Sus estados alotrópicos".

Lo que diferencia al carbón activado del grafito es que su estructura no es perfecta, ya que las láminas tienen defectos en el reticulado, presentan sitios vacíos y pocas son

paralelas y en breves extensiones. Estas imperfecciones se traducen en la formación de la porosidad tan característica de este material.

El tamaño y la cantidad de cada uno de los tipos de poros es lo que usualmente se denomina distribución de poros. Éstos se clasifican según su tamaño (figura 6), definidos por la IUPAC (siglas en inglés de Unión Internacional de Química Pura y Aplicada):

- Microporos, donde $\text{radio} < 2 \text{ nm}$.
- Mesoporos, donde $2 \text{ nm} < \text{radio} < 50 \text{ nm}$.
- Macroporos, donde $\text{radio} > 50 \text{ nm}$.

No todos los poros tienen la misma función en los materiales adsorbentes: tanto los macroporos como los mesoporos funcionan como vías de entrada y transporte de moléculas dentro de la estructura, mientras que los microporos constituyen los sitios donde se hace efectiva la mayor parte de la adsorción dentro del cuerpo. [5]

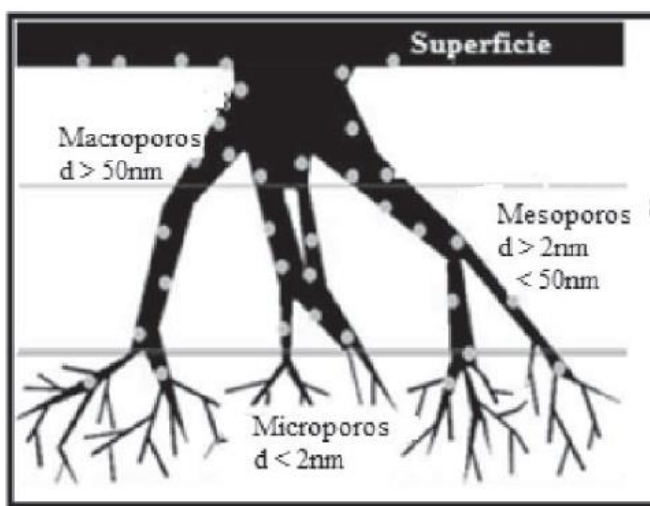


Figura 6. Tipos de poros según IUPAC. Fuente: [5]

Este parámetro es importante porque afecta en la especificidad de los compuestos susceptibles de ser adsorbidos por el carbón, como así también la resistencia mecánica y la posibilidad de reactivarlo una vez que su vida útil expiró.

3.2 Materias primas

Para la realización de los tratamientos para la activación es necesario, en primer lugar, tener carbón. Este carbón se puede obtener de fuentes variadas, dentro de los cuales se encuentra el ya existente en la naturaleza, como la turba y el lignito, o pueden provenir de materiales con alto contenido de carbono como madera, o de productos orgánicos de desecho como el lixiviado de celulosa, las cáscaras de coco y nuez, o los huesos de algunos frutos. Dependiendo de qué tipo de materiales se parta es el tipo de proceso que recibirá para la generación del carbón activado: en el caso de los carbones ya formados, se realiza un ajuste de tamaño y, si la humedad es muy elevada, un secado antes de la activación; en

el caso de los otros materiales con alto contenido de carbono es necesario una pirólisis o proceso de carbonización antes de la activación propiamente dicha.

Aunque la variedad más eficiente para producir carbón activado podría ser la antracita, dado su elevado nivel de carbono, es un material muy poco abundante en la corteza terrestre: apenas constituye un 1% de las reservas mundiales de carbón mineral. Esta baja disponibilidad se traduce en costos de investigación y explotación de yacimientos muy elevados, por lo que esta alternativa debe sustituirse por otras materias primas como las mencionadas anteriormente (restos de vegetales y biomasa en general).

En este caso, se utilizará como materia prima carbonosa el hueso triturado proveniente de la aceituna procesada para producción de aceite de oliva, el cual forma parte del alperujo (hueso, pulpa y piel de aceituna). Este hueso está conformado por fragmentos pequeños de forma irregular y tamaño variable (Figura 7).



Figura 7. Imagen de trozos de carozo de aceituna que conforman la materia a carbonizar.

Actualmente una pequeña parte de este triturado se utiliza en la empresa como combustible de su caldera de calentamiento de agua, distribuyendo el resto como material de relleno, como materia prima para obtener enmiendas orgánicas mediante compostaje y para consolidado de caminos. Otros usos de este material dependen de las condiciones locales. Por ejemplo, en otros lugares se lo destina a combustible, material adsorbente, fabricación de carbón o carbón activado, en polvo como componente de recubrimiento de quesos, materia prima para obtención de diversos fenoles por hidrólisis, etc., siendo éstas diversas maneras de resolver el problema de la generación de un importante flujo de residuos en el procesamiento de la aceituna, debiéndose considerar que el hueso de aceituna constituye entre un 18 y 23 % del peso total del fruto.

Los datos de bibliografía sobre el hueso de aceituna señalan que es un material no poroso, con una composición similar a la madera, constituido principalmente por celulosa,

hemicelulosa y lignina, siendo muy disímil los valores publicados sobre su composición en función de los diferentes componentes, tal como puede verse en la Tabla 1.

Composición		Porcentaje (%)		
Elemental	C	50,2		
	O	42,2		
	H	7,02		
	N	0,47		
	S	0,04		
	Total	100		
Por componentes	Referencia →	[20]	[6]	[7]
	Lignina	32,1	37,4	-
	Hemicelulosa	34,8	37,2	-
	Celulosa	26,9	20,3	-
	Solubles	5,4	5,1	-
	Cenizas	0,8	-	-
	Total	100	100	-
Productos lignocelulósicos	Lignina	34,2	39,4	41,0
	Hemicelulosa	37,1	39,2	34,2
	Celulosa	28,7	21,4	24,8
	Total	100	100	100

Tabla 1. Composición del hueso de aceituna.

Además, la experiencia muestra que es muy duro y sumamente resistente a la degradación.

Según muestra la tabla, los principales compuestos del carozo de aceituna son: celulosa, hemicelulosa y lignina.

Celulosa: es un biopolímero lineal compuesto de moléculas de β -D-glucosa unidas mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico (figura 8) y formando cadenas (desde cientos hasta varios miles de unidades, con fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$, donde n tiene un valor mínimo de 200. Su estructura lineal posibilita acercamientos laterales longitudinales, donde los múltiples puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo de distintas cadenas originan ordenamientos de mayor nivel fibrilares compactos e insolubles en agua.

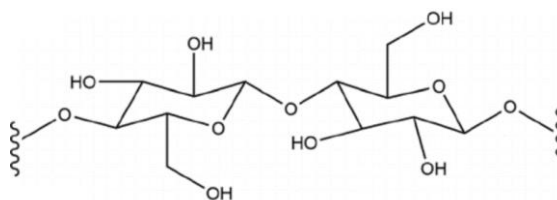


Figura 8. Celulosa. Fuente: MATHEWS, Stephanie L. y otros: "Bacterial biodegradation and bioconversion of industrial lignocellulosic streams".

Hemicelulosas: conjunto de bioheteropolisacáridos, solubles en soluciones alcalinas diluidas, conformadas por largas cadenas ramificadas con una gran variedad de pentosas, hexosas, y sus correspondientes ácidos úronicos, con importantes sustituciones y adiciones, unidos por enlaces glucosídicos (figura 9). En estado natural se presentan en forma amorfa con un grado de polimerización que no excede de 200 unidades, y en la madera revisten las fibrillas de celulosa y cristalizan con ella, uniéndolas.

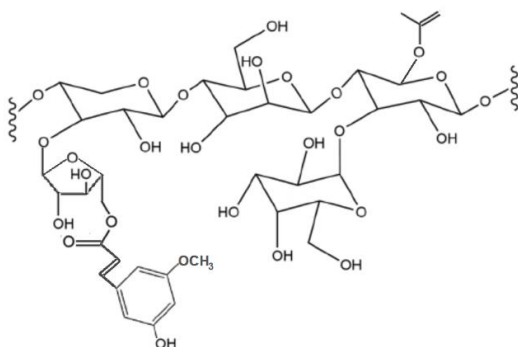


Figura 9. Hemicelulosa. Fuente: MATHEWS, Stephanie L. y otros: "Bacterial biodegradation and bioconversion of industrial lignocellulosic streams".

Ligninas: polímeros insolubles en ácidos y solubles en álcalis fuertes, resistentes a la degradación bacteriana. La lignina es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogeneidad, no siendo posible describir una estructura definida, pero cuya base estructural es el fenil-propano, teniendo enlazado al anillo bencénico un número variable de grupos hidroxílicos y metoxílicos (figura 10). Su molécula presenta un elevado peso molecular, en un rango de mil a millones, resultante de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos. El acoplamiento aleatorio de estos grupos da origen a una estructura tridimensional, polímero amorfo, característico de la lignina.

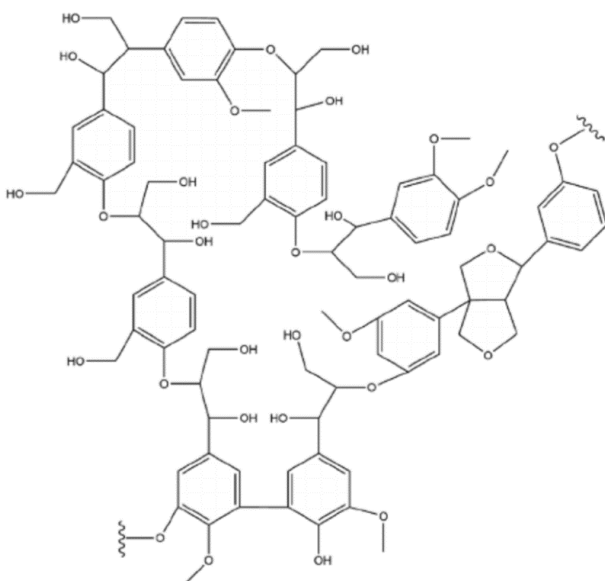


Figura 10. Lignina. Fuente: MATHEWS, Stephanie L. y otros: "Bacterial biodegradation and bioconversion of industrial lignocellulosic streams".

3.2.1 Proceso de producción de carbón activado a partir de biomasa

El proceso consiste en tomar una matriz con alto contenido de celulosa y lignina (bagazo de caña, huesos de frutas, maderas, etc.) y someterla a un calentamiento (500 °C aproximadamente) en deficiencia o ausencia de oxígeno. Esta etapa se denomina carbonización o pirólisis. Luego, una vez obtenido el carbón, se lo activa utilizando alguno de los distintos métodos desarrollados, pudiendo estos centrarse sólo en elevar aún más su temperatura o además con la ayuda de la exposición a distintos agentes oxidantes (dióxido de carbono o agua, generalmente) o sustancias químicas de naturaleza ácida o salina.

El rendimiento del carbón muestra cierta variación con respecto al tipo de madera de origen. Hay evidencia de que el contenido de lignina en la madera tiene un efecto positivo sobre el rendimiento del carbón; un alto contenido de lignina da un elevado rendimiento de carbón vegetal. Una madera densa tiende también a dar un carbón denso y fuerte, la que es también deseable. Sin embargo, madera muy densa produce a veces carbón friable puesto que la madera tiende a desmenuzarse durante la carbonización. Con el aumento de la temperatura de carbonización aumenta la friabilidad del carbón y su contenido de carbono fijo, mientras que el contenido de sustancias volátiles decrece. Una temperatura de 450 – 500 °C ofrece un equilibrio óptimo entre friabilidad y el deseo de un elevado contenido de carbono fijo. [8]

3.3 Mecanismo de la carbonización de materiales lignocelulósicos

La cinética de la pirólisis de biomasa es comúnmente estudiada a través del análisis termogravimétrico (TGA), y el esquema cinético más aceptado es el de reacciones paralelas independientes (ERPI) [9]. Este esquema asume que cada componente de la biomasa (hemicelulosa, celulosa, y lignina) reacciona de forma independiente en una franja determinada de temperatura, y la sumatoria de esas reacciones describe la reacción total del proceso. De acuerdo con Collard y Blin [10], la hemicelulosa reacciona en la franja de temperatura entre 200 y 300 °C, la celulosa entre 250 y 350 °C, y la lignina entre 200 y 500 °C. Según las estructuras predominantes en el material utilizado, los resultados de las reacciones que se generan son variables. Ciertas estructuras son más favorables a la formación de carbón [8]: mientras que la lignina favorece las reacciones de recombinación intramolecular, la celulosa genera una escasa fracción carbonosa, debido a su descomposición en volátiles que pasan a fase gaseosa. Esto puede verse en la figura 11 [11] donde se aprecia que la estructura más cristalina de la celulosa presenta mayor resistencia a la degradación térmica y un pequeño intervalo de descomposición, dejando sólo cerca del 6 % de residuo sólido a 600 °C, mientras que la lignina y hemicelulosa, con mayor heterogeneidad y estructura más desordenada, presentan inicios más tempranos y

mayores intervalos de degradación térmica, finalizando la pirólisis con un porcentaje de sólidos remanentes de aproximadamente 65 y 34 % respectivamente.

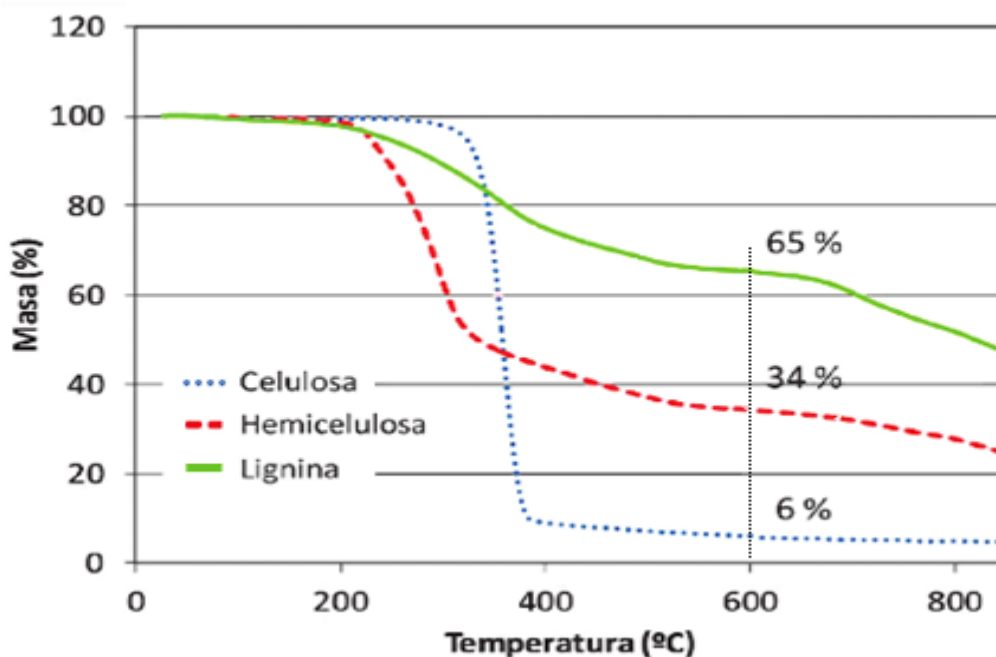


Figura 11. Análisis termogravimétrico de componentes poliméricos de lignocelulosa. (adaptada de "Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética" Fernández González, J. et al. 2015. P. 169. Madrid, España. Ediciones Mundi-Prensa)

En el proceso de pirólisis, pueden distinguirse cuatro etapas bien diferenciadas:

- Secado: entre 80 y 100 °C se evapora la humedad contenida en la matriz vegetal. Esta etapa es fuertemente endotérmica, por lo que el secado previo de la biomasa (sea natural o forzado) constituye un importante ahorro energético.
- Deshidratación: esta etapa ocurre entre los 150 y los 300 °C, y consiste en la pérdida de agua por parte de la celulosa y la hemicelulosa. A diferencia de la etapa anterior, estas reacciones son exotérmicas.
- Pirólisis: con este nombre se conoce a la descomposición térmica de polímeros estructurales. En esta etapa se genera biomasa carbonizada, vapores condensables (agua y orgánicos volátiles) y gases permanentes.
- Carbonización: a temperaturas de entre 800 y 1000 °C comienzan las reacciones que llevan a la formación de estructuras semigráficas propias de los materiales con mayor grado de carbonización.

3.3.1 Métodos de carbonización

- Con combustión de parte de la biomasa: estos métodos tienen como ventaja su relativamente bajo costo y facilidad en el método. Sin embargo, este tipo de procesos suele conllevar un bajo control sobre el mismo, teniendo en

cuenta que buena parte de la materia prima a transformar se pierde como compuestos volátiles y gases incondensables combustibles. Por ello, siempre es necesario evaluar si es más caro el combustible utilizado que la ganancia del producto formado. Cuando se utiliza energía externa, la situación cambia notablemente, y en general hay un mejor rendimiento sobre la biomasa a transformar. Este tipo de métodos está asociado a un mayor costo por inversión inicial y operativamente por uso de combustible comprado, además de requerir mano de obra calificada.

- De acuerdo a la velocidad del método, es posible clasificar, a grandes rasgos, a los métodos de carbonización en “rápidos” y “lentos”. Mientras que en los primeros se obtiene el producto deseado en menor tiempo, esto implica un menor control sobre el proceso y mayor generación de aceites y alquitranes, desechos del proceso muchas veces de difícil manejo y disposición. Por el contrario, los procesos “lentos” posibilitan la formación de una estructura carbonosa más uniforme, pero con menor producción por unidad de tiempo y menor rendimiento de productos líquidos recuperables.

3.3.2 Métodos de activación

El proceso de activación del carbono consiste en el aumento de la porosidad de la estructura carbonosa del material, mediante un tratamiento químico o térmico dependiendo el caso.

Estas dos variantes tecnológicas -tanto la activación química como la térmica- igualmente válidas a la hora de realizar el tratamiento para la obtención del producto final de interés. Su elección, sin embargo, depende de las características finales deseadas o requeridas por el usuario del carbón activado, además del tipo de materia prima del cual se parte.

La activación química es un proceso en el cual el carbón se mezcla con una solución deshidratante (cloruro de zinc, hidróxido de sodio, cloruro de calcio, etc.) y se lo lleva a temperaturas moderadas (500 °C aprox.) para la activación. Luego de este paso el material es filtrado, se lava el carbón para eliminar el exceso que pudiera haber quedado del material deshidratante y se seca para luego poder estar listo para su utilización. En este proceso se busca tanto la eliminación del agua como de las impurezas del carbón residente en los poros sin afectar la estructura del carbón en sí.

En cuanto a términos de calidad, la activación química da como resultado en general carbones activados del orden de entre 500 y 1000 m²/g., mientras que la distribución de poros es tendiente a los macroporos. Por este motivo los productos obtenidos mediante este método son poco eficientes en la adsorción de moléculas pequeñas, pero tienen la ventaja

de que su resistencia mecánica es muy alta debido a que el tratamiento no degrada el esqueleto del carbón. Por otra parte, es importante destacar que esta alternativa requiere partir de una materia prima más costosa, debido a que debe poder deshidratarse con facilidad, y además el uso de materiales como el cloruro de zinc pueden causar problemas en la calidad final del producto ya que es difícil de eliminar luego de la impregnación en la primera etapa.

La activación térmica es un proceso en el cual el material carbonoso es tratado con gases oxidantes (H_2O o CO_2) a alta temperatura (800-950 °C aprox.), lo cual genera una estructura porosa, rica en carbón puro. Luego del paso de activación es necesario un enfriamiento debido a que las altas temperaturas lo vuelven susceptible a la combustión en condiciones atmosféricas, para luego poder ser trasladado y utilizado.

Este método es favorable para las propiedades que el carbón es capaz de obtener una vez tratado, ya que las superficies específicas que se obtienen en estos tratamientos pueden ser desde 1000 hasta 2500 m^2/g . Además, los poros se distribuyen en su mayoría como meso y microporos, haciendo al producto de este tipo de activación un mejor adsorbente de moléculas pequeñas y con mayor especificidad. Cabe aclarar en este caso que el tratamiento térmico para la obtención del carbón activado tiene costos operativos más elevados debido a las temperaturas de trabajo y a la necesidad de controlar las atmósferas en las cuales se trabaja.

3.4 Hornos para carbonización y activación

Son varios los tipos de hornos que se pueden utilizar para este proceso. Su elección depende de algunas variables como el tipo de material a tratar, el volumen de producción, la resistencia mecánica del compuesto, si se debe realizar una pirólisis o proceso de carbonización antes de la activación, la capacidad de reciclaje de los gases combustibles, entre otras.

Las alternativas tecnológicas más viables para la realización del proceso de producción y activación térmica del carbón son los hornos de retorta, de lecho fluidizado, de platos y rotatorios.

El horno de retorta (figuras 12 y 13) consta de una cámara resguardada de la atmósfera exterior y de los gases de combustión, dentro de la cual se coloca la materia prima para, primero carbonizarla, y luego realizar el proceso de activación. Estas instalaciones pueden ser de tamaño muy variable y van desde las muy sencillas hasta las muy complejas, a veces la cámara se encuentra contenida dentro de otra por donde circulan los gases de combustión generados por la quema de combustible que se utiliza para el calentamiento en el proceso. El proceso se realiza en varias etapas en las cuales primero se

llena la cámara con el gas caliente obtenido de quemar algún material combustible, como pueden ser el mismo material a carbonizar. Una vez carbonizado, la cámara se purga y, de ser necesario, se hace ingresar el agua. Son los más sencillos de operar, pero son de naturaleza discontinua y con alta demanda energética debido a los ciclos de calentamiento-enfriamiento.



Figura 12. Horno de recocido marca Seco/Warwick. Fuente: DirectIndustry.

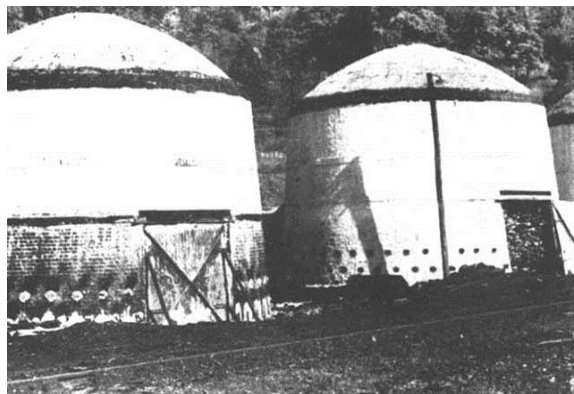


Figura 13. Hornos de retorta. Fuente: FAO. Estudio FAO: Montes 41

En el caso del horno de lecho fluidizado (figura 14), el equipo consta de una cámara en la cual se introduce el material, el que es calentado por una corriente de gas a alta temperatura. Esta corriente no sólo cumple la función de entregar calor al material sino también de fluidificar el lecho garantizando así homogeneidad y una eficiente transferencia de calor. En este caso, tanto la carbonización como la activación se pueden realizar en cámaras sucesivas en donde el aire caliente que entre en la primera active el material, mientras que cuando ingrese en la segunda, el aire -que habiendo entregado calor para la activación tiene menos temperatura que al comienzo- es utilizado para carbonizar el material en la primera etapa.

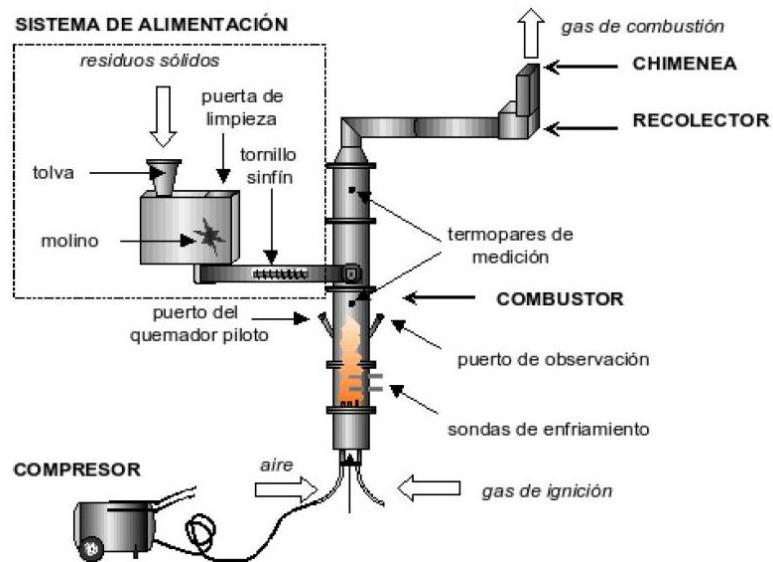


Figura 14. Horno de lecho fluidizado. Fuente: LÓPEZ OCAÑA, G. y otros: "Combustión de residuos sólidos municipales en un sistema de lecho fluidizado experimental".

Los hornos de platos (figura 15), son hornos verticales que cuentan con una serie de platos unidos por un eje que gira, en este caso el material es depositado en el plato superior y mediante ranuras que contienen los platos y gracias al giro que estos realizan, van cayendo a los platos inferiores. De esta manera el material al descender se encuentra cada vez con gas más caliente el cuál es introducido por la parte inferior del equipo en dirección ascendente contraria al movimiento de la materia prima a carbonizar.

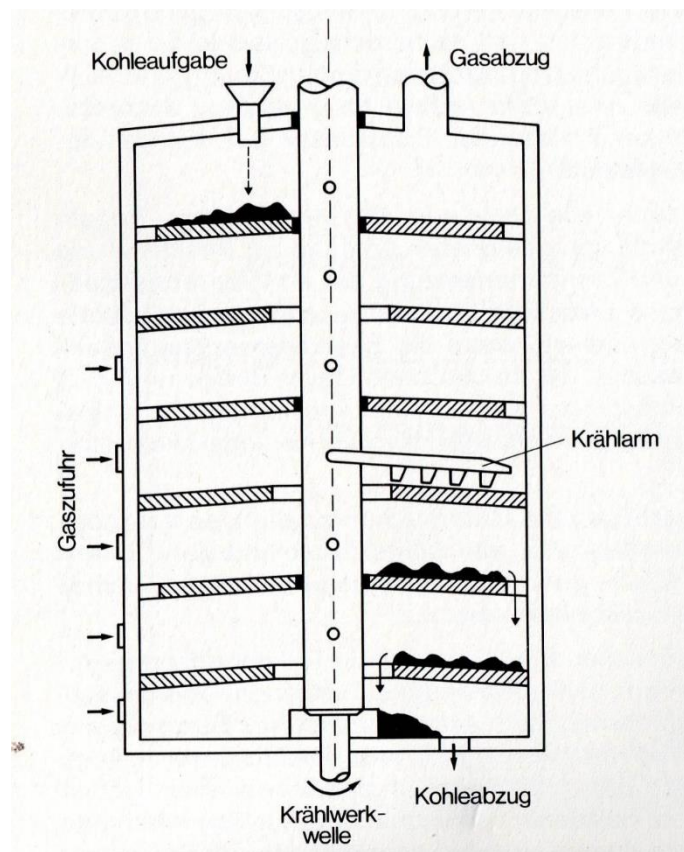


Figura 15. Horno vertical de platos. Fuente: [5]

Por último, el horno rotatorio o de tambor rotatorio (figura 16) se caracteriza por poseer un tubo horizontal con una leve inclinación, el cual gira gracias a la acción de un sistema de rodamientos, permitiendo que el material introducido en este avance hacia la parte inferior del tubo, la cual se encuentra más caliente. Debido a la constante rotación, el material se mezcla radialmente, dando lugar a un tratamiento homogéneo. Se hace una distinción entre los hornos rotatorios calentados directa e indirectamente.

En los hornos rotatorios calentados directamente, el quemador está ubicado directamente en el tubo rotativo, es decir, en el espacio de reacción. El calentamiento del material se lleva a cabo directamente por la llama del quemador y por el flujo de gas caliente generado. Los hornos suelen estar forrados a prueba de fuego y, por lo tanto, pueden operarse a temperaturas más altas que los hornos comparables con tubos de metal puro.

En los hornos rotatorios calentados indirectamente, el calor se genera fuera del espacio de reacción por combustión o calefacción eléctrica y se transmite a través de la pared del tubo rotatorio. Por esto, el tratamiento del material también es posible en atmósferas de gas definidas (por ejemplo, inertes o reductoras).

En este caso también es posible desarrollar las dos etapas dentro del horno (carbonización y activación), teniendo en cuenta los tiempos de residencia y la temperatura de trabajo del horno.

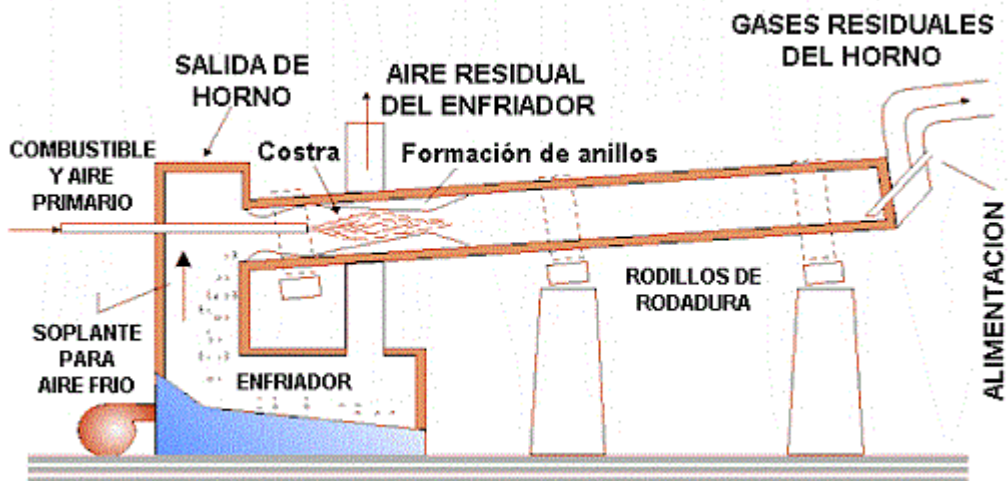


Figura 16. Horno rotatorio con combustión interna. Fuente: Henan Zhengzhou Mining Machinery Co., Ltd.: "Las funciones del horno rotatorio."

Cabe aclarar que para el caso de la producción de carbón activado es necesaria la realización de una operación de reducción de tamaño de la materia prima, la cual es crucial para el aseguramiento de la homogeneidad tanto en el proceso de carbonización como en el posterior de activación, como así también la efectividad en la transferencia de calor en ambos procesos.

3.5 Sobre la Cooperativa Olivícola 12 Olivos Ltda.

Como se mencionó anteriormente, para el desarrollo de la planta productora de carbón activado del presente trabajo, se utilizará como materia prima los carozos de aceituna obtenidos del alperujo (hueso, pulpa y piel de la aceituna) que pasa a través de cribas, el cual constituye el principal residuo del proceso de extracción de aceite de oliva de la Cooperativa Olivícola 12 Olivos Ltda., ubicada en la provincia de Catamarca, Argentina.

La Cooperativa es una asociación conformada por trece productores de aceitunas de mesa y aceite de oliva, todos ellos ubicados en el valle central de Catamarca, puntualmente en la localidad de El Pantanillo, en el noroeste del país (figuras 17, 18 y 19). Allí se ubica el Parque Industrial de Catamarca.

La misión de la Cooperativa consiste en darle valor agregado a la producción de aceituna, aprovechando de manera integral el fruto y produciendo la menor cantidad de residuos posible. Por otro lado, otro de los pilares de la asociación es el de brindar servicios a los pequeños y medianos productores de la región.

La planta ubicada en el Parque Industrial fue construida por la Universidad Nacional de Catamarca, y la Cooperativa cuenta con un acuerdo con la casa de estudios de dicha provincia para la extracción y envasado de aceite de oliva de primera calidad.



Figura 17. Localización de la Cooperativa 12 Olivos en Argentina.



Figura 18. Ubicación de El Pantanillo en la provincia de Catamarca.

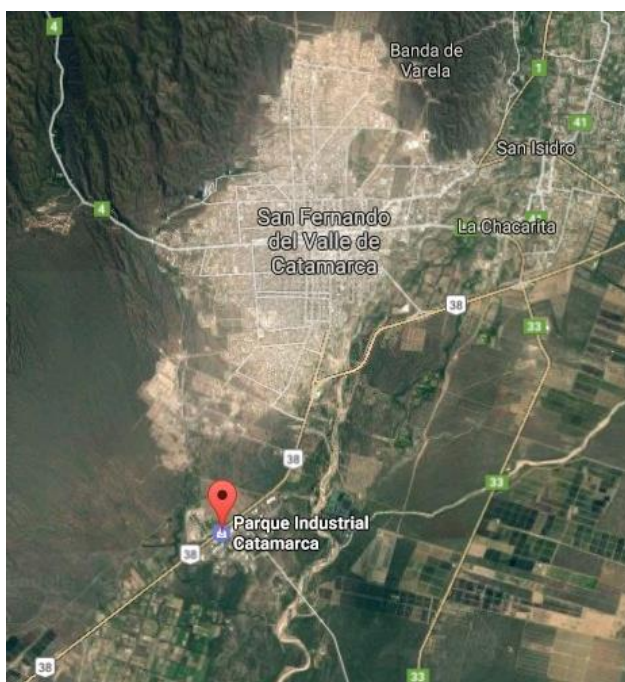


Figura 19. Ubicación del Parque Industrial en relación a la capital provincial.

Durante el año 2013, la Cooperativa procesó un total de 393.578 kg de aceitunas, de las cuales la principal variedad botánica utilizada fue la Arbequina (figura 20) [12].



Figura 20. Aceitunas de la variedad Arbequina.

De esas casi 400 toneladas de aceitunas molidas, la Cooperativa registra una producción de aceite para dicha campaña de 50200 kg, es decir, unos 54565 litros de aceite de oliva extra virgen. La Cooperativa señala que el 40% de este volumen elaborado pertenece a pequeños productores, mientras que lo restante fue extraído por productores medianos.

En las figuras 21 y 22 pueden observarse las instalaciones de la planta instalada en el Parque Industrial.



Figura 21. Recepción de la aceituna para molienda.



Figura 22. Amasado, decantado y centrifugado del aceite.

3.6 Transferencia de calor: generalidades

Como se mencionó anteriormente en la sección 2.5, las etapas más importantes en el proceso de producción de carbón activado son las de carbonización y activación, ambas llevadas a cabo en un horno. Esto implica que para diseñar, dimensionar y calcular los parámetros más importantes del equipo, tales como temperaturas de trabajo óptimas, flujos

de gases de combustión, tiempos de residencia, entre otros, es fundamental trabajar con eje en los fenómenos de transferencia de calor involucrados en esta etapa. Estas transferencias pueden analizarse desde el punto de vista de los mecanismos por los cuales se producen, pudiendo establecerse los de conducción, convección y radiación, o desde el punto de vista de la constancia o no de temperaturas en el tiempo para los distintos puntos del sistema, denominándose estado estacionario cuando estas no varían en el tiempo y estado transiente cuando no son constantes para el mismo punto de la masa que intercambia calor.

La **conducción** es el mecanismo por el cual el calor se transmite a través de pequeños movimientos de moléculas, las cuales se desplazan distancias muy cortas antes de chocar e intercambiar energía con otra molécula. Dependiendo del estado de agregación de los materiales involucrados, los mecanismos físicos que rigen la conducción del calor a nivel microscópico son tan variados como complejos; abarcan desde colisiones moleculares en los gases, hasta flujo de electrones libres en metales. Debido a la dificultad que encierra cada uno de estos mecanismos, la ingeniería se vale de una ley fenomenológica que estudia el problema de la conducción a nivel macroscópico: la ley de conducción del calor, propuesta por el físico y matemático francés J. B. Fourier en 1822. La misma resume matemáticamente que la transferencia de calor depende proporcionalmente del área de transferencia, de la diferencia de temperaturas entre la zona “caliente” y la zona “fría” y de una propiedad intrínseca de cada material, denominada **conductividad térmica (k)**; mientras que varía en proporción inversa con el espesor de la pared por donde “circula” el flujo de calor, esto es, a mayor espesor en la pared, menos eficiente la transmisión de energía. Este último concepto es uno de los fundamentos del cálculo de aislantes en el diseño de un sinnúmero de equipos utilizados en ingeniería. Lo anteriormente descrito se expresa mediante la ecuación:

$$\dot{Q} = -kA \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

donde k es la conductividad térmica, A el área, T la temperatura, x el espesor y Q el calor. El signo menos indica el sentido de la transferencia: siempre el calor se transmite desde la zona de mayor temperatura a la de menor temperatura.

Otro de los mecanismos de transferencia de calor es la **convección**, que es la transmisión de energía que ocurre gracias al movimiento de un fluido. En general, la determinación de la velocidad de transferencia por convección es, cuanto menos, engorrosa en unos casos, y muy compleja en otros: depende de factores como la geometría de las superficies involucradas, la velocidad del fluido, su temperatura y las propiedades termofísicas de éste. En general, la expresión que modela este tipo de transferencia es:

$$\dot{Q} = -h.A.\Delta T \quad (2)$$

donde h es el coeficiente pelicular de transferencia térmica, ΔT es la diferencia de temperaturas entre el fluido y el cuerpo con el que intercambia, y A es el área de transferencia.

Por último, la **radiación** es el fenómeno de transmisión de calor que no requiere de moléculas en contacto unas con otras, o de movimiento de fluidos, sino que puede darse incluso en el vacío. La energía calórica puede fluir de un cuerpo a una cierta temperatura T hacia uno a una menor temperatura T_1 gracias a ondas electromagnéticas. En este caso la transferencia depende únicamente de las características del cuerpo y de su temperatura absoluta, siendo importante a temperaturas elevadas. La expresión que modela este tipo de transferencia es:

$$\dot{Q} = \sigma \cdot \varepsilon \cdot A \cdot (T_a^4 - T_c^4) \quad (3)$$

donde σ es la constante de Stefan-Boltzman, ε , que varía entre 0 y 1, es la emisividad del cuerpo, T_c es la temperatura absoluta del cuerpo, T_a es la temperatura absoluta del ambiente con quien intercambia radiación y A es el área de transferencia.

Más allá de que para abordar los problemas de ingeniería se apliquen las teorías y desarrollos de uno u otro mecanismo de transferencia, generalmente coexisten las tres formas, aunque en cada caso suele prevalecer una por encima de las otras dos. Para la simplificación de estos problemas, se ha desarrollado una interesante analogía entre circuitos eléctricos y “circuitos térmicos”, de manera de aplicar las leyes de la electrodinámica en sistemas térmicos.

En el caso de transferencias de calor donde las temperaturas de un cuerpo varían en el tiempo, puede darse que estas variaciones sean las mismas o no para toda la masa del cuerpo, recibiendo el nombre de variación homogénea para el primer caso y heterogénea cuando no lo son. Para determinar si la masa del cuerpo sufre una variación homogénea o no de su temperatura, se utiliza el número de Biot, el cuál es un número adimensional que pone de manifiesto cuál es el fenómeno predominante a la hora de la transferencia de la energía, debido a que se define como la capacidad que tiene el material de transmitir el calor en su superficie dividido por la conductividad del material. De esta manera, si el número de Biot es lo suficientemente pequeño es posible decir que dentro de la matriz el calor se transmite con mayor velocidad que a través de su superficie, haciendo que la temperatura dentro del cuerpo sea homogénea y que la transferencia térmica esté controlada por el pasaje de calor a través de la superficie. El número de Biot se define como:

$$Bi = \frac{hL}{k} \quad (4)$$

donde h es el coeficiente pelicular de las partículas, L su longitud característica y k la conductividad del material. Un valor del número de Biot menor a 0,2 implica que el

calentamiento del cuerpo es homogéneo, si es mayor de 40 que es heterogéneo y limitado por la conductividad interna del cuerpo, mientras que valores intermedios implican una combinación de ambas situaciones.

4 DETERMINACIONES Y EXPERIENCIAS

4.1 Materiales y métodos

4.1.1 Caracterización de materia prima

Para la determinación de algunas características físico-químicas de interés para caracterizar el material se llevaron a cabo diferentes experiencias.

4.1.1.1 Humedad

Para determinar la humedad contenida en el material se preparó por triplicado un secado en estufa Marne®: las muestras previamente pesadas se colocaron en vidrios de reloj y se sometieron a 105 °C hasta peso constante (24 h) (figura 23). Una vez retiradas del equipo, las muestras se enfriaron en un desecador para luego ser pesadas nuevamente y así determinar por diferencia la masa de agua en el material original. Una vez medida esta masa el cálculo de humedad en base húmeda realizó según la fórmula (5):

$$\%H = \frac{masa_{H_2O}}{masa_{carozos}} \quad (5)$$



Figura 23. Muestras de trozos de carozos previo al secado para determinación de humedad.

4.1.1.2 Densidad Real

La densidad real se determinó mediante la medición del volumen desplazado por una masa conocida de fragmentos de carozos dentro de un material volumétrico que contenía agua. Se colocaron 20 mL de agua en una probeta calibrada y, una vez tarada su masa, se agregaron fragmentos de carozos hasta llegar a un volumen desplazado de 5 mL (figura 24). De esta manera la densidad real se obtiene mediante la fórmula (6):

$$\rho_{real} = \frac{masa_{carozos}}{5 \text{ mL}} \quad (6)$$

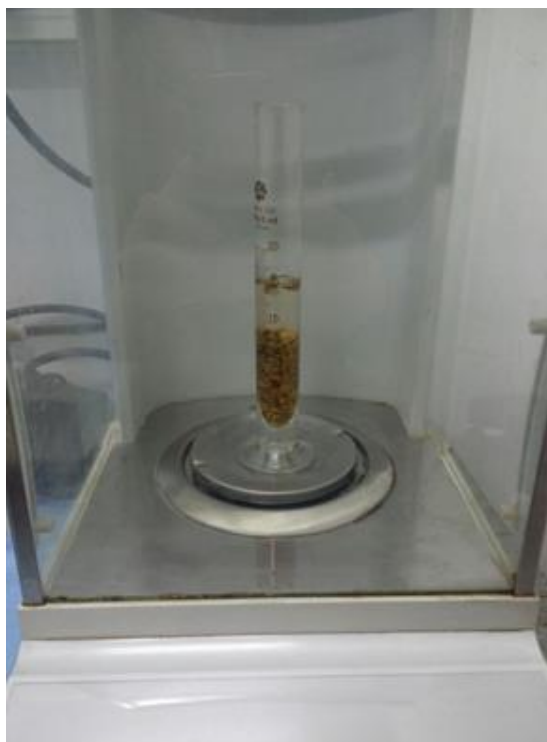


Figura 24. Determinación de densidad real.

La medición se realizó por quintuplicado, y se consideró que los fragmentos no absorbieron agua dentro de la matriz, como así tampoco variaron su volumen por efecto de la humedad durante los ensayos.

4.1.1.3 Densidad aparente

Este valor se obtuvo a través de la medición de la masa de un volumen conocido de carozos dentro de un material volumétrico vacío. De esta forma se procedió al llenado de una probeta calibrada de 25 mL; una vez llena con el material de interés y pesado éste, se procede al cálculo según la ecuación:

$$\rho_{aparente} = \frac{masa_{carozos}}{25 \text{ mL}} \quad (7)$$

En este caso la experiencia se realizó también por quintuplicado, llenando aleatoriamente la probeta con fragmentos sin realizar ni forzar ningún movimiento, debido a que es la circunstancia más similar al comportamiento del material en las condiciones de operación del proceso de carbonización en planta.

4.1.1.4 Distribución de tamaño de partícula

Este ensayo se realizó tamizando una masa cuantificada de carozos a través de mallas N° 8, 12 y 4, en un tamiz Zonytest (figura 25). Así se obtuvieron las fracciones en peso correspondientes a cada tamaño de partícula, pesando lo retenido en cada tamiz y finalmente en el ciego.



Figura 25. Tamiz Zonytest utilizado para determinación de granulometría.

4.1.1.5 Velocidad de carbonización

La velocidad de carbonización se determinó introduciendo una serie de muestras de hueso de aceituna en crisoles tapados con papel aluminio, lo cual permitió mantenerlas al resguardo del aire, en mufla a una temperatura de 500 °C. Una vez ingresadas las muestras en la mufla, se fueron extrayendo a intervalos constantes de tiempo de 25 minutos, para observar las modificaciones que fue sufriendo el material y para determinar la pérdida de peso del mismo conforme fue avanzando el proceso.



Figura 26. Mufla utilizada para determinación de velocidad de carbonización.

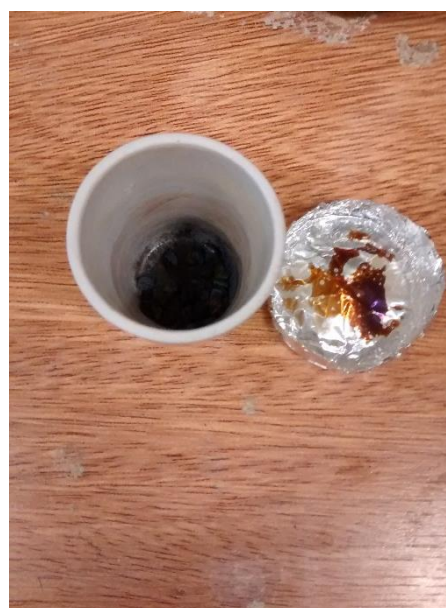


Figura 27. Crisol con carbón obtenido a partir de hueso de aceitunas.

4.1.1.6 *Análisis Termogravimétrico*

El análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) es una técnica de laboratorio que consiste en la medida de variación de masa de una muestra cuando se la somete a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. Suele graficarse la variación de masa (sea pérdida o ganancia) en función del tiempo y de la temperatura. La versatilidad de este tipo de ensayos permite que realizar pruebas con programas isotérmicos (es decir, manteniendo la temperatura constante), calentamiento a velocidad constante, enfriamiento o combinaciones de estas condiciones. Los gases más utilizados suelen ser N₂, Ar y aire, aunque también pueden utilizarse H₂, Cl₂ o SO₂. [13]

El TGA de las muestras de carozos de aceitunas fue realizado en la sede Córdoba de la Unidad de Tecnología Farmacéutica (UNITEFA) del CONICET, en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba. Se seleccionó un flujo de 50 mL/min de nitrógeno, y una rampa de temperatura de 15 °C/min, desde temperatura ambiente hasta los 600 °C.

4.1.1.7 *Calorimetría Diferencial de Barrido*

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) es una técnica que permite conocer la cantidad de calor que absorbe o libera un determinado material al experimentar distintas condiciones de ensayo: por un lado, se puede seleccionar una temperatura constante y evaluar el flujo de calor neto durante un tiempo determinado; por otro, es posible seleccionar un rango de temperaturas, para el cual se evalúa la absorción o liberación de calor a una velocidad de calentamiento o enfriamiento constante. En la práctica, el equipo dispone de dos cápsulas: en una se coloca la muestra a analizar, y la otra puede permanecer vacía o contener un material de referencia (de propiedades térmicas conocidas). Cada una de ellas es expuesta al calor proveniente de calefactores, cuyo sistema de control detecta las variaciones de temperatura en cada muestra, y compensa la energía entregada, de manera de mantener la temperatura –o su rampa- constante. Así, cada transformación o reacción donde se produce un cambio de energía, puede detectarse gracias al DSC. [14]

El ensayo sobre las muestras de carozo fue realizado por el organismo del CONICET mencionado en el apartado anterior. Con el fin de simular de la manera más fiel posible las condiciones del horno, se optó por un rango entre 25 y 400 °C (límite superior permitido para las muestras de hueso de aceituna en este ensayo), con una rampa de calentamiento de 15 °C/min y flujo de nitrógeno.

4.1.1.8 *Ensayo de distribución de masas de productos de carbonización*

La experiencia se realizó con el fin de obtener las cantidades de las diferentes fracciones generadas en la etapa de carbonización del material, tanto sólida, líquida como así también gaseosa.

Para este ensayo se montó un dispositivo constituido por 3 partes en las cuales se retiene una fracción en cada una de ellas. El equipo consta de un pequeño balón en el cual se coloca la muestra del material; luego a través de una manguera el balón se comunica con un kitasato (sumergido en un baño de agua helada, de manera de retener la fracción líquida), el cual cuenta con una manguera de salida que comunica con una probeta llena de agua y sumergida boca abajo en un recipiente lleno con el mismo líquido, lo que posibilita la recolección de los gases.

De esta manera, una vez agregado el material en el balón, éste se calienta a la llama para lograr la carbonización. A través de la manguera, la fracción líquida (que se encuentra en estado de gas debido a la alta temperatura de carbonización) y la fracción gaseosa circulan hacia el kitasato, donde la fracción líquida se condensa y la fracción gaseosa finalmente se traslada por la manguera hasta la probeta en donde es burbujeada desplazando el agua contenida dentro de este recipiente.

Finalmente, y teniendo en cuenta que todos los materiales del ensayo fueron previamente pesados limpios, se procede a pesar el balón para obtener la masa de sólido remanente; el kitasato, las mangueras y tapones para obtener por diferencia la fracción de líquido; y la fracción gaseosa se obtiene restando al total del material inicial las fracciones de sólido y líquido.

El porcentaje de cada fracción con respecto al total se puede calcular según:

$$\%carbón = \frac{m_{carbón}}{m_{carozos}} * 100 \quad (8)$$

$$\%condensables = \frac{m_{líquido}}{m_{carozos}} * 100 \quad (9)$$

$$\%incondensables = \frac{m_{gas}}{m_{carozos}} * 100 \quad (10)$$

donde la masa correspondiente a la fracción incondensable se obtiene como

$$m_{gas} = m_{inicial} - (m_{carbón} + m_{líquido}) \quad (11)$$

4.1.2 Determinación del calor específico del material

Debido a que el calor específico (a presión constante) c_p es usualmente función de la temperatura y que además la cantidad de calor absorbida o cedida a lo largo del proceso de carbonización se enmascara por los calores absorbidos o desprendidos en las transformaciones que se producen y por las variaciones de masa del proceso, el calor específico del material se determinó a través del ensayo de DSC.

Durante el ensayo de DSC, la potencia (W, en watt) es la cantidad de energía entregada o cedida a presión constante (entalpía, en J/(g°C)) por unidad de tiempo (t, en s),

correspondiendo esta entalpía a un incremento de la temperatura (T , en $^{\circ}\text{C}$), con lo que se tiene:

$$W = \frac{\Delta H}{\Delta t} = \frac{m c_p \Delta T}{\Delta t} \quad (12)$$

De esta manera, el c_p se calcula por medio de:

$$c_p = \frac{W \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta T} \quad (13)$$

Según esto, el c_p en $\text{J}/(\text{g}\cdot\text{C})$ se calcula como la sumatoria de las potencias (watt) entregadas durante cada intervalo de tiempo multiplicada por dicho intervalo, dividida por la masa (como la potencia está por gramo de muestra inicial, la masa sería 1 g), dividida por la diferencia de temperatura.

Cuando el c_p es constante, es usual otra expresión obtenida dividiendo numerador y denominador por Δt , y recordando que $\Delta T/\Delta t$ es el valor establecido como rampa para el ensayo (R , en este caso $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), se llega a:

$$c_p = \frac{W}{m \cdot R} \quad (14)$$

Esta misma fórmula es aplicable aún en los casos en que el c_p varía con la temperatura, si se toman intervalos de temperatura pequeños, pudiendo de esta manera obtener la evolución del c_p en función de la temperatura de trabajo. Se debe contemplar que el valor del c_p corresponde a un valor global, donde se incluyen todas las variaciones que experimenta el material en las condiciones de ensayo, y no sólo al cambio físico de su variación de temperatura.

Con el propósito de verificar si a temperaturas donde no se aprecia descomposición es necesario este tipo de consideraciones que llevan implícitos algunos supuestos sobre las transformaciones que ocurren en el horno, se calculó el c_p a una temperatura promedio del rango de trabajo donde en los ensayos de TGA y DSC no muestran variaciones en la pérdida de masa o en la velocidad de absorción. Para obtener valores de contraste se aplicaron dos fórmulas empíricas para el cálculo del calor específico de la madera seca obtenidas de la literatura. [15] [16]

$$c_p = 1,109 + 0,0042 T \quad (15')$$

$$c_p = 0,1031 + 0,003867 T \quad (15'')$$

donde T es la temperatura absoluta y el calor específico se obtiene en $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

También se aplicó una de las fórmulas empíricas ampliamente utilizada para la determinación de propiedades termofísicas de alimentos a partir de su composición centesimal (X_i) [17], asignándose la hemicelulosa y lignina a la de fibra pero en esta caso llevando la celulosa a la fracción de carbohidrato.

Composición carozo	X _i (%)	Fórmula (T en °C)
Carbohidratos (celulosa)	37,9	$C_{p \text{ carbohidratos}} = 1548,8 + 1962,5 \cdot 10^{-3}T - 5939,9 \cdot 10^{-6}T^2$
Fibra (hemicelulosa y lignina)	74,9	$C_{p \text{ fibra}} = 1845,9 + 1930,6 \cdot 10^{-3}T - 4650,9 \cdot 10^{-6}T^2$
Cenizas	0,8	$C_{p \text{ cenizas}} = 1092,6 + 1889,6 \cdot 10^{-3}T - 3681,7 \cdot 10^{-6}T^2$

Tabla 2. Cálculo de calor específico de fibra, carbohidratos y cenizas de carozos de aceituna.

El c_p promedio a T (°C) se calcula con la fórmula (15'''):

$$C_{p \text{ promedio}} = X_{\text{fibra}} C_{p \text{ fibra}} + X_{\text{carbohidratos}} C_{p \text{ carbohidratos}} + X_{\text{cenizas}} C_{p \text{ cenizas}} \quad (15''')$$

Los porcentajes consignados en la tabla para cada fracción de los componentes del material son el promedio de los de la tabla 1 de pág. 11.

4.1.3 Caracterización del carbón activado obtenido

A la hora de evaluar la rentabilidad y sustentabilidad de la planta generadora de carbón activado, es fundamental no sólo analizar los costos asociados a la inversión inicial, de servicios de energía eléctrica y gas, y de mano de obra que opere la misma, sino que también es indispensable asignarle al producto un valor de mercado acorde a sus propiedades. Con el objetivo de estimar un precio o valor comercial del carbón obtenido en el desarrollo de este proyecto a partir de carozos o huesos de aceituna, se realizó una serie de ensayos comparativos con otros productos similares disponibles en el mercado, a fin de establecer correlaciones entre el precio y las propiedades adsorbentes del carbón, a través de los valores obtenidos al someterlos a ensayos habituales para determinación de índices relacionados con estas propiedades. Como referencia se establecieron los siguientes productos:

- Carbón activado granular provisto por una empresa proveedora de productos químicos en general e insumos para laboratorio de la ciudad de Córdoba (figura 28).



Figura 28. Carbón activado.

- Carbón activado pelletizado para filtros de sulfuros en la purificación de CO₂, “Carboblend”, provisto por Union Engineering, empresa de origen danés, líder a nivel mundial en servicios de producción y purificación de gases (figura 29).

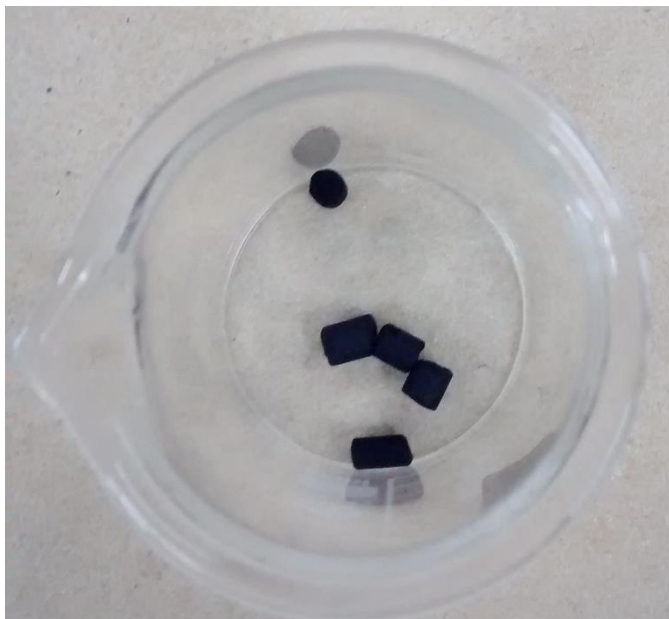


Figura 29. Carbón activado "Carboblend", Union Engineering.

4.1.3.1 Humedad

La humedad hace referencia a la cantidad de agua que se encuentra en la matriz del carbón y puede ser extraída a temperaturas relativamente bajas.

Para este ensayo, realizado por triplicado, se colocó una cantidad determinada de carbón sobre vidrios de reloj y se los introdujo en una estufa Marne® a una temperatura de 105 °C., luego las muestras se enfriaron en desecador para después registrar sus pesos hasta que estos se mantuvieron constantes. Una vez registrados los pesos finales la humedad en base húmeda se calculó según la fórmula 5.

4.1.3.2 Densidad real

Este ensayo se realiza de manera semejante al ya hecho en la materia prima, en el cuál se pesa una probeta con un volumen conocido de agua de 20 mL y se agrega carbón hasta que se complete un volumen determinado de 25 mL con el material. De esta manera, debido a que la probeta con el agua y el material agregado están sobre la balanza, es posible registrar el peso de carbón que corresponde a los 5 mL de líquido desplazado. Así la densidad real se puede calcular según la fórmula 6.

4.1.3.3 Densidad aparente

También el ensayo de densidad aparente es similar al realizado para la materia prima. En este caso se realizó el llenado de una probeta de 25 mL previamente tarada, de esta manera es posible pesar el carbón contenido dentro del elemento de vidrio y así calcular la densidad aparente según la fórmula 7.

4.1.3.4 Capacidad de absorción

Para la comparación entre capacidades específicas de absorción de los distintos carbones, se seleccionaron las técnicas de **número de yodo**, y la de **índice de azul de metileno**, por ser estos los índices usuales para comparar carbones activados sin asignación de uso específico. Además, para la elección de estos métodos se consideró:

- Accesibilidad de los reactivos: todos los reactivos utilizados estaban disponibles en la Planta Piloto de Ingeniería Química.
- Facilidad de en la ejecución de las técnicas: tanto para el número de yodo como para el de azul de metileno, las técnicas involucradas (titulaciones, filtraciones, mediciones en espectrofotómetro) no requirieron una preparación exhaustiva ni un entrenamiento previo.
- Fiabilidad de los resultados: si bien ninguna de las dos técnicas arroja un resultado certero de la superficie específica de ningún producto, ambas permiten establecer comparaciones confiables entre los distintos tipos de carbón.
- Ambos índices combinados permiten estimar la aptitud del material como adsorbente de una sustancia determinada en función de su tamaño, ya que el número de yodo es proporcional a la cantidad de poros, y el índice de azul de metileno lo es respecto a los mesoporos.

A continuación, se describen brevemente los métodos de número de yodo y de índice de azul de metileno, sus fundamentos y las etapas de cada uno de ellos.

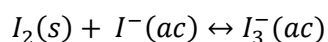
4.1.3.5 Número de yodo

El número de yodo está definido como la cantidad de yodo (I_2) en miligramos que es capaz de adsorber un gramo de carbón activado, ante determinadas condiciones. Este valor es un indicador relativo del nivel de porosidad, área superficial o superficie específica de carbones no utilizados anteriormente o reactivados. Sin embargo, cabe destacar que no siempre pueden realizarse generalizaciones en cuanto a la capacidad del carbón de retener cualquier adsorbato valiéndose únicamente del número de yodo. También vale aclarar que no debe confundirse el **número de yodo** con el **índice de yodo**: este último, a diferencia del primero, es una escala utilizada para definir el grado de insaturación de un compuesto orgánico que contiene enlaces dobles o triples. [18]

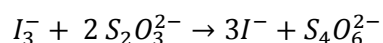
El método llevado a cabo tanto sobre los carbones activados comerciales como sobre el carbón obtenido en el laboratorio se basó en la norma ASTM D 4607 del año 1994, con revisión del año 2006.

El fundamento del ensayo radica en la adsorción de yodo en forma de ion triyoduro por parte del carbón activado, la cual depende de la concentración del ión en solución. Las

especies yodo y yoduro se combinan en solución para formar la especie triyoduro, de la siguiente forma:



El triyoduro remanente no adsorbido por el carbón activado permanece en solución, por lo que para conocer esta cantidad se titula con solución de concentración conocida de tiosulfato de sodio pentahidratado ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), de manera de determinar indirectamente la cantidad de yodo adsorbido, según la siguiente reacción:



En el diagrama de flujo (figura 30) se pueden observar las distintas etapas del procedimiento realizado en las instalaciones de la Planta Piloto.

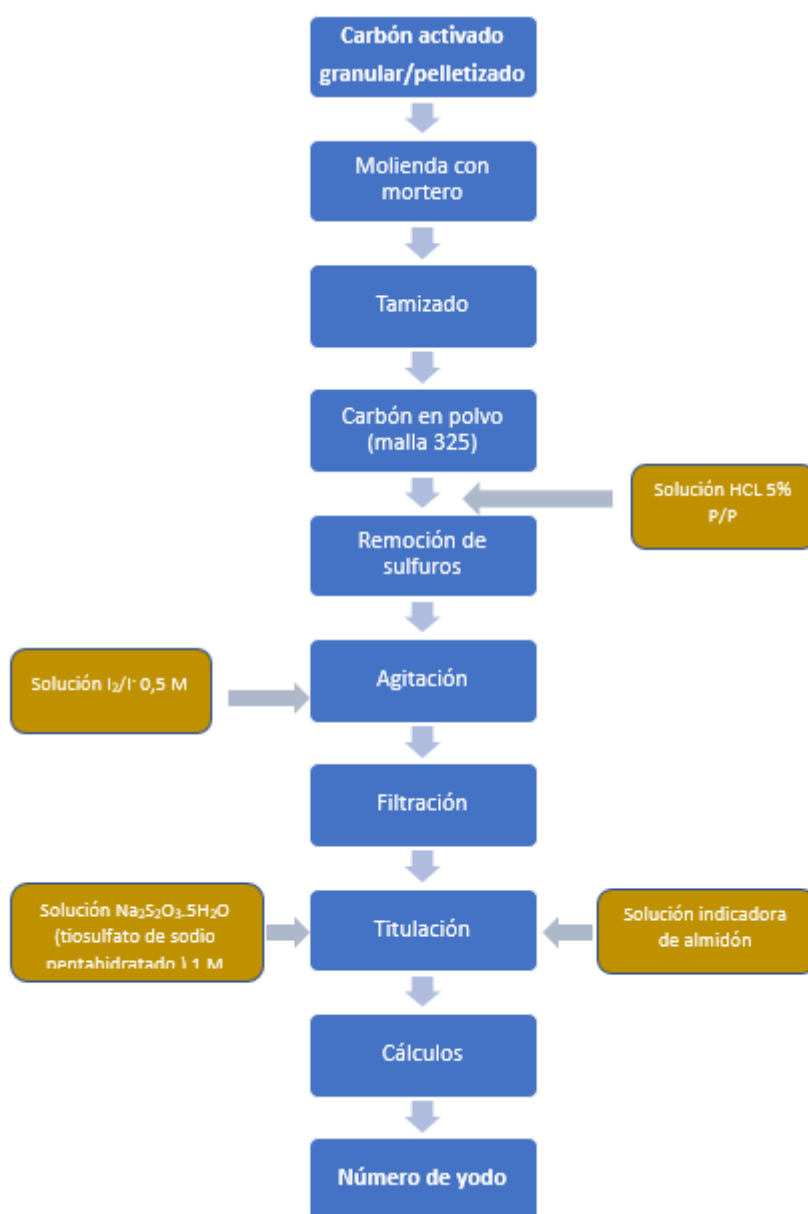


Figura 30. Etapas para la determinación del número de yodo en una muestra de carbón activado.

Partiendo del carbón granular, se lo muele en mortero y se va tamizando la muestra en un tamiz Zonitest de malla 325. Es necesario reducir todas las muestras hasta esta granulometría ya que de esta manera se aumenta la superficie de contacto entre el carbón y la solución de yodo, lo que posibilita obtener resultados más confiables a posteriori. Luego, se pesan 0,65 g de carbón aproximadamente, se le agregan 10 mL de HCl al 5% P/P y se lleva a hervor durante 30 segundos, con la finalidad de remover los sulfuros presentes.

Una vez realizado este paso, se procede a agregar 100 mL de solución de I_2/I^- 0,05 M (de color marrón), se agita vigorosamente y se filtra (figuras 31 y 32). Del filtrado, se toman 30 mL y se titulan con solución de tiosulfato 0,1 M, cuidando de no llegar hasta el punto final sin antes agregar indicador de almidón una vez que el titulado adquiera una coloración levemente amarilla.



Figura 31. 100 mL de solución de yodo/yoduro.



Figura 32. Filtración de mezcla de carbón activado y solución de yodo.

4.1.3.6 Índice de azul de metileno

El índice de azul de metileno está definido como la cantidad de mg de esta sustancia adsorbidos por gramo de carbón activado. De esta forma, conociendo la concentración de la solución antes y después del contacto y agitación con el carbón, es posible conocer el índice de azul de metileno de cada muestra.

El azul de metileno, o cloruro de metiltionina, es un colorante orgánico heterocíclico aromático, de fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$ y masa molar aproximadamente de 316 g/mol (figura 33).

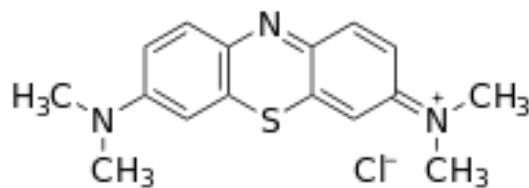


Figura 33. Estructura molecular de azul de metileno. Fuente: [15, 16].

Al ser una molécula de mediano tamaño, se adsorbe fundamentalmente en los mesoporos de la partícula de carbón activado. Por este motivo, el índice de azul de metileno no sólo aporta información sobre la superficie específica, sino que también permite predecir en cierta manera una distribución en la cantidad de cada tipo de poros (microporos, mesoporos y macroporos).

La decoloración de soluciones de azul de metileno de concentración conocida por parte de muestras molidas de CA es el fundamento del método. Este ensayo se basó en la norma colombiana NTC 4467.

Se pesaron 0,1 gramos de muestra, previamente molida y tamizada (al igual que en el índice de yodo), a la cual se le agregó 50 mL de solución de azul de metileno 10 mg/L. Acto seguido, se llevó a agitador magnético durante 30 minutos (figura 34), se filtró y se recogió 1 mL de filtrado para medir la absorbancia de dicha alícuota en espectrofotómetro UV-visible Lambda 35 - Perkin Elmer.



Figura 34. Solución de azul de metileno, 10 mg/L.- Agitación magnética de solución de azul de metileno y carbón

Previamente se realiza una curva patrón en espectrofotómetro con distintas soluciones de azul de metileno, a saber: 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 mg/L. Finalmente, con la ayuda de la curva patrón, es decir, la relación entre absorbancia y concentración, se determinan las concentraciones de cada uno de los filtrados, para luego calcular por diferencia los mg adsorbidos por cada muestra de CA.

Se asumió que en el proceso de medición de la absorción se cumple con la ley de Beer dada por:

$$A = \epsilon bc \quad (16)$$

donde A es absorbancia, ϵ es el coeficiente de extinción (propio de cada sustancia), b es el ancho de la cubeta que se coloca en el espectrofotómetro y c es la concentración de la solución.

Con la finalidad de obtener resultados confiables y con la menor desviación posible, todos los ensayos se llevaron a cabo el mismo día, uno a continuación del otro. Por otra parte, tanto la solución de yodo/yoduro como la de tiosulfato de sodio se elaboraron el día anterior a la realización del método, de manera de permitir una correcta solubilización y homogenización de las mismas, pero sin correr el riesgo de la degradación y eventual

cambio de concentración en las soluciones. Tomando estas precauciones, se buscó asegurar una adecuada comparación entre cada uno de los resultados.

4.1.3.7 Ensayo de dureza

En este caso las muestras tanto de carbón comercial, como el obtenido a partir de la carbonización del carozo de aceituna, se sometieron a compresión utilizando un texturómetro (Universal Testing Machine modelo 3342, Instron, EUA), equipado con una celda de carga de 500 N y se empleó una sonda cilíndrica de 15 mm de diámetro. Debido a que el equipo es inicialmente usado para medir textura de alimentos sobre el plato, se adaptó un recipiente para contener los granos de carbón, consistente en un tapón metálico para caño de 1/2", con un diámetro interno libre de 18 mm y una profundidad total de 17 mm, mediante el cual fue posible medir la fuerza aplicada, y la deformación que cada uno de los conjuntos de granos de carbón sufrió.

De esta manera es posible comparar las durezas y deformabilidad de ambos materiales con el fin de evaluar su comportamiento en caso de que fueran usados en líneas de presión, o apilados en lechos de altura considerable.



Figura 35. Imagen de texturómetro (Universal Testing Machine modelo 3342, Instron, EUA) y de tapón metálico adaptado.

4.1.3.8 Análisis composicional de gases incondensables generados en la carbonización

Se realizó el análisis cromatográfico de dos muestras gaseosas. Los análisis se realizaron en un cromatógrafo HP Agilent 6890N equipado con detectores de ionización de llama (FID) con columna capilar HP-5, y de conductividad térmica (TCD) con columna capilar CarbonPLOT. Las condiciones de ensayo fueron: programa de temperatura: 2 min a 30 °C, luego una rampa de 10 °C/min hasta 300 °C y finalmente 2 min a 300 °C, empleándose nitrógeno como gas de arrastre en ambos casos.

Las muestras se tomaron en el mismo equipo montado para el análisis de la distribución de masas del proceso, tomándose una muestra en el primer tercio de la experiencia y otra en el último tiempo del tiempo experimental.

5 RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 Humedad de carozos

Luego de realizar el secado de la materia prima se determinó el valor de la humedad (mediante la fórmula 5), la cual se estableció en el 10,4% en base húmeda.

Este valor se constituye en uno de relevancia debido a que la baja humedad del material hace que sea necesaria una cantidad de calor menor para el secado con respecto a otras matrices, además de que no incurre en dificultades técnicas a la hora del tratamiento térmico, como podrían ser empaste o condensaciones durante el proceso.

5.2 Densidad real

Una vez finalizadas las mediciones en este ensayo, se determinó la densidad real de la materia prima, según la fórmula 6. El valor obtenido fue 1257,5 kg/m³.

5.3 Densidad aparente

Los resultados en este caso se obtuvieron mediante la fórmula 3, y fueron 626,76 kg/m³ para el caso de la materia prima y 342,63 kg/m³ para el caso del carbón obtenido.

Ambos valores son de suma importancia para el diseño del equipo, ya que denotan la relación del espacio ocupado dentro del equipo con respecto a la carga que este debe soportar.

5.4 Distribución de tamaño de carozos

Tras la realización del ensayo de tamizado de carozos a través de mallas 12, 8, 6 y 4 de la U.S. Sieve, se pudo construir la curva de distribución normal de tamaño de partículas (figura 36). Allí se observa que una porción mayoritaria de las partículas, correspondiente al 58,5 %, presenta un diámetro de 2,38 mm, mientras que el 93,9 % de los fragmentos de carozos quedaron retenidos entre las mallas 6 y 8 (entre 2,38 y 3,36 mm).

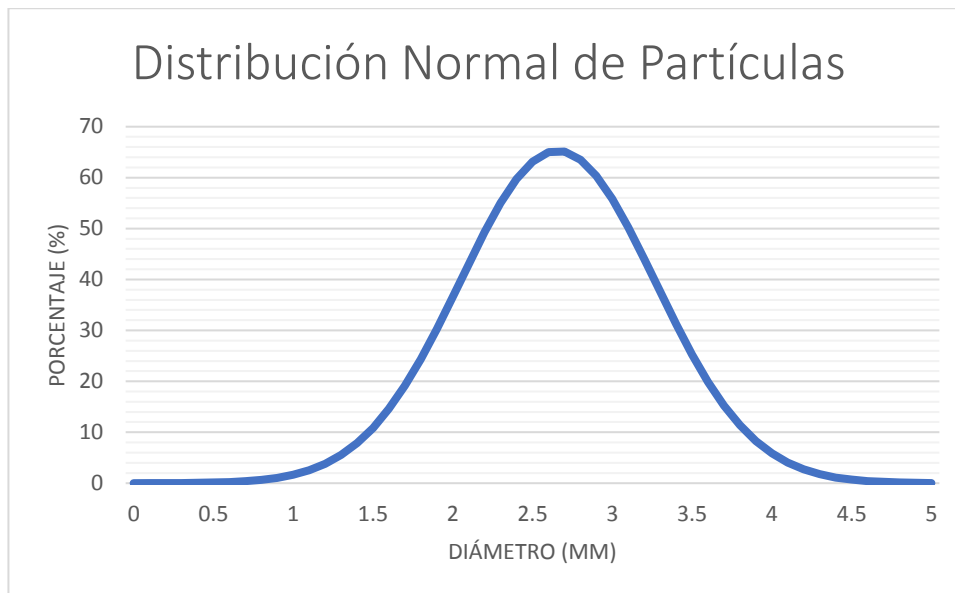


Figura 36. Distribución de tamaño de carozos.

Esto implica que el material posee un alto grado de homogeneidad en cuanto a su tamaño, lo cual se constituye en una propiedad favorable a la hora de establecer suposiciones en cuanto a calentamiento y desarrollo térmico de las partículas en el horno, y a la hora de calcular un dimensionamiento aproximado de volumen de cada partícula. Por otra parte, esta uniformidad aporta positivamente a la presentación del producto a nivel comercial. En la tabla 1 se resume el porcentaje correspondiente a cada tamaño de partícula.

Malla	Diámetro (mm)	Porcentaje (%)
Ciego	0	1,54
12	1,68	4,62
8	2,38	58,46
6	3,36	35,38
4	4,76	0

Tabla 3. Distribución de tamaño de partícula.

5.5 Número de yodo

Los ensayos de número de yodo se realizaron sobre ocho muestras distintas de carbón:

- Cinco muestras obtenidas experimentalmente en el ensayo de carbonización, extraídas de la mufla a distintos tiempos, nombradas con la letra A, seguida del número que indica los minutos de carbonización: **A25, A50, A75, A100, A125.**

- Dos muestras de carbones activados comerciales, uno de origen nacional (muestra **B**) comercializado por un reconocido proveedor local y otro importado (muestra **C**).
- Una muestra de carbón común de quebracho (muestra **D**).

En la Figura 37 se muestran los resultados de los números de yodo obtenidos para cada una de las muestras. En ella se detallan identificación de la muestra y mg de yodo adsorbidos por cada una.

Destaca el número de yodo de la muestra C, notablemente superior al resto. Esto supone diferencias significativas en cuanto a las propiedades adsorbentes de este tipo de carbón activado por sobre el resto.

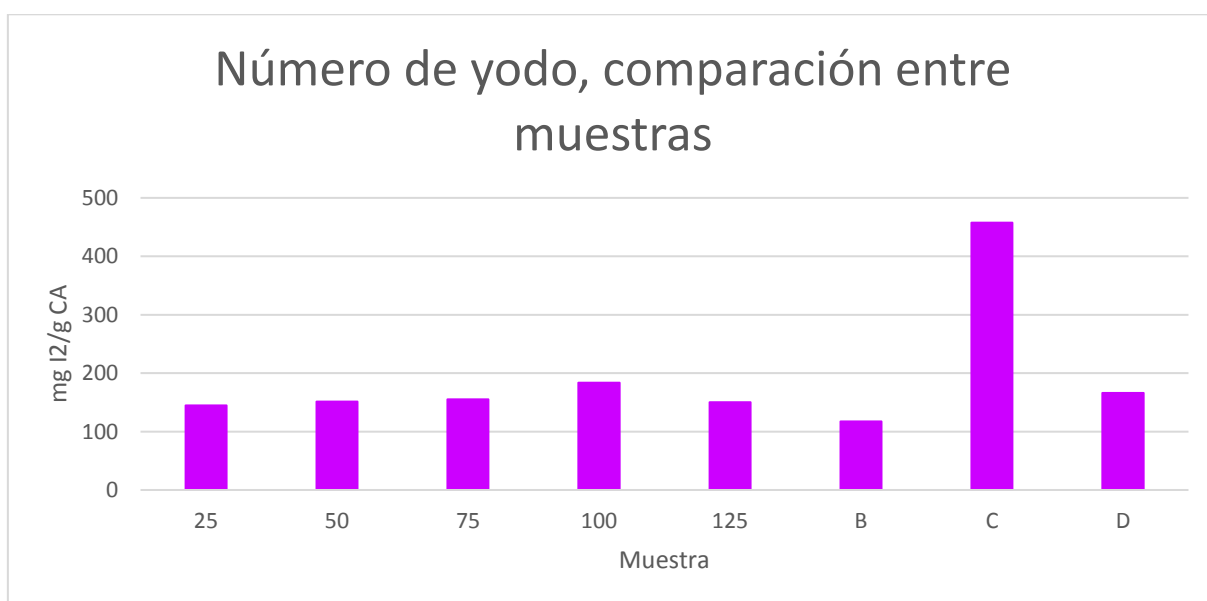


Figura 37. Comparación de número de yodo entre distintas muestras de CA.

Tres conclusiones se elaboran a partir de la tabla N° 2:

- Los carbones obtenidos a distintos tiempos no exhiben diferencias significativas en su número de yodo y, consecuentemente, en sus propiedades adsorbentes.
- En todos los casos, el número de yodo del carbón de carozos supera al de la muestra B, el carbón activado comercializado localmente.
- El carbón común presenta un número de yodo similar al de la muestra B y al de las muestras experimentales.

De esta última aseveración se desprende que, si bien el carbón obtenido podría ser competitivo en cuanto a propiedades adsorbentes con su par del mercado local, no dista en gran medida del carbón común, y sí presenta marcadas diferencias con el producto extranjero. Por lo tanto, un tratamiento a 500 °C con atmósfera reducida de aire no es suficiente para alcanzar un producto con propiedades satisfactorias: es necesario aumentar

la temperatura y someter el carbón a una atmósfera que posibilite la formación de sitios activos en la superficie del material.

La figura 38 compara los números de yodo únicamente de las muestras A, es decir, los carbones de carozo retirados de la mufla a 25, 50, 75, 100 y 125 minutos. Si bien se observa que la variación entre cada una de las muestras evaluadas es muy pequeña, puede corroborarse en este material lo reportado sobre otros respecto a la presencia de un intervalo de tiempos-temperaturas que permite el crecimiento de la capacidad de absorción para luego decrecer rápidamente.

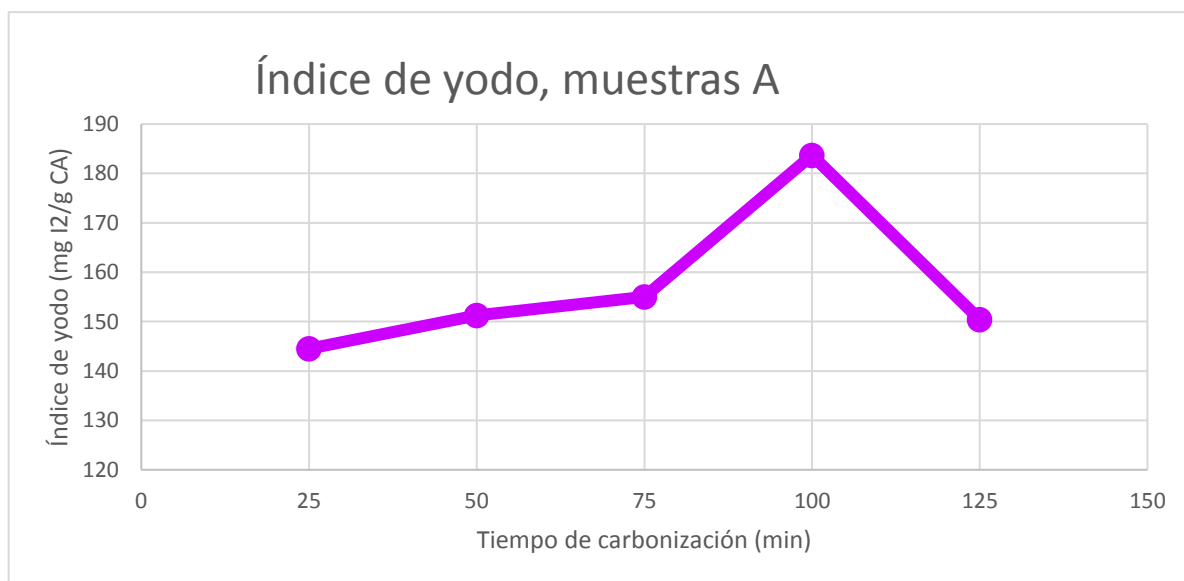


Figura 38. Número de yodo para las muestras A.

Este gráfico aporta información valiosa: a pesar de que la muestra obtenida a los 25 minutos se corresponde con el menor número de yodo, es también la que se extrae en el menor tiempo. En la búsqueda del punto óptimo entre propiedad del producto vs tiempo de proceso, esta muestra representa la mejor relación, ya que se considera innecesaria la prolongación del tratamiento de carbonización por encima de los 25 minutos, dado que se lograría mejorar muy poco la adsorción, si se compara con la cantidad de energía y tiempo necesarios para alcanzar tal situación.

5.6 Índice de azul de metileno

En primer lugar, se determinó la curva patrón para el ensayo. Para ello se midieron las absorbancias a 664 nm de soluciones de distintas concentraciones de azul de metileno (todas ellas en mg/L o ppm): 0,1 – 0,25 – 0,5 – 1 – 1,5 – 2 – 2,5. En la curva, sólo se graficaron los puntos desde la solución de 0,5 mg/L en adelante, dado que las dos primeras exhibían un comportamiento alejado de la linealidad sin ajustar a la expresión de la ley de Beer. La tabla 4 muestra los resultados para cada muestra, y la figura 39 grafica la curva patrón, su línea de tendencia y muestra la ecuación obtenida para la recta.

Azul de Metileno	
Curva Patrón (664 nm)	
Concentración (mg/L)	Absorbancia
0,1	0,011074
0,25	0,020788
0,5	0,107939
1	0,153289
1,5	0,201647
2	0,270738
2,5	0,347614

Tabla 4. Absorbancias para determinación de la curva patrón.

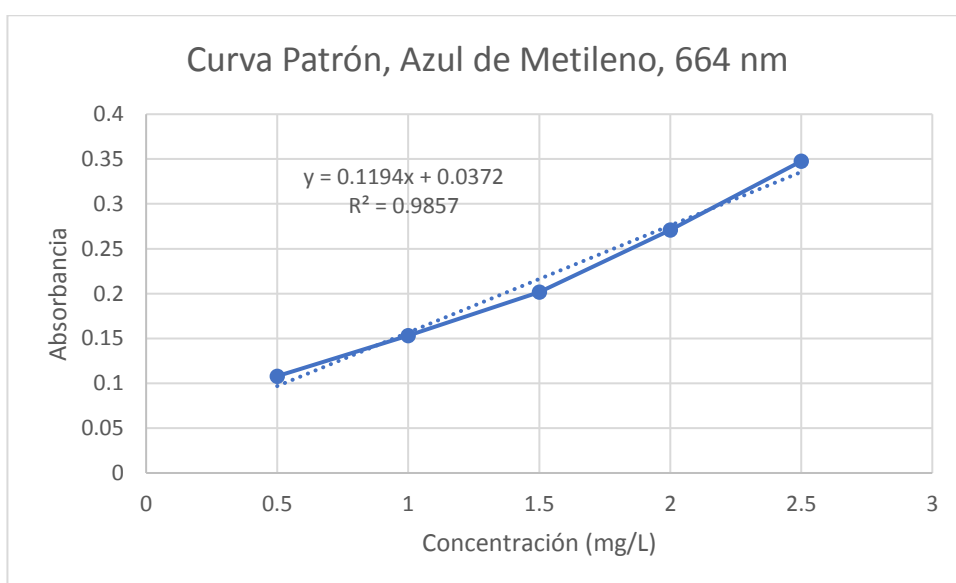


Figura 39. Curva patrón para azul de metileno a 664 nm.

El R² da 0,99, con lo que se determina una adecuada aproximación a una recta. Cambiando las variables de la ecuación de la recta, “y” por absorbancia “A”, y “x” por concentración “c”, se tiene la fórmula (17):

$$A = 0,1194c + 0,0372 \quad (17)$$

La tabla 5 resume los resultados obtenidos en el ensayo.

Muestra	Índice de azul de metileno (mg azul de metileno adsorbido / g C)
A25	5,0
A50	-
A75	4,8
A100	-
A125	4,6
B	5,4

C	Superó límite de ensayo de absorción
D	4.5

Tabla 5. Índice de azul de metileno.

Como la muestra C adsorbió todo el azul de metileno disponible, la absorbancia resultante fue muy cercana a 0, por lo que la concentración no se pudo determinar por ley de Beer. Para determinar el índice de azul de metileno para esta muestra por este método, hubiera sido necesaria la preparación de una solución inicial de concentración mayor a 10 ppm, de manera tal de obtener un filtrado con una $A > 0,1$. Se incorpora en el gráfico el valor mínimo posible de la muestra C, correspondiente al límite máximo de absorción en este ensayo, debiendo considerarse que se desconoce cuál sería el verdadero.

Se observa una leve tendencia del índice de azul de metileno a disminuir en las muestras A para los tiempos mayores. También se observa que la muestra B se encuentra apenas por encima de las A.

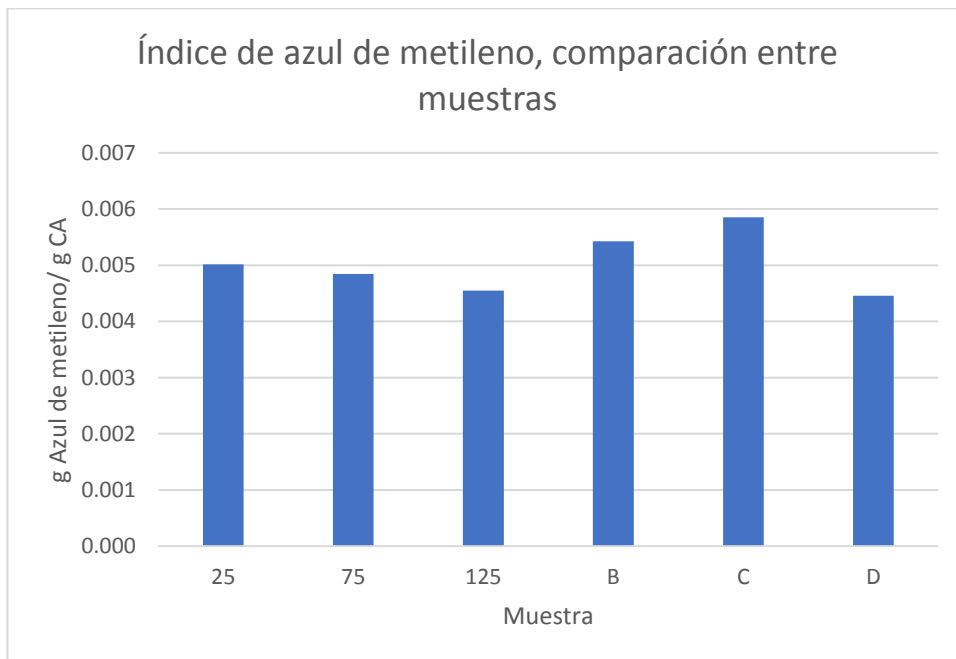


Figura 40. Índice de azul de metileno: comparación entre muestras.

5.7 Análisis Termogravimétrico

En la figura 41 se observan dos curvas obtenidas tras graficar los datos de TGA en función de la temperatura: la curva azul muestra el porcentaje de masa remanente (con respecto a la masa inicial colocada) a lo largo del ensayo, mientras que la curva roja es la velocidad de variación de masa.

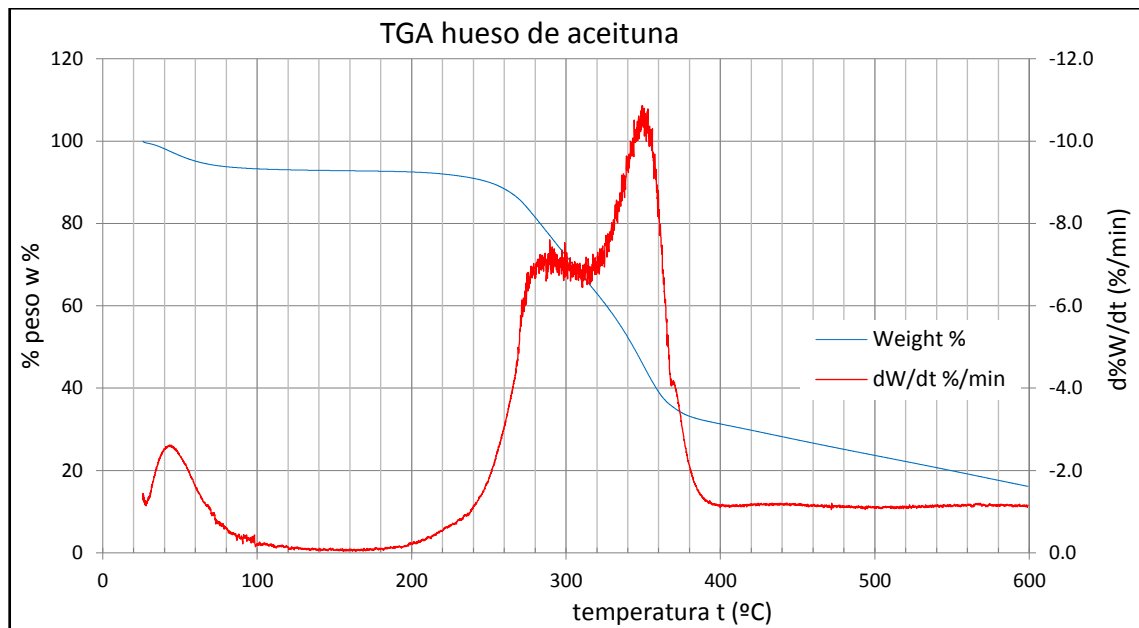


Figura 41. Resultados TGA.

Los resultados comprueban algunas propiedades del material, como humedad y temperaturas de reacción. Del gráfico se obtiene la siguiente información:

- Entre los 25 $^{\circ}\text{C}$ y hasta 135-150 $^{\circ}\text{C}$ se observa una pérdida de peso en la muestra. Esto se debe posiblemente a la evaporación de agua en distintos grados de confinamiento y unión con la matriz sólida (humedad, agua ligada).
- Desde los 150 $^{\circ}\text{C}$ y hasta los 170 $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, la disminución del peso inicial es nula o muy lenta y constante, y lo mismo ocurre con la velocidad de descomposición.
- A partir de los 170 $^{\circ}\text{C}$, y hasta los 275 $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, se nota un marcado descenso en el peso, así como una pronunciada aceleración de descomposición del material (pendiente positiva en la curva roja). Este comportamiento de la muestra se asocia al comienzo de la reacción de pirólisis o carbonización, en la cual se genera una gran cantidad de gases súbitamente: estos son los gases de pirólisis, que contienen elevadas concentraciones de compuestos volátiles como guayacol, siringol, etil guayacol y p-cresol-2-metoxi. [19]
- Se observa una nueva zona de pérdida de peso constante, entre los 275 $^{\circ}\text{C}$ y los 320 $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente.
- Una nueva aceleración de la descomposición del material tiene lugar entre los 320 - 380 $^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. A partir de aquí, la velocidad de pérdida de peso desacelera abruptamente y pasa a una última etapa de variación constante (1% de masa/min aproximadamente).
- Del análisis de las pérdidas de peso, se observa que en la zona asociada a la humedad el material experimenta una disminución de aproximadamente entre

el 7 y 10 % de su masa. En la zona de reacción de pirólisis, la muestra pierde aproximadamente un 50 % de su masa. Al contrario de lo que se preveía, el final del ensayo expone que la masa no tiende a un valor constante, por lo menos no apreciable hasta los 600 °C.

5.8 Calorimetría Diferencial de Barrido

Los resultados proporcionados por el análisis de DSC sirven como complemento al análisis de las transformaciones sufridas por el hueso de aceituna a las temperaturas de trabajo. En la figura 41 se grafica flujo de calor neto (liberado o absorbido) en función del avance de la temperatura (y por analogía, del tiempo, dado que la temperatura aumenta linealmente con éste). Vale la aclaración de la convención de signos adoptada para este gráfico, con los cambios exotérmicos positivos y los endotérmicos, negativos: esto significa que las curvas hacia abajo representan transformaciones endotérmicas, mientras que las orientadas hacia arriba hacen referencia a procesos exotérmicos.

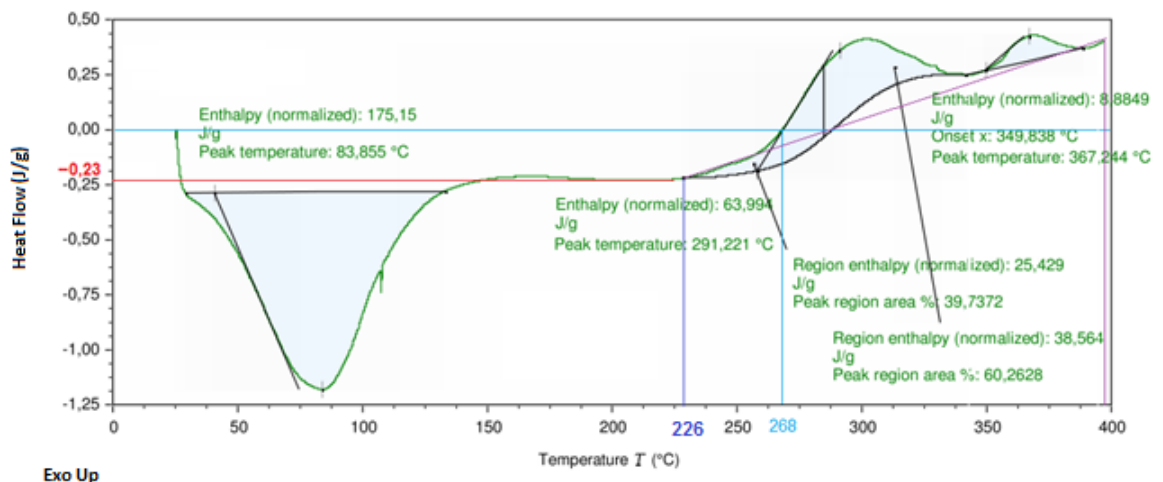


Figura 42. Resultados DSC.

El área comprendida entre la campana y la línea de base permite cuantificar la entalpía para cada zona. En el gráfico se identifican cuatro zonas:

- La primera de ellas ocurre hasta los 130 °C, y se asocia a la energía necesaria para la evaporación de la humedad. Se observa que esta etapa es marcadamente endotérmica. La temperatura a la cual finaliza este proceso concuerda con la del fin de la primera etapa graficada en el TGA: tanto la curva de flujo de calor de la figura 42 como la de variación de la masa en la figura 41 presentan cambios en su pendiente en este punto.
- El flujo de calor se mantiene constante hasta los 226 °C aproximadamente, donde se observa que inicia la fase de descomposición. Aquí comienza una transformación exotérmica que hace que disminuya la toma de calor del

sistema y comience a compensar el calor absorbido, hasta la temperatura de 268 °C donde el proceso global se convierte en exotérmico.

- Entre los 268 °C y los 330 °C continúa la transformación exotérmica, con un pico a los 291 °C. Luego, entre los 330 y los 380 °C aparece una nueva zona de liberación de calor, algo menor que la anterior y con un pico a los 367 °C.

Como se verá más adelante, la entalpía en cada tramo puede modelarse utilizando expresiones matemáticas de ajuste relativamente sencillas. Esto es clave, teniendo en cuenta que la entalpía de reacción es un parámetro de suma importancia para el diseño del horno de carbón activado.

5.9 Determinación del calor específico del material

Se seleccionó el intervalo de temperatura comprendido entre 140 – 180 °C, donde los termogramas del TGA y del DSC muestran valores aproximadamente constantes, siendo el valor utilizado 160 °C. Puede verse en el DSC que el valor de energía entregada para mantener la rampa de calentamiento de $15 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ es de aproximadamente -0,23 W/g, por lo que aplicando la fórmula (13):

$$c_p = \frac{-0,23 \text{ W} \cdot 60 \frac{\text{s}}{\text{min}}}{1 \text{ g} \cdot 15 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}} = 0,92 \frac{\text{J}}{\text{g}^{\circ}\text{C}}$$

La aplicación de las fórmulas empíricas arrojó los siguientes valores para el calor específico del hueso de aceituna:

Fórmula de cálculo	de Valor de C_p [J/(g°C)]
15'	2,93
15''	1,78
15''' (*)	1,95

Tabla 6. Comparación entre distintas fórmulas para obtener C_p de carozos.

(*) se utilizaron como fracciones másicas los valores promedios de los de la Tabla 1 de página 11.

Puede verse que los valores de calor específico para el hueso seco obtenidos por fórmulas experimentales son muy superiores a los obtenidos a partir del termograma. El conjunto muestra una media de $1,89 \frac{\text{J}}{\text{g.K}}$ y una desviación estándar de $0,824 \frac{\text{J}}{\text{g.K}}$, lo cual indica que estadísticamente el valor de 0,92 corresponde a una serie distinta, lo cual, junto con el dato acerca de la descomposición de la lignina a bajas temperaturas, valida el supuesto de la superposición de efectos físicos y químicos en la etapa (calentamiento y destrucción de matriz).

Una posibilidad es que estas diferencias surjan de las diferencias inherentes a los métodos experimentales que se hayan seguido, ya que en el DSC la muestra se reduce a polvo y se trabaja en el orden de los mg, lo cual implica una velocidad de transferencia térmica muy elevada frente a la que tendría el material en tamaño varios órdenes mayores. Frente a esto y con criterio conservativo, se trabajará con el valor de calor específico correspondiente a la expresión 15''', que es la que se conoce y se utiliza habitualmente con temperaturas que superan los 100 °C.

5.10 Ensayo de distribución de masas de productos de carbonización

Luego de realizada la experiencia y tras obtener las fracciones de cada fase generada a través de los pesos de los componentes del sistema, los valores para cada una de las porciones obtenidas del proceso fueron:

- Sólidos: 28%
- Condensables: 53%
- Incondensables: 19%

Es importante destacar también que la relación de gas producido con respecto al material de ingreso es de 120 mL/g de carozo.

La importancia de estos resultados radica en que tanto la fracción condensable como la incondensable son pasibles de ser utilizados como combustible en el proceso y así aumentar el rendimiento global, además de que en el caso del sólido posibilita predecir aproximadamente la cantidad de producto que es posible obtener.

5.11 Modelación de la transferencia térmica

A partir del análisis de los resultados de la DSC se modelizaron por tramos los intercambios térmicos requeridos para la elevación de la temperatura y producción de las reacciones del proceso de carbonización, estableciendo expresiones matemáticas sencillas que ajusten a los datos experimentales. Las expresiones empíricas obtenidas se presentan a continuación:

5.11.1 Calentamiento entre 25 y 90 °C (Q_1)

El cálculo del calor de esta etapa se dividió en dos:

- el calor necesario para el calentamiento del carozo seco (fórmula 18), que es igual a la masa inicial de carozos por la entalpía específica en el rango de temperaturas de la etapa.

$$Q_{\text{calentamiento}(25 \text{ a } 150)} = m_{\text{inicial}} C_p \Delta T + Q_{\text{evap}} \quad (18)$$

donde Q es el calor en J, $m_{inicial}$ es la masa de carozos húmedos (en kg), $C_{p_{promedio}}$ el calor específico del carozo seco, en J/(kg.K) y ΔT , la variación de temperatura en grados Celsius.

- calor requerido para la evaporación del agua contenida en la matriz sólida de los carozos (fórmula 19), donde se contempla la entalpía de vaporización que se obtiene a través de la fórmula empírica (20).

$$Q_{evap} = -3,1 \cdot m_{inicial} \cdot e^{-\frac{(T-82)^2}{512}} \quad (19)$$

$$H_{vap} = -3,1 e^{-\frac{(T-82)^2}{512}} \quad (20)$$

donde H_{vap} es la entalpía de vaporización (J/g), T es la temperatura (°C) y las constantes son obtenidas del análisis de las curvas de flujo de calor resultantes del DSC.

Si bien esto arroja resultados superiores a los reales debido a que se utilizará un c_p del hueso seco más elevado que el que se obtendría desde el DSC, la desviación no es importante y se mantiene un criterio de prudencia en el diseño, incorporando de hecho un factor de seguridad en el mismo.

5.11.2 Calentamiento entre 90 y 232 °C (Q_2)

Se asume que en esta etapa se ha liberada toda el agua, correspondiendo la variación de energía a

$$Q_{calentamiento(90 \text{ a } 232)} = m_{inicial} \cdot C_{p2} \cdot \Delta T \quad (21)$$

donde el c_{p2} del hueso es un valor constante de 1,69 J/(g.K), calculado por medio de la expresión 15''' del apartado 4.2.9.

5.11.3 Calentamiento entre 232 y 250 °C (Q_3)

En este intervalo de temperaturas se hace evidente el peso de la liberación de calor en las reacciones de transformación. El calor neto calculado en esta etapa es la diferencia entre el calor necesario para el calentamiento en el rango de temperaturas (232-250 °C) y la energía liberada por la reacción de carbonización entre estas temperaturas, y se expresa con la ecuación de una recta (fórmula 22)

$$Q_{calentamiento(232 \text{ a } 250)} = m_{inicial} \cdot C_{p3} \cdot \Delta T \quad (22)$$

donde c_{p3} se asimila a la función lineal

$$c_{p3} = 0,016 \cdot T - 5 \quad (23)$$

Esta función lineal puede considerarse la línea de base sobre la cual se producen variaciones por superposición de funciones hasta el final del período ensayado en el DSC, a 400 °C.

5.11.4 Calentamiento entre 250 y 350 °C (Q₄)

Se mantiene la base del cálculo utilizada en las dos etapas anteriores. En este caso, la entalpía se obtiene como la diferencia entre el calor para el calentamiento del hueso seco y la energía liberada por las transformaciones químicas del carozo, consistentes en desprendimiento de masa, generación de gases y posible reordenamiento de la estructura de la matriz. La entalpía para este tramo se modela como la combinación de la línea de base antes señalada, correspondiente a una función lineal de la temperatura, y una función gaussiana, correspondiendo a la expresión (24):

$$Q_{\text{calentamiento}(250 \text{ a } 350)} = m_{\text{inicial}} \cdot (c_{p3} + f_T) \cdot \Delta T \quad (24)$$

donde f_T corresponde a la expresión empírica gaussiana:

$$f_T = 1,85e^{-\frac{(T-298)^2}{1152}} \quad (25)$$

Con lo que se obtiene:

$$Q_{\text{calentamiento}(250 \text{ a } 350)} = m_{\text{inicial}} \cdot (0,016 \cdot T - 5 + 1,85e^{-\frac{(T-298)^2}{1152}}) \cdot \Delta T \quad (26)$$

5.11.5 Calentamiento entre 350 y 500 °C (Q₅)

Este tramo del calentamiento también es exotérmico, y la entalpía se calcula de manera análoga a la del punto anterior, conociendo nuevamente que ésta es el calor neto entre el absorbido para calentar el material y el liberado por las transformaciones ocurridas en el seno de la muestra, y donde la expresión empírica gaussiana es:

$$f_T = 0,8e^{-\frac{(T-367)^2}{338}} \quad (27)$$

dando como resultado global para el intervalo:

$$Q_{\text{calentamiento}(350 \text{ a } 500)} = m_{\text{inicial}} \cdot (0,016 \cdot T - 5 + 0,8e^{-\frac{(T-367)^2}{338}}) \cdot \Delta T \quad (28)$$

5.11.6 Calentamiento hasta temperatura de activación de 850 °C (Q₆)

En esta etapa el calor es calculado teniendo en cuenta que la masa calentada es una fracción de la masa entrante (la cual se calcula mediante el rendimiento (%R) que se obtuvo en los ensayos realizados sobre el carbón activado), y que dicha masa es de un material

asimilable a carbón vegetal, lo que permite usar valores de C_p utilizados para este material. Acorde a esto el calor se calcula según la expresión (29):

$$Q_{\text{calentamiento}(500 \text{ a } 850 \text{ } ^\circ\text{C})} = m_{\text{inicial}} \cdot \%R \cdot C_{p_{\text{carbón vegetal}}} \cdot \Delta T \quad (29)$$

5.12 Ensayo de dureza

Los resultados de este ensayo mostraron que un lecho formado por carbón de carozo es mucho más duro y resistente a la deformación que el del testigo comercial, especialmente en el tramo inicial, donde se observa que el lecho de carbón testigo se comprime mucho más que el de hueso de aceituna (figura 43). Si bien en valores absolutos esos "acomodamientos" iniciales son muy pequeños, en grandes volúmenes puede resultar necesario considerarlos. Fuera de esos valores iniciales, el lecho de carbón de hueso de aceituna es siempre más de dos veces menos deformable que el del testigo, al menos dentro del intervalo de análisis, que fue hasta lograr aproximadamente un 25 % de reducción de altura del lecho. Cabe destacar que una vez finalizado el ensayo se observó que los trozos de carbón no sufrieron rupturas (véase tabla en Anexo I).

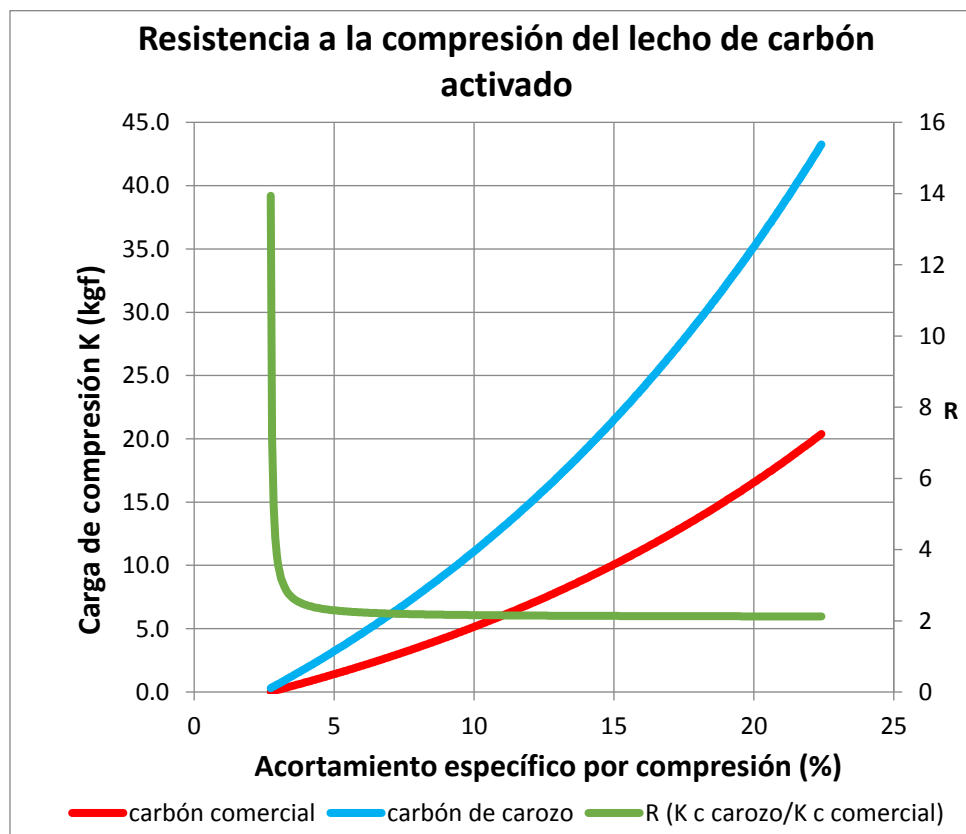


Figura 43. Resistencia a la compresión del carbón producido y del comercial.

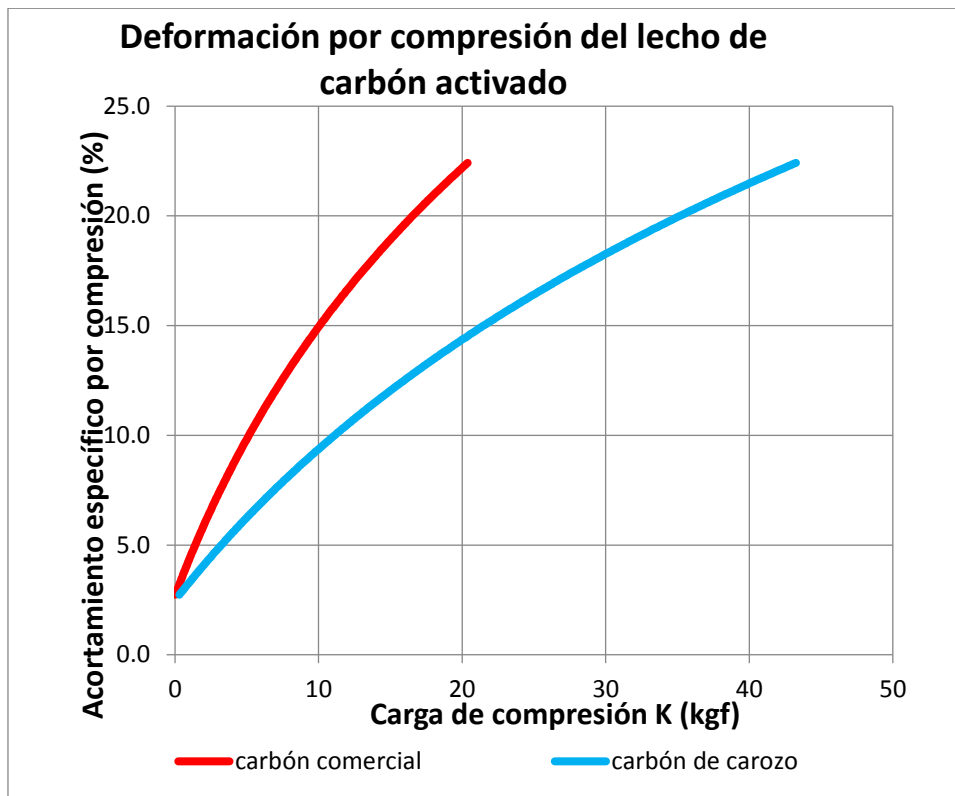


Figura 44. Deformación por compresión del carbón producido y del comercial.

5.13 Análisis composicional de gases incondensables generados en la carbonización.

Los resultados de este análisis indican que el proceso de carbonización da lugar a una mezcla variable de gases. Si bien los resultados son muy diferentes entre ambas muestras (Tabla 7), esto puede deberse al momento del proceso en que las muestras fueron tomadas, pudiendo explicarse, acorde con los resultados señalados por la bibliografía, que la muestra M1 más rica en dióxido de carbono fue la tomada inicialmente antes de que el sistema se purgara totalmente de oxígeno y a menor temperatura, y la muestra M2, más rica en hidrógeno, la que se tomó en segunda instancia.

	M1	M2
Composición química (%p)		
Metano	6.7	1.4
Etano + etileno	0.6	0.2
Propano	0.5	0.1
CO ₂	80.0	20.2
CO	3.7	-
Hidrógeno	8.0	77.8
No identificados	0.6	0.2
Composición elemental (%p)		
C	29.7	6.9
H	10.0	78.3
O	60.4	14.8
PM promedio (g mol ⁻¹)	15.6	2.5
PCS (MJ kg ⁻¹)	22.0	25.1

Tabla 7. Resultados de los análisis de los productos no condensables obtenidos.

5.14 Cálculo del poder calorífico de los productos secundarios obtenidos de la carbonización.

Con los resultados experimentales obtenidos es posible aproximar la cantidad de calor que pueden entregar tanto la fracción condensable como la incondensable en caso de ser quemadas.

En primera instancia el poder calorífico inferior (PCI) de la fase incondensable se calculó a partir de los porcentajes obtenidos para ambas muestras en el ensayo composicional (tablas 8 y 9). En ambos casos la columna “moles/kg” representa la cantidad de moles de cada uno de los componentes en un kg de gas incondensable. Luego sobre el lado derecho de las tablas, los valores PCI individuales de cada especie se aproximaron a la bibliografía, para luego realizar la sumatoria de los aportes de cada uno de los compuestos al PCI total de la mezcla (kJ/kg), y luego dividir este valor entre la cantidad de moles/kg y entre el volumen en condiciones normales de presión y temperatura, para obtener el PCI en kJ/L.

M1				calor de combustión inferior			
sustancia	% P/P	PM	moles / kg	kJ/kg	kcal/kg	aporte kJ/kg	kJ/L
metano	6,7	16	4,1875		11.940	3.347	
etano-eteno	0,6	30	0,2		11.336	285	
propano	0,5	44	0,1136	46.350		232	
CO ₂	80	44	18,182				
CO	3,7	28	1,321		2.412	373	
Hidrógeno	8	2	40	120.000		9.600	

Totales	100		64,004			13.837	9,7
----------------	-----	--	--------	--	--	--------	-----

Tabla 8. Cálculo de PCI, muestra 1.

M2				calor de combustión inferior			
sustancia	% P/P	PM	moles / kg	kJ/kg	kcal/kg	aporte kJ/kg	kJ/L
metano	1,4	16	0,875		11.940	699	
etano-eteno	0,2	30	0,0667		11.336	95	
propano	0,1	44	0,0227	46.350		46	
CO₂	20,2	44	4,591				
CO	0	28	0		2.412	-	
Hidrógeno	77,8	2	389	120.000		93.360	
Totales	100		394,555			94.201	10,7

Tabla 9. Cálculo de PCI, muestra 2.

Como se puede observar los valores de PCI obtenidos en kJ/L son bastante similares entre sí y se aproximan a lo que sugiere la bibliografía, que establece sus valores entre 8 y 15 kJ/L. [20]

De esta manera se puede obtener el valor de PCI por kg de gas, sabiendo que 120 mL de gas representan 0,19 g:

$$\delta_{gas} = \frac{0,19g}{120ml} = 1,6x10^{-3} \frac{g}{ml} = 1,6x10^{-3} \frac{kg}{l} \quad (30)$$

$$PCI \left(\frac{kJ}{kg} \right) = \frac{10 \text{ kJ/l}}{1,6x10^{-3} \frac{kg}{l}} = 6315 \frac{kJ}{kg} \quad (31)$$

En segundo lugar debido a la dificultad para realizar determinaciones experimentales, el poder calorífico del alquitrán generado se aproximará directamente al valor obtenido de bibliografía para alquitrán de madera obtenido de caña, el cuál ronda en los 13 y 15 MJ/kg de alquitrán. [21]

6 SECUENCIA DE CÁLCULO PARA EL DISEÑO

El diseño es una tarea que requiere del análisis de múltiples variables, desde precios de insumos necesarios para la construcción y montaje de equipos, hasta las condiciones óptimas de operatividad. En el campo de la Ingeniería, el objetivo de todo diseño está orientado a la obtención de un proceso o producto con las mejores características posibles a partir de la mínima utilización de recursos, y en el menor tiempo posible. En otras palabras, en el diseño está implícita la optimización.

Para el diseño de la planta de generación de carbón activado a partir de carozos o huesos de aceituna de la Cooperativa 12 Olivos Ltda., fue necesario tener en cuenta los siguientes elementos:

- Antecedentes de procesos similares: la búsqueda de bibliografía relacionada se constituyó en el paso inicial a la hora de pensar en un diseño acorde a las características de la materia prima y del producto final.
- Propiedades del material de partida: conocer las cualidades del material (calor específico, subproductos generados, humedad, entre otras) para definir los equipos de la planta y las condiciones de operación de los mismos.
- Propiedades del producto obtenido tras el proceso: tan importantes como las características del material inicial, son las del producto terminado. Variables como la temperatura, tiempo de residencia y calor entregado deben ajustarse para lograr la obtención de un carbón competitivo en el mercado, que genere un rédito en el proceso productivo.
- Factibilidad del diseño: se tuvo en cuenta este aspecto al momento de diseñar, sobre todo el horno de carbonización/activación. Se intentaron idear procedimientos de operación relativamente sencillos y seleccionar materiales de construcción disponibles en el mercado nacional, de manera de facilitar la construcción e instalación de los equipos, así como también poder prescindir de mano de obra altamente calificada.
- Requerimientos de flexibilidad operativa, para poder satisfacer variaciones en la cantidad de materia prima y en la naturaleza de la misma, ya que es intención de la UNCa la utilización de este equipamiento como instalación para las pruebas piloto de distintos restos de biomasa, donde se pudiesen regular las condiciones de trabajo, operando a distintas temperaturas y tiempos de residencia.

Como respuesta a los puntos anteriores, se abordó el diseño de la planta subdividiendo el proceso en cuatro etapas o zonas principales (figs. 45 y 46). Físicamente, el horno constará de una zona de recepción de materia prima, o tolva de alimentación; un

primer cuerpo, denominado “MÓDULO 1”, donde se llevará a cabo la reacción de carbonización y el calentamiento hasta los 500 °C; y un segundo cuerpo (“MÓDULO 2”), donde se elevará la temperatura hasta los 800 °C, y se agregará una fina corriente de agua para favorecer la reacción de activación, con su consecuente desprendimiento de gas de agua (también se aprovechará el agua para enfriar el producto hasta los 300 °C antes de abandonar el cuerpo del horno, de manera de evitar la ignición espontánea del material a altas temperaturas por contacto directo con el aire del exterior). La energía requerida para el proceso estará provista, en principio, por la combustión de gas licuado de petróleo (GLP), el cual se comenzará a quemar en el MÓDULO 2, sus productos de combustión pasarán al MÓDULO 1, y luego precalentarán el material de partida en la tolva. En otras palabras, se propone un intercambio térmico a contracorriente.

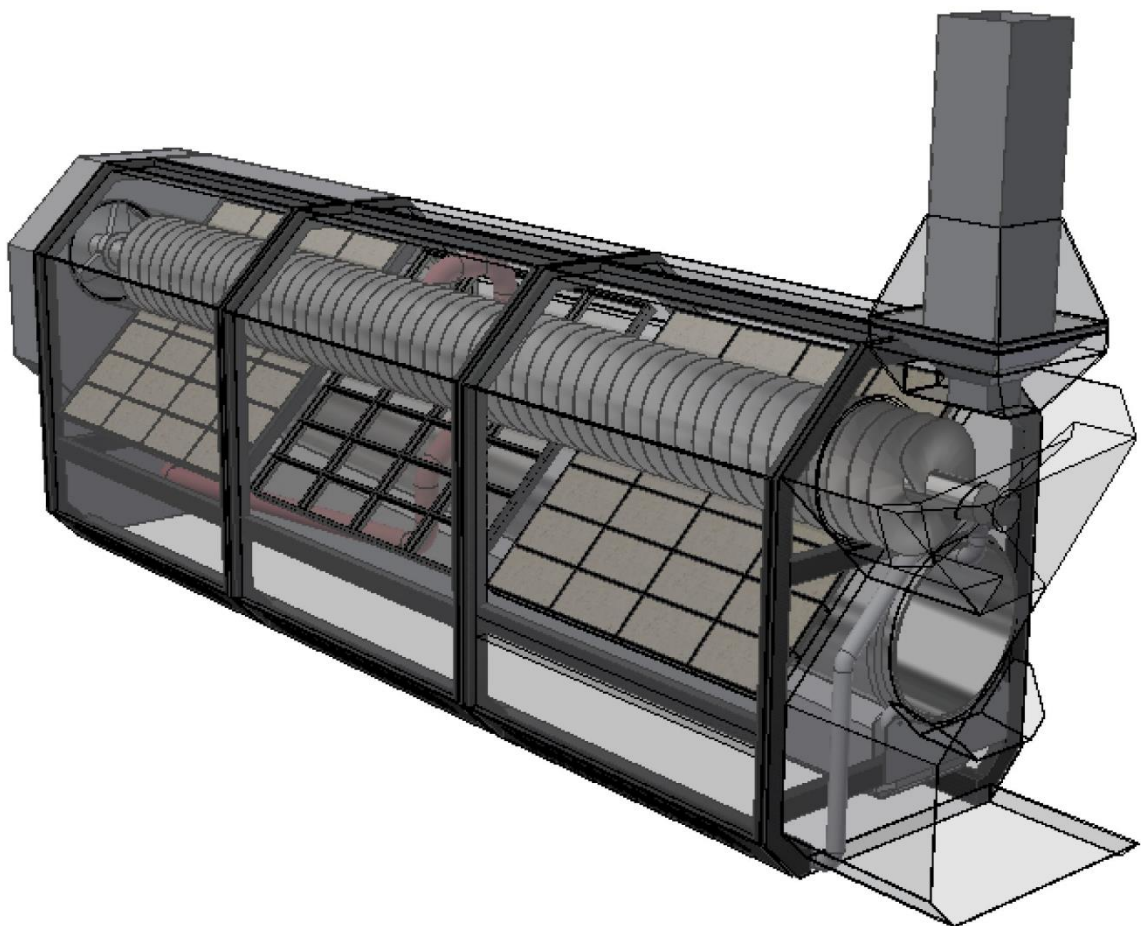


Figura 45. Vista general del horno de generación de carbón activado.

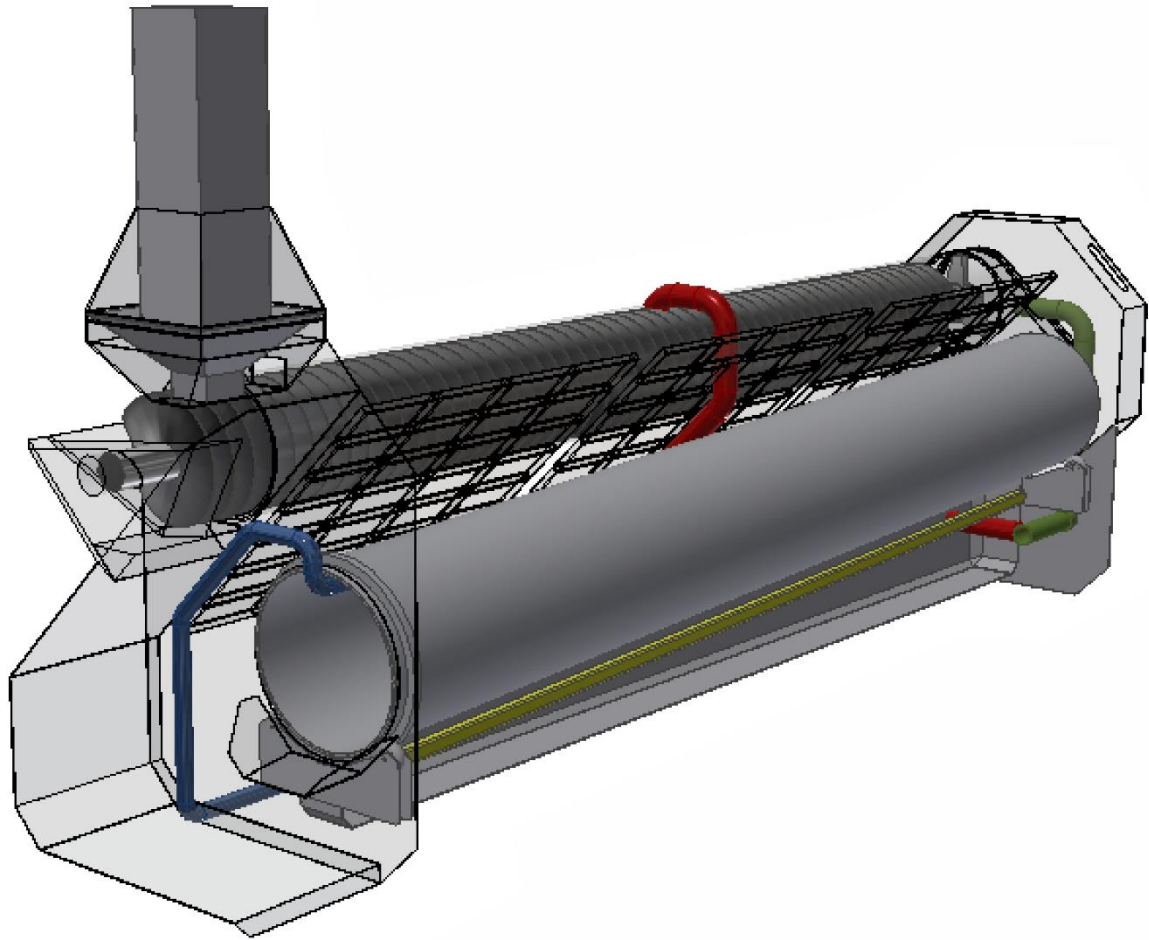


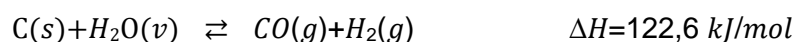
Figura 46. Vista general del horno.

A continuación, se describe con mayor detalle cada una de las zonas mencionadas anteriormente y su función dentro del esquema general planteado:

- **Zona de recepción de materia prima:** consiste en una tolva de alimentación que dosifica el material hacia el horno de carbonización tras corroborar que la humedad y el tamaño del triturado del carozo de aceituna que provee la Cooperativa, luego de separar la pulpa y el alperujo, se ajustan favorablemente a las condiciones de diseño iniciales. En esta zona también se produce una recuperación del calor remanente en los gases de combustión procedentes de la carbonización y activación, aún con capacidad de intercambiar energía, los que se direccionan hacia la tolva, de manera que atraviesen el material de abajo hacia arriba, como en un lecho de partículas de flujo en contracorriente.
- **Zona de carbonización:** corresponde al primer sector del horno, el cual está formado por un cuerpo cilíndrico de acero, con un tornillo sinfín en su interior, que va desplazando el material hacia la salida, calefaccionado externamente con los gases de combustión provenientes del segundo cuerpo del horno. La

aislación del sistema se compone de ladrillo refractario, fibra cerámica y lana de vidrio. En el interior del recinto del horno los trozos de carozos giran y se calientan homogénea y progresivamente desde los 100 °C a los que ingresan por calentamiento previo en la tolva hasta los 250 – 300 °C, momento en que comienza la reacción de carbonización, y una vez que finaliza ésta los carozos se calientan hasta los 500 °C. En el sistema se contempla un posible aprovechamiento de los gases de pirólisis como combustible, reduciendo el consumo de gas licuado de petróleo y evitando la condensación y consecuente formación de alquitranes; éstos últimos no sólo poseen alto contenido de compuestos aromáticos perjudiciales para el medio ambiente, sino que también constituyen una seria dificultad en la operatividad en los hornos, requiriendo paradas frecuentes para limpieza y mantenimiento del equipo. Es importante destacar que, de no recircular los productos de la pirólisis, no es una opción viable el venteo atmosférico directo, sino que previamente deberían ser expuestos a una combustión completa.

- **Zona de activación:** el carbón que egresa del primer módulo a 500 °C ingresa al segundo cuerpo, un cilindro rotatorio levemente inclinado, constituido de carburo de silicio para soportar las altas temperaturas (internamente 800-850 °C) que requiere el tratamiento. El sistema, al igual que en el primer módulo, se aísla mediante una cáscara construida con ladrillo refractario en la cara interior, y fibra cerámica y lana de vidrio en el exterior, todo revestido externamente por láminas de aluminio como cierre resistente. Una vez que el carbón alcanza los 800 °C, se mantiene su temperatura por un período de tiempo más o menos breve pero que si es necesario puede variarse dentro de ciertos márgenes, y luego se rocía con una fina niebla de agua, para favorecer la reacción de activación:



Al tratarse de una reacción endotérmica, es decir, que requiere energía del medio para ocurrir, no sólo se activa parcialmente el carbón, sino que además comienza a enfriarse. Se agrega una cantidad limitada de agua, para evitar la excesiva formación de gas de agua y consecuente disminución del rendimiento global del proceso, al mismo tiempo que para evitar que el producto final tenga una humedad elevada.

- **Zona de enfriamiento:** al finalizar el tratamiento, los carozos carbonizados deben refrigerarse rápidamente sin que entren en contacto con la atmósfera, para evitar, dadas las altas temperaturas de egreso, autoignición en el producto terminado y adsorción de humedad. Por ello, en la última parte del

segundo módulo se dosifica agua nuevamente, esta vez con el objetivo de enfriar el producto hasta los 250 °C, previo a la salida del equipo.

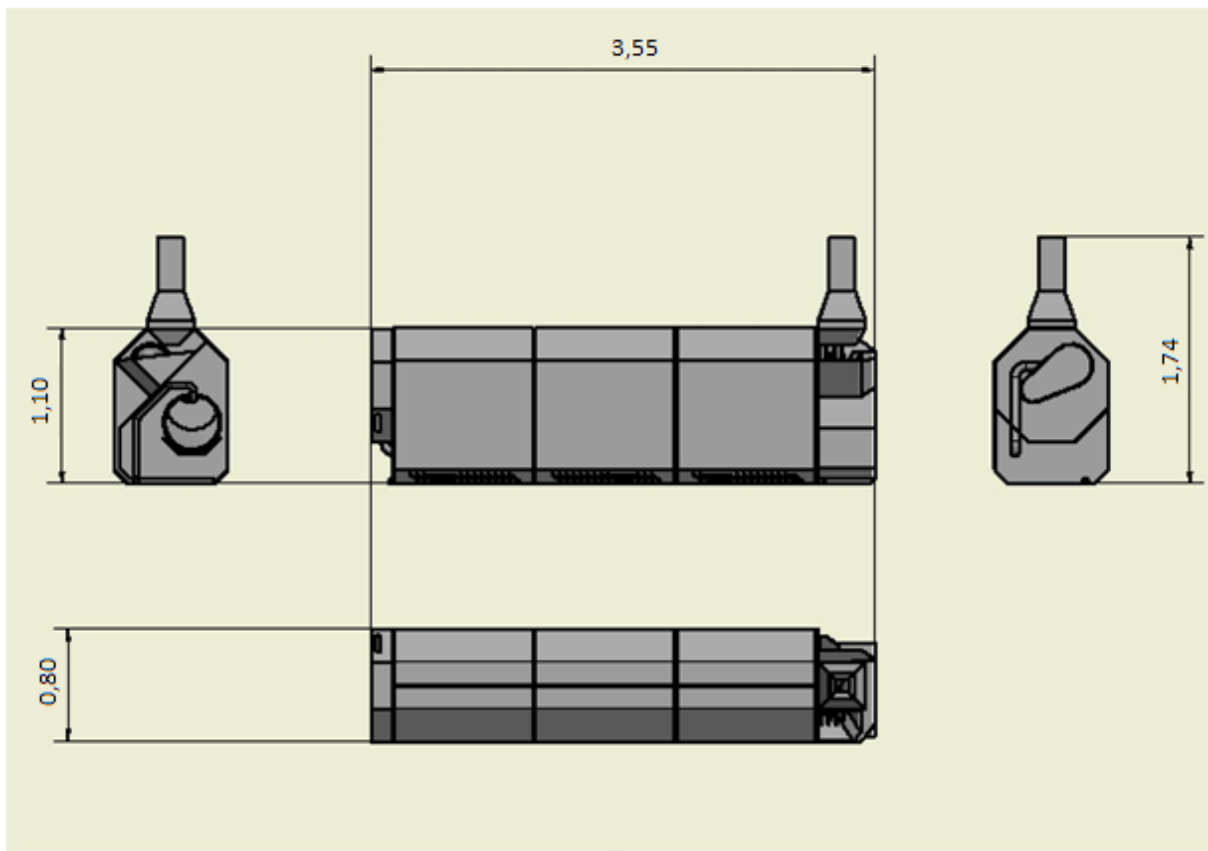


Figura 47. Dimensionamiento del horno en metros. Vistas frontal, lateral y superior.

A continuación, se describen las etapas de diseño de cada zona del horno:

6.1 Diseño de la zona de alimentación y precalentamiento

6.1.1 Diseño térmico

Para el cálculo del diseño térmico del precalentamiento de los carozos en la tolva de alimentación, se modeló la transferencia de calor utilizando el caso de un flujo a través de un lecho particulado.

Para obtener la capacidad de intercambio térmico de la tolva de alimentación, es decir, la máxima transferencia de calor posible en el interior del equipo, debe obtenerse el coeficiente de transferencia por convección (h), dado que la principal suposición del modelo es que el calor se transmite en su totalidad por este mecanismo.

El primer parámetro por calcular es la fracción de vacío de un lecho compacto (ϵ_v), definida por la fórmula (32a), o de manera equivalente por la (32b):

$$\varepsilon_v = \frac{\text{Volumen del lecho} - \text{Volumen total de las partículas}}{\text{Volumen del lecho}} \quad (32a)$$

$$\varepsilon_v = 1 - \frac{\rho_{\text{lecho}}}{\rho_{\text{carozos}}} \quad (32b)$$

donde ρ_{lecho} y ρ_{carozos} son las densidades (en kg/m^3) del lecho fijo y de las partículas. La primera difiere de la segunda en que considera los espacios vacíos producto del empaquetamiento irregular de los carozos al ser contenidos en un recinto.

Luego se definen la longitud y velocidad características del flujo a lo largo del lecho. La longitud característica, \mathcal{L} , está expresada en la fórmula (33), y depende del diámetro de partícula, d_p , y de la fracción vacía:

$$L = d_p \left(\frac{\varepsilon_v}{1 - \varepsilon_v} \right) \quad (33)$$

La velocidad característica se desprende de la ecuación de continuidad, que relaciona caudal con área y velocidad, como en (34):

$$\dot{m} = \rho A_c V \quad (34)$$

donde \dot{m} es el caudal másico (kg/s), ρ es la densidad (kg/m^3), A_c el área de la sección transversal del conducto por donde circula la materia (m^2) y V la velocidad (m/s). Dado que el flujo no atraviesa el total del área de la sección, sino solo la fracción vacía, al incluir este factor en la fórmula, despejar y reordenar, se obtiene (35):

$$\mathcal{V} = \frac{\dot{m}}{\rho \varepsilon_v A_c} \quad (35)$$

que es la velocidad característica del flujo.

El valor del coeficiente de transferencia por convección se obtiene a partir de su relación con el número adimensional de Nusselt, para cuya determinación deben previamente calcularse los valores de los números de Reynolds y Prandtl, los cuales se obtienen a partir de los parámetros del gas de combustión en las expresiones (36) y (37):

$$Re = \frac{\rho_{\text{gas}} V_{\text{caract}} L_{\text{caract}}}{\mu_{\text{gas}}} \quad (36)$$

$$Pr = \frac{c_p \mu}{k} \quad (37)$$

donde μ es la viscosidad ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), C_p el calor específico ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) y k la conductividad del gas ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Cabe aclarar que para calcular la viscosidad y la conductividad del gas de combustión, se debió determinar la propiedad correspondiente de cada uno de los gases constituyentes (CO_2 , H_2O , N_2 , O_2) a la temperatura de ingreso del gas (800 K ó $527 \text{ }^\circ\text{C}$), con las fórmulas (38) y (39), que involucran el diámetro de colisión σ , la integral de colisión (para viscosidad o conductividad, según corresponda) Ω , la molaridad M y la temperatura T . Una

vez obtenido cada uno de estos valores, se los introduce en la ecuación de Wilke, fórmula (40):

$$\mu = 2,6693 \cdot 10^{-6} \frac{(MT)^{0,5}}{\sigma^2 \cdot \Omega_\mu} \quad (38)$$

$$k = 0,08328 \frac{(T/M)^{0,5}}{\sigma^2 \cdot \Omega_k} \quad (39)$$

$$\mu_m = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \cdot \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \cdot \Phi_{ij}} \quad (40)$$

donde y es la fracción molar del gas, y el parámetro Φ se denomina parámetro de interacción, cuya definición es la fórmula (41). Los subíndices “i” y “j” identifican, por vez, a dos de las cuatro especies que intervienen en la mezcla del gas de combustión. Esto significa que “i” y “j” se van reemplazando por “1”, “2”, “3” y “4”, a medida que se avanza en el cálculo.

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \cdot \left[1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{-1/2} \cdot \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (41)$$

Una vez calculados los números de Reynolds y de Prandtl, ambos se introducen en la correlación de Nusselt (42) para un gas que fluye a través de un lecho compacto, con la limitación de que el Re debe estar comprendido entre 20 y 10000:

$$Nu = (0,5Re^{1/2} + 0,2Re^{2/3})Pr^{1/3} \quad (42)$$

Despejando el coeficiente de transferencia de calor por convección (h) de la expresión que define el número de Nusselt, se obtiene la fórmula (43):

$$h = \frac{Nu \cdot k}{L_{caract}} \quad (43)$$

donde L_{caract} es la longitud característica \mathcal{L} calculada anteriormente. Del análisis dimensional surge que las unidades que corresponden a h son $[W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}]$.

Con el valor de h es posible determinar mediante la fórmula (44) el calor Q que puede entregar el gas de combustión al material en la tolva:

$$Q = hA\Delta T \quad (44)$$

donde ΔT es la diferencia entre la temperatura de salida del gas y la temperatura de entrada, y A es el área de transferencia. El área de transferencia está dada por el producto entre el perímetro de transferencia y la altura de la tolva. A su vez, el perímetro de transferencia viene dado por la fórmula (45):

$$\mathcal{P} = aAc \quad (45)$$

donde a es el área específica (m^{-1}), obtenida de la fórmula (46):

$$a = \frac{A_p}{V_p} (1 - \varepsilon_v) \quad (46)$$

6.1.2 Dimensionamiento

La tolva debe tener, como mínimo, un volumen que soporte el caudal de alimentación de carozos y que aloje al material durante el tiempo de residencia que requiere el tratamiento de secado del mismo. Con el caudal másico de alimentación al proceso \dot{m} y la densidad del lecho ρ_L , se puede determinar el caudal volumétrico \dot{q} , a través de la fórmula (47):

$$\dot{q} = \frac{\dot{m}}{\rho_L} \quad (47)$$

donde las unidades del caudal volumétrico son (m^3/s). Al multiplicar este caudal por el tiempo de residencia del carozo para el secado, se determina el volumen necesario de la tolva.

El cálculo del tiempo de residencia debe ser al menos igual al de secado. Para la determinación del tiempo de secado se analizaron dos hipótesis, en la primera se contempla que la velocidad de evaporación está controlada por la velocidad de transferencia de calor en el seno de la partícula, mientras que en la segunda se supone que la velocidad de evaporación está controlada por la velocidad con que el vapor de agua puede migrar hacia el exterior de la partícula.

En el marco de la primera hipótesis se calculó el número de Biot, obteniéndose que la transferencia de calor correspondía a un sistema controlado tanto por la resistencia pelicular como por la conductividad de la partícula. Se calcularon los tiempos de calentamiento para las situaciones límites de calentamiento homogéneo y heterogéneo, obteniéndose en ambos casos tiempos del orden de pocos segundos, lo cual no coincide con los datos experimentales.

En el marco de la segunda hipótesis, el tiempo de secado se estimó a partir de los datos para secado de madera existentes en la bibliografía (ANANIAS, R et al, 2005) en la cual se plantea que una aproximación a la inversa de la velocidad específica de secado k : [22]

$$\frac{1}{k} = \left(e^{\left(\frac{2683}{T+273,15} \right)} \right) * \left(0,12 * e + 23,9 * v^{-0,8} * e^{\left(\frac{1-HR}{PSF-CHE} \right)} \right) \quad (48)$$

donde T es la temperatura del gas de secado ($^{\circ}C$), v la velocidad del aire (m/s), HR la humedad relativa, PSF el punto de saturación de las fibras, CHE el contenido de humedad de equilibrio y e el espesor de la madera.

Una vez obtenido el valor de la velocidad específica de secado ($kg/m^2.s$), se multiplicó este valor por la superficie de partícula para obtener su velocidad de secado:

$$V = k * A_{partícula} \quad (49)$$

Luego de este cálculo y una vez obtenida la cantidad de agua promedio en cada partícula según (50), el tiempo de secado se calculó como el cociente entre la cantidad de agua y la velocidad de secado de partícula (51):

$$m_{agua} = \overline{Vol}_{partícula} * \rho_{carozo} * \%H \quad (50)$$

$$t = \frac{m_{agua}}{V} \quad (51)$$

Puesto que el diámetro D_T es igual al diámetro del primer módulo del horno, la altura H (m) se obtuvo mediante la fórmula (52), obtenida a partir de la ecuación para calcular el volumen Vol (m^3) de un prisma de lado $L = D_T$:

$$H = \frac{Vol}{L^2} \quad (52)$$

6.2 Diseño del módulo de carbonización (módulo 1) y del módulo de activación (módulo 2)

6.2.1 Parámetros para el diseño

Cabe destacar que tanto la temperatura de la pared del Módulo 1 como el tiempo de residencia del equipo, son datos que se tomaron a partir de los valores experimentales más satisfactorios evaluados. Así, los parámetros tomados para el diseño fueron 500 °C y 15 minutos, respectivamente. Por otra parte, debido a la imposibilidad de realizar experiencias a las condiciones de activación, las condiciones del módulo 2 fueron aproximadas a las de bibliografía [19]: se seleccionó la temperatura en 850 °C y el tiempo en 60 minutos aproximadamente.

6.2.2 Dimensionamiento cuerpo de carbonización

Como se mencionó anteriormente, esta etapa constará de un horno con un transporte de tipo tornillo sinfín, a partir del cual están calculadas las demás etapas del proceso.

De esta manera, para comenzar a definir las expresiones matemáticas necesarias para el cálculo de las dimensiones de este módulo, es necesario calcular en primera instancia el área de relleno (S) del horno en m^2 , que es la sección transversal ocupada por el material en el momento de operación estacionaria, y se calcula según:

$$S = \varphi \cdot \frac{\pi D^2}{4} \quad (53)$$

donde D es el diámetro del horno en m, y φ es el coeficiente de relleno del horno, que para materiales similares al de interés adopta el valor de 0,4 para su capacidad máxima [18].

Luego de esto es necesario calcular la velocidad lineal de desplazamiento del material a través del cuerpo:

$$v = \frac{pn}{60} \quad (54)$$

En este caso v es la velocidad en m/s, p es el paso del tornillo y n son las rpm.

Por último, una vez calculado los dos valores anteriores, se puede obtener la capacidad de transporte del tornillo sin fin, y su valor es:

$$Q = S.v.\rho.i \quad (55)$$

donde Q es la capacidad de transporte en kg/s (o por hora, dependiendo de la unidad de velocidad escogida), ρ es la densidad aparente del material (seco) en kg/m³ e i es el coeficiente de disminución del flujo por la pendiente del tornillo, que para este caso en particular, al tratarse de un tornillo sinfín totalmente horizontal, toma el valor de 1 [18]. La figura 48 ilustra el extremo final del tornillo.

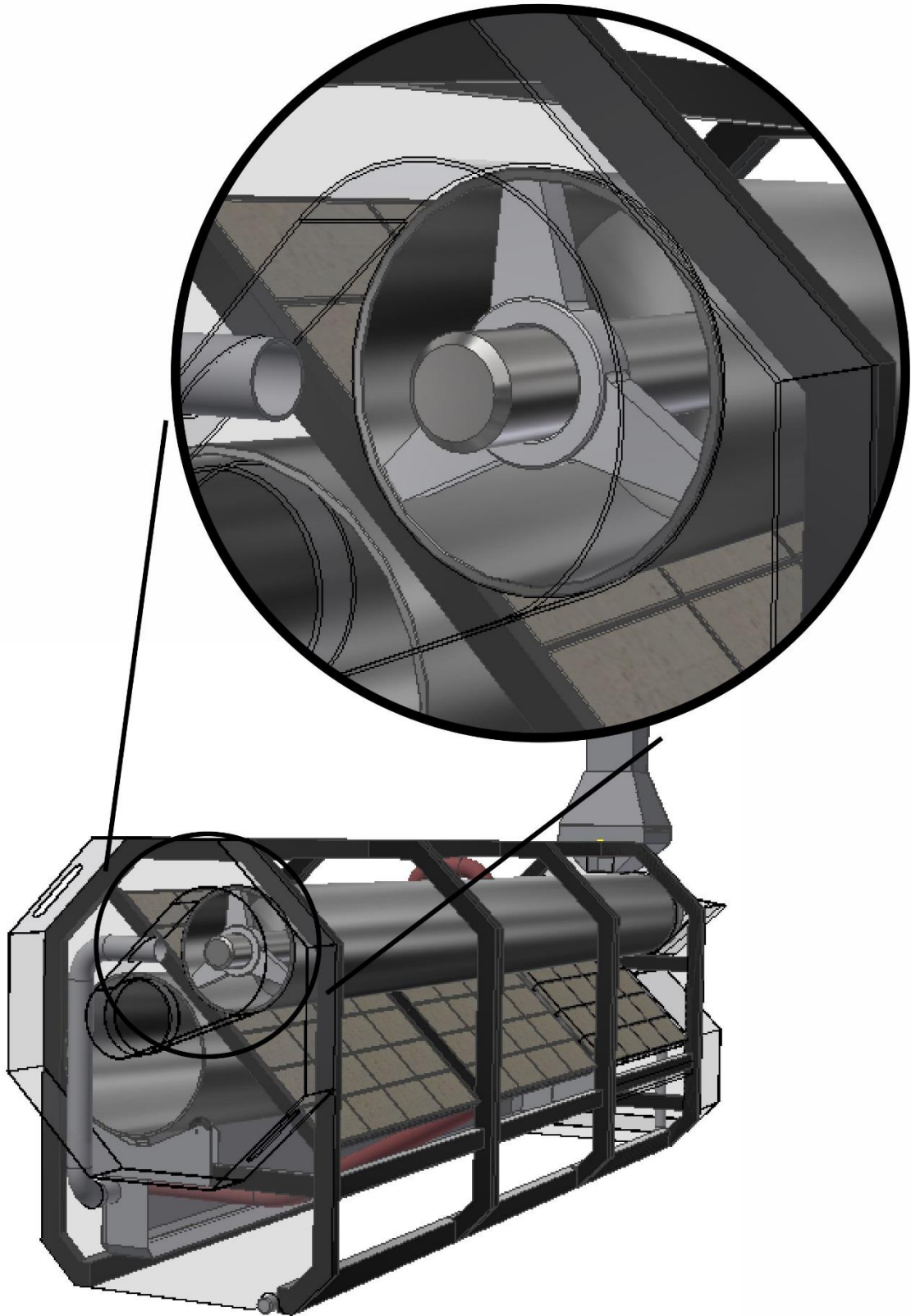


Figura 48. Ampliación del extremo del tornillo sinfín en el Módulo 1.

Tras obtener la capacidad de transporte, se procede a calcular la potencia necesaria para el accionamiento del tornillo, y se estima como la suma de la potencia necesaria para

mover el material (P_H), sumada a la potencia necesaria para hacer funcionar el tornillo vacío (P_N):

$$P = P_H + P_N \quad (56)$$

Para el cálculo de la primera potencia se utiliza la fórmula empírica (57):

$$P_H(\text{kW}) = c_0 \frac{Q \cdot L}{367} \quad (57)$$

donde c_0 es el coeficiente de resistencia del material transportado, y para materiales como el de interés toma valor de 2,5, Q es la capacidad de transporte en Tn/h y L es el largo del tornillo en m.

Para el cálculo del funcionamiento en vacío se utiliza la fórmula (58):

$$P_N(\text{kW}) = \frac{D \cdot L}{20} \quad (58)$$

donde D es el diámetro del conducto del horno en m.

6.2.3 Cálculo de calor necesario por etapas

Se procede al cálculo de la cantidad de calor necesaria por unidad de masa para el proceso según las etapas que experimenta el material dentro del horno, de acuerdo con los resultados arrojados por el DSC realizado sobre los carozos y el modelado empírico consecuente, recordando que con criterio conservativo se utiliza un calor específico más elevado que el que arroja este ensayo.

Teniendo en cuenta que la entalpía (H) es función de la temperatura, se aplica un modelo de “diferenciales” para cada etapa: se toman intervalos de 10 segundos de duración, y dada la temperatura media de cada uno de ellos se calcula la entalpía en cada momento. Debido a que es una entalpía específica, o por unidad de masa, debe multiplicarse a cada valor de H , la masa inicial de la muestra, Una vez finalizado este paso, se procede a sumar los valores de entalpía de cada instante para conocer la entalpía total de la etapa.

La tabla 10 resume los valores de energía calculados para cada etapa:

	Calor (kJ)	Calor acumulado (kJ)
Q1 entre 25 y 90	5,80	5,80
Q2 entre 90 y 232 °C	7,87	13,67
Q3 entre 232 y 250 °C	0,43	14,10
Q4 entre 250 y 350 °C	-2,60	16,70
Q5 entre 350 y 500 °C	-6,04	22,74
Q6 hasta 850 °C	2,04	24,78

Tabla 10, Resultados del cálculo de energía durante el calentamiento,

Si bien los valores positivos representan el calor entregado desde el exterior hacia los carozos, y los negativos el calor liberado por la reacción, en ambos casos los valores aportan al calentamiento del material.

6.2.4 Cálculo del perfil térmico dentro del horno

En esta etapa del cálculo se señalan los supuestos y consideraciones realizadas respecto a los modelos de intercambio de calor:

- El intercambio de calor se produce entre un cilindro exterior (horno) de temperatura constante a través de todo el proceso y el material en su interior, cuya geometría se modela como la de un cuerpo cilíndrico el cual es de largo igual al horno y su superficie en las tapas es el valor S obtenido en la ecuación (53) que se encuentra sombreado (figura 49).

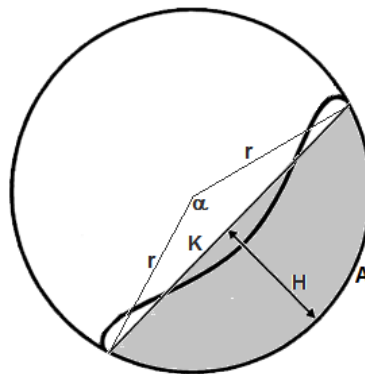


Figura 49. Distribución de los carozos (sombreado en gris) dentro del horno (sección transversal),

- La temperatura de cada etapa (coincidente con un sector o módulo del equipo) es considerada igual en toda su extensión, y equivalente al promedio de las temperaturas existentes en este sector.
- El intercambio entre las superficies es sólo por radiación debido a que las transferencias por convección dentro del horno y por conducción entre la pared del horno y el material tienen un orden mucho menor a la primera y pueden, con un criterio conservador, ser despreciadas para simplificar el cálculo.
- Tanto el calentamiento de la masa del material como el de cada partícula se consideran homogéneos debido a que el volumen de material se encuentra rotando y en mezcla permanentemente, y a que las partículas tienen una dimensión característica lo suficientemente pequeña como para considerar dicha propiedad en el calentamiento.

Una vez introducidas estas consideraciones se procede al cálculo del comportamiento de la temperatura del material dentro del cuerpo del horno a medida que

avanza el proceso según los pasos del punto anterior. De esta manera es posible modelar el avance de reacción a través del tiempo que el material transcurre en el horno.

Así, el cálculo del perfil de temperaturas se realiza de la siguiente manera:

6.2.4.1 Cálculo de valores para un diferencial de masa

Inicialmente se estableció una masa “diferencial” para el cálculo de los valores que tienen los parámetros térmicos de la carga en cualquier momento y posición dentro del horno. Debido al tiempo de residencia total, se consideró que calcular la transferencia segundo a segundo es una aproximación adecuada.

Debido a que la fórmula para el cálculo de la transferencia de calor entre cuerpos grises con superficies emisoras de fuentes radiantes primarias iguales o mayores a las receptoras, la misma puede aproximarse a:

$$Q = \frac{\sigma(T_h^4 - T_c^4)}{R_t} \quad (59)$$

$$\frac{1}{R_t} = \frac{1}{R_h} + \frac{1}{R_c} + \frac{1}{R_s} \quad (60)$$

$$R_h = \frac{1 - \varepsilon_h}{\varepsilon_h A_h} \quad (61)$$

$$R_c = \frac{1 - \varepsilon_c}{\varepsilon_c A_c} \quad (62)$$

$$R_s = \frac{1}{A_c F_{C-H}} \quad (63)$$

donde R_t es la resultante de las resistencias parciales correspondientes a las resistencias de cada superficie y a la resistencia que existe por las diferencias en el área de los cuerpos, R_h la resistencia a la transferencia de calor ejercida por la superficie del cuerpo del horno, R_c resistencia ofrecida por los carozos y R_s la resistencia existente por la interacción entre ambas superficies (incluyen al factor de forma F).

Como en este caso la superficie radiante primaria es muy grande respecto a la calefaccionada, la R_t da como resultado un valor menor a la unidad y un valor de transmisión de calor resultante entre cuerpos superior al número que daría si ambos cuerpos fueran negros; por ende se modelizó según transferencia entre cuerpos negros y se tomó la ecuación sin dividir por la resistencia.

En la fórmula es necesario incluir el factor de forma que multiplica el área que está involucrada en la transmisión de la energía, teniendo en cuenta que $F_{h \rightarrow c} A_h = F_{c \rightarrow h} A_c$ y que $F_{c \rightarrow h} = 1$, se adoptó directamente el área del material para el cálculo.

Para continuar con el proceso de modelización que contemple la posibilidad de determinar qué ocurre en cada punto del horno, incluidos los correspondientes estados transientes tanto del horno al inicio del proceso como del material en el paso a través del

mismo cuando este ya se encuentra en régimen, se desarrolló también la delimitación de una superficie unitaria o “diferencial” para la transferencia de energía. Esta superficie diferencial corresponde a la fracción de área perpendicular al eje longitudinal del horno que interviene en el intercambio de energía del material, con lo que su posición puede definirse como una función del grado de avance del material, y por lo tanto, relacionado con su velocidad y el tiempo de residencia. De la misma manera que se plantea como masa diferencial a la masa que ingresa (o avanza) por unidad de tiempo dentro del horno, puede definirse al área diferencial de análisis como la superficie de material expuesta al intercambio que ingresa (o avanza) por unidad de tiempo al horno, medida perpendicularmente al eje longitudinal de éste. Del análisis de las dos expresiones puede verse la correspondencia teórica entre la masa diferencial de análisis y el área diferencial de análisis, lo cual equivale a plantear para el cálculo el equivalente a una superficie específica de intercambio del material. De esta manera, la expresión que permite calcular el área diferencial de análisis es:

$$A_{diferencial} = \frac{\text{Área total expuesta del material circulante dentro del horno}}{t_{residencia}} \quad (64)$$

El área total puede estimarse con (65) como el perímetro del material, multiplicado por el largo del equipo en cuestión:

- $A_{total} = l * p \quad (65)$

- $D_c = \sqrt{\frac{S*4}{\pi}} \quad (66)$

- $p = D_c * \pi \quad (67)$

6.2.4.2 Temperatura en calentamiento de 90°C a 500°C

Debido al planteamiento de una etapa previa de secado, y que en esta los gases transmiten calor directamente al material, es necesario calcular la transferencia de calor en las etapas subsiguientes para poder obtener la temperatura de los gases en el secador de lecho empacado. Debido a esto el cálculo comenzará en el módulo 1, suponiendo que el material ya se encuentra seco a 90 °C proveniente de la etapa de secado.

Una vez calculada la cantidad de calor necesaria para esta etapa, es necesario tener en cuenta la velocidad a la cual el calor es transmitido para así poder estimar las temperaturas del material en cada punto del horno. De esta manera, y asumiendo que el cuerpo del horno es isotérmico (800 K) la velocidad de transferencia de calor en cada instante se calculó con la expresión (68a):

$$\dot{Q}_{entregado} = \sigma A_{c(diferencial)} (T_{módulo1}^4 - T_c^4) \quad (68a)$$

donde σ es la constante de Stefan-Boltzmann (en W/m^2K^4), A_c es el área diferencial en metros cuadrados y las temperaturas en Kelvin.

En el primer instante de este paso la transferencia de calor para el material que ingresa al horno se calculó con la diferencia de temperaturas existentes entre el material de entrada y la pared. La cantidad de calor absorbida genera un aumento diferencial de temperatura en la masa del material que puede calcularse mediante el despeje de la temperatura final en la ecuación (69).

$$\dot{Q}_{absorbido} = (T_f - T_i) \quad (69)$$

Una vez calculada la temperatura final para el primer instante, ésta se tomó como temperatura inicial del material en el segundo instante. Luego de esto, se recalculó la diferencia de temperaturas entre el material circulante y la pared del horno. Esta nueva diferencia se utilizó para el cálculo de la cantidad de calor entregada por el horno y finalmente para el cálculo del aumento de la temperatura de la etapa siguiente. Así, cada nueva temperatura es utilizada en el cálculo de la transferencia de calor en el instante siguiente, hasta alcanzar los 500 °C.

Es importante señalar en este punto que debe tenerse en cuenta para cada intervalo de tiempo (y por ende, de temperaturas) la fracción de energía liberada por la reacción. Como se explicó en la sección 4.1. “Modelación de la transferencia térmica”, a partir de los 232 °C el proceso de carbonización se hace fuertemente exotérmico. Por esta razón, el calor de la expresión (69) con la que se calcula la temperatura del material tras cada intervalo, está tomado como la suma de dos magnitudes: por un lado, el calor *entregado* al material (a través de la pared del cuerpo de carbonización, el cual a su vez recibe esa energía del gas de combustión); y por otro, el calor *liberado* por los carozos a medida que se carbonizan. La expresión para esta última variable es la (68b):

$$\dot{Q}_{liberado} = \dot{m}_{carozo} C_p(T) (T_{i+1} - T_i) \quad (68b)$$

donde $C_p(T)$ es el calor específico variable en función de la temperatura (véase sección 4,11,), T_{i+1} es la temperatura del intervalo posterior y T_i es la temperatura del intervalo tomado, Se tomó una diferencia de temperaturas entre etapa y etapa de 5 °C.

Es necesario tener en cuenta que, a través del proceso, la masa de carozos va disminuyendo como consecuencia del proceso químico que en el módulo ocurre, por lo que es necesario el agregado de un factor que ajusta el diferencial de masa a medida que avanza en el proceso, Estos factores se corresponden con las etapas antes descritas en la sección de *Cálculo del calor por etapas*, es decir que para el cálculo es necesario agregar a la fórmula 70 un factor x que indica qué fracción de la masa inicial es la que está siendo sometida a calentamiento en cada etapa:

$$Q = mx C_p(T_f - T_i) \quad (70)$$

Este ajuste se realizó para la etapa de activación, ya que en el primer módulo los calores específicos globales establecidos a partir del análisis y modelado de los datos del DSC están siempre referidos a masa inicial de hueso de aceituna.

6.2.4.3 Calentamiento hasta temperatura de activación

En esta etapa el calor se calcula de igual manera que en el anterior, teniendo en cuenta que el carbón es trasladado hacia el módulo 2, el cual se encuentra a 850 °C:

$$\dot{Q} = \sigma A_{c(diferencial)} (T_{m2}^4 - T_c^4) \quad (71)$$

De esta manera, la cantidad de calor necesaria para entregar a cada equipo (módulo 1 y 2), es la cantidad de calor consumido dentro del total de ambos cuerpos, En los dos casos, se obtiene de la sumatoria de los flujos de calor instantáneos calculados que entrega el horno a los diferenciales de masa. En otras palabras, se suman los flujos de calor para un diferencial durante todo el proceso, debido a que en cada instante, en el estado estacionario, existe un diferencial de masa en cada porción diferencial de área del horno que está recibiendo el flujo de calor calculado en cada instante. Así este valor total de calor es el que el gas de combustión debe entregar por unidad de tiempo a los cuerpos de los hornos.

$$Q_{gas \ a \ M1} = \sum_{t=1}^{20 \ min} \dot{Q}_{etapas \ 1,2,3,4 \ y \ 5} \quad (72)$$

$$Q_{gas \ a \ M2} = \sum_{t=1}^{60 \ min} \dot{Q}_{etapa \ 6} \quad (73)$$

6.2.5 Balance de masa y energía para GLP y gas de combustión

Teniendo el flujo de calor que es necesario entregar a ambos cuerpos del horno, es posible realizar un balance de masa y energía para el gas en ambas etapas. Para los cálculos, se modeló a la llama del quemador como un cuerpo caliente de 2 cm de ancho y de largo equivalente al módulo 2, ubicado 5 cm por debajo del cuerpo de la etapa de activación. Además, se considera que las pérdidas a través del aislante se producen sólo por mecanismos de convección. [23]

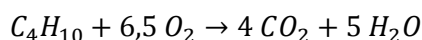
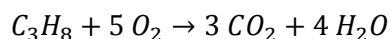
Una vez hechas estas consideraciones se procede al cálculo de la cantidad de gas necesario para ambas etapas. Se señala que, si bien se estima poder recuperar energía por combustión de los gases de pirólisis formados, en el balance se asumirá que el calentamiento se realizará enteramente por medio de la combustión de GLP.

En primer lugar, debido a que el calentamiento del material en el módulo de activación se produce en la primera porción de éste, luego del calentamiento inicial se propone que el suministro de gas al quemador pueda regularse por sectores, suponiéndose para el cálculo que el mayor consumo de gas se produce en la mitad del cuerpo de activación más cercana al módulo de carbonización. Esta propuesta se realiza con el fin de que el flujo de calor se pueda regular en amplios intervalos de temperatura por sector, por

una parte por la cantidad de gas entregado, y por otra, por el área de intercambio de calor entre el horno y el quemador y no por la masa del gas de combustión generado, debido a que en el módulo de carbonización es necesario un flujo de calor más alto, y por ende es necesario que el gas de combustión ingrese a dicho módulo a una temperatura más elevada.

Para el cálculo, se asume que la totalidad del gas a utilizar se quema en la primera sección del módulo de activación, y que con el calor transferido se alcanza la temperatura requerida, siendo luego en la práctica necesarios ajustes empíricos para compensar o no las pérdidas de calor y las diferencias de temperaturas y consumos por sector dentro del cálculo global de los consumos del equipo.

En primera instancia es necesario calcular ciertos parámetros del gas de combustión (GC) generado por la reacción de combustión del gas licuado de petróleo (GLP). De esta manera y tomando como referencia que el GLP tiene una composición de 90% en masa de propano y 10% de butano [24], se puede conocer la cantidad y composición del GC obtenido:



Así, dividiendo la masa de cada compuesto por su peso molecular y multiplicándolo por el coeficiente estequiométrico de cada producto, y luego realizando el producto con el peso molecular de los respectivos compuestos generados es posible conocer la masa de CO_2 y de H_2O luego de la combustión.

Por otra parte, es necesario calcular la cantidad de aire necesario (N_2 y O_2) para la reacción, como así también la cantidad remanente en el GC. Esto puede obtenerse a partir del oxígeno necesario para la reacción, de esta manera para una reacción de combustión con el 15% de exceso de oxígeno (requerido para una correcta combustión), la cantidad de aire teórico se calcula como el producto de la cantidad necesaria de oxígeno por el exceso sobre la fracción de oxígeno en el aire.

$$\dot{m}_{aire} = \frac{\dot{m}_{O_2} \cdot 1,15}{x_{O_2}} \quad (74)$$

De esta forma es posible obtener la cantidad de aire necesario por unidad de masa de GLP.

Una vez obtenido este valor se calcula cuánto oxígeno sin reaccionar y cuanto nitrógeno saldrán en la corriente de GC. Estos valores se calculan multiplicando la corriente de aire de entrada por la fracción en masa de nitrógeno, y en el caso del oxígeno se

multiplica además por su fracción de exceso de aire, ya que el resto se consume en la reacción de combustión:

$$\dot{m}_{N_2} = \dot{m}_{aire} \cdot x_{N_2} \quad (75)$$

$$\dot{m}_{O_2} = \dot{m}_{aire} \cdot x_{N_2} \cdot 0,15 \quad (76)$$

Una vez realizados los cálculos para cada compuesto y sumando los flujos de cada uno, es posible saber cuánto GC se produce a partir de una unidad de masa de GLP, gracias a la estequiometría de la reacción teórica.

Para conocer el flujo de GLP necesario para el calentamiento de los cuerpos en el estado estacionario se debe fijar el área de intercambio en el segundo módulo, de manera que el calor entregado por el GC permita que éste fluya hacia el módulo 1 a una temperatura lo suficientemente alta como para poder entregar el calor necesario para la carbonización. De esta manera, el calor entregado en el módulo de activación en cada instante es modelado según la ecuación de transferencia de calor entre un gas gris y un cuerpo gris: [25]

$$Q = \sigma \cdot A \cdot f_{q \rightarrow h} \cdot (\varepsilon \cdot T_g^4 - \alpha \cdot T_h^4) \quad (77)$$

donde A es el área del quemador que intercambia calor, α y ε son la absorptividad y emisividad del cuerpo del horno y del GC respectivamente, y f el factor de forma del quemador con respecto al horno, el cual se calcula como:

$$f = \text{sen}^2(\theta) \quad (78)$$

donde θ es el ángulo formado entre la recta que une el centro del horno con el quemador y la tangente al cuerpo del horno que parte desde el quemador (figura 50),

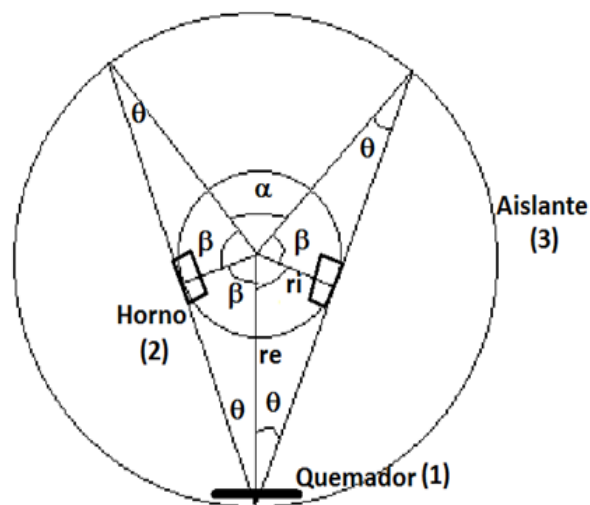


Figura 50. Esquema en corte perpendicular al eje de la distribución espacial y geometría del quemador, horno y aislante,

Así, una vez calculado la cantidad de calor transferida del GC al módulo de activación, se calcula la temperatura con la que el GC perderá calor a través del aislante (fórmula 79). De esta manera se supone que la transmisión de calor por radiación en el primer instante hace que el GC baje su temperatura para luego perder calor a través del aislante.

$$T_{GC} = T_i - \frac{Q}{\dot{m}C_p} \quad (79)$$

donde T_i es la temperatura de llama, T_{GC} es la temperatura del GC una vez realizado el intercambio por radiación, m es el caudal másico de GC y C_p es su capacidad calorífica.

Debido a que el proceso está limitado por la cantidad de calor que la masa de GC es capaz de entregar en el módulo de carbonización, ya que en el de activación la transmisión de calor se limita por el área del quemador, es necesario fijar un flujo de GLP que una vez realizada la transmisión de calor en el módulo 2, sea capaz de entregar la suficiente cantidad de calor para el proceso en el módulo 1, Así, es posible obtener el flujo de GLP necesario para el proceso, con las fórmulas 80 y 81:

$$\dot{m}_{GC} = \frac{Q_{carbonización}}{C_{pGC}\Delta T} \quad (80)$$

$$\dot{m}_{GC} = F \cdot \dot{m}_{GLP} \quad (81)$$

donde F expresa la relación estequiométrica entre los flujos de gas licuado (combustible) y gas liberado en la combustión.

6.2.6 Cálculo de pérdidas del sistema a través del aislante

Antes de determinar la cantidad de gas licuado de petróleo (GLP) requerido para el proceso, es necesario calcular la velocidad que adquirirá el flujo de GC a través al ocupar todo el volumen de la envolvente comprendida entre el horno y el aislante. Este valor se calculó mediante el cociente entre dicho volumen y el diámetro equivalente de la envolvente:

$$v = \frac{vol_{GC}}{Deq} \quad (82)$$

El diámetro equivalente se calculó como el diámetro de un cilindro que posee una sección igual a la sección de la envolvente, e igual a la diferencia entre las áreas transversales del interior de la envolvente del horno y del cilindro que contiene el material circulante.

La pérdida a través del aislante por el mecanismo de convección se calcula según la fórmula (77):

$$Q_{pérdida} = h_i A_i (T_{GC} - T_{Ai}) \quad (83)$$

donde A_i es el área interna del aislante y se calcula como el perímetro interno del aislante multiplicado por el largo del cuerpo del horno, T_{Ai} es la temperatura interna del horno y T_{GC} es la obtenida en la ecuación (79).

Debido a que la temperatura interna del aislante es desconocida, es necesario realizar un cálculo iterativo para poder encontrar el valor real de esta temperatura. Para esto es necesario introducir dos ecuaciones más que permiten la secuencia iterativa, la primera representa el flujo de calor a través del aislante:

$$Q_{aislante} = \frac{T_{Ai} - T_{Ae}}{\frac{1}{UA}} \quad (84)$$

donde T_{Ae} es la temperatura externa del aislante y U es el coeficiente de transferencia global del aislante, el cual se calcula como:

$$\frac{1}{UA} = \frac{1}{2\pi r_1 L h_i} + \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi k_A L} + \frac{\ln(r_3/r_2)}{2\pi k_B L} + \frac{1}{2\pi r_3 L h_e} \quad (85)$$

donde r_1 es el radio interno (m), r_2 el radio compartido por las dos superficies aislantes (intermedio), r_3 el radio externo, k_A la conductividad de la tejuela refractaria (W/mK), k_B la conductividad de la fibra cerámica, h_i el coeficiente de transferencia por convección externo y h_e el externo (ambos en W/m²K).

La segunda ecuación requerida representa la pérdida de calor del aislante con el exterior:

$$Q_{ext} = h_e A_e (T_{Ae} - T_{amb}) \quad (86)$$

Análoga a la del interior de aislante, h_e es el coeficiente pelicular del aire en el exterior, A_e es el área externa del aislante, T_{Ae} es la temperatura externa del aislante y T_{amb} es la temperatura del aire exterior. Se plantea que los flujos de energía $Q_{pérdida}$, $Q_{aislante}$ y Q_{ext} deben ser iguales en el estado estacionario,

Tras plantearse las fórmulas, el método de cálculo se lleva a cabo de la siguiente manera:

- En primer lugar, se supone la temperatura externa del aislante por encima de la temperatura ambiente (20 grados por encima) y se calcula un calor perdido.
- El calor calculado se introduce en la primera ecuación y se calcula una temperatura interna del aislante.
- Con la temperatura y el calor calculados, mediante la ecuación interna del aislante, se obtiene una nueva temperatura externa.
- Con la nueva temperatura externa se repite el primer paso, y así hasta la convergencia de las temperaturas interna y externa para los cuales los flujos energéticos convergen al mismo resultado.

6.2.7 Dimensionamiento del módulo de activación

El diseño del horno comienza con la estimación de sus dos longitudes características: el largo (L) y el diámetro (D), En general, para los hornos rotatorios suele definirse un cociente entero entre el largo y el diámetro, número que depende del tamaño del horno a diseñar, Para hornos pequeños, como el que se propone en este caso, es aceptable considerar un valor de $L/D=10$ [21], Se tomó este valor para el cálculo.

A continuación, es necesario definir otros dos parámetros iniciales: la inclinación y la velocidad de rotación. Existen valores predeterminados y recomendados para el correcto funcionamiento del horno:

- La pendiente con respecto a la horizontal suele rondar en el orden del 3,5 %.
- La velocidad de rotación óptima oscila entre las 1,8 y los 3,5 rpm.

Tanto el largo, el diámetro, la pendiente y la velocidad de rotación influyen en otra variable de suma importancia: el tiempo de residencia o permanencia. Éste se define como la cantidad de tiempo, en minutos, que tarda una porción del material en recorrer el largo del horno, Matemáticamente, la expresión empírica que lo determina es la fórmula (87):

$$t(\text{min}) = \frac{1,77LG\sqrt{\theta}}{vD_i n} \quad (87)$$

donde L es la longitud del horno en m, θ es el ángulo de deslizamiento del material (ángulo de talud) en grados (figura 51), v es la inclinación en grados, D_i es el diámetro interno en m, n es la velocidad en rpm, y G es un factor de forma que tiene en cuenta las estrangulaciones y dispositivos del horno.



Figura 51. Ángulo de deslizamiento, de talud o de reposo de un material,

Agrupando términos y considerando un ángulo $\theta = 40^\circ$ [26] se obtiene la fórmula (88) simplificada para el cálculo del tiempo de residencia:

$$t = \frac{23,L}{D_i n, v} \quad (88)$$

Por último, existe otro parámetro clave en el dimensionamiento del horno: la capacidad de transporte por hora (CTH), correspondiente a la producción horaria del equipo, o cantidad de materia en kilogramos que procesa el horno en una hora. La fórmula (89) define la CTH:

$$CTH = 1,48, n, D_i^3 \Phi, \rho_a, \text{tag}(\beta) \quad (89)$$

donde n y D_i fueron definidos anteriormente, Φ es el grado de llenado teórico del horno (número adimensional), ρ_a es la densidad aparente del carbón (determinada experimentalmente, véase **Caracterización del material de partida**), y $\text{tag}(\beta)$ es el movimiento del material resultante en grados, igual al cociente entre el seno del ángulo de inclinación del horno y la tangente del ángulo de deslizamiento del material (90).

$$\text{tag}(\beta) = \frac{\text{sen}(\nu)}{\text{tag}(\theta)} \quad (90)$$

El grado de llenado teórico Φ se define como el cociente entre la parte ocupada por el material en el área de la sección transversal del horno, sobre el área total de dicha sección transversal, todo ello multiplicado por 100. Por tal motivo, este valor sólo puede oscilar entre 0 y 100 %.

$$\Phi = \frac{F}{f} \cdot 100 = \frac{\text{Área segmento circular}}{\text{Área del círculo}} \cdot 100 \quad (91)$$

De forma genérica, el área de la sección transversal ocupada por el material puede asimilarse al área de un segmento circular delimitado por la cuerda K y la flecha H (figura 52), con lo cual el llenado teórico queda definido por la expresión (91):

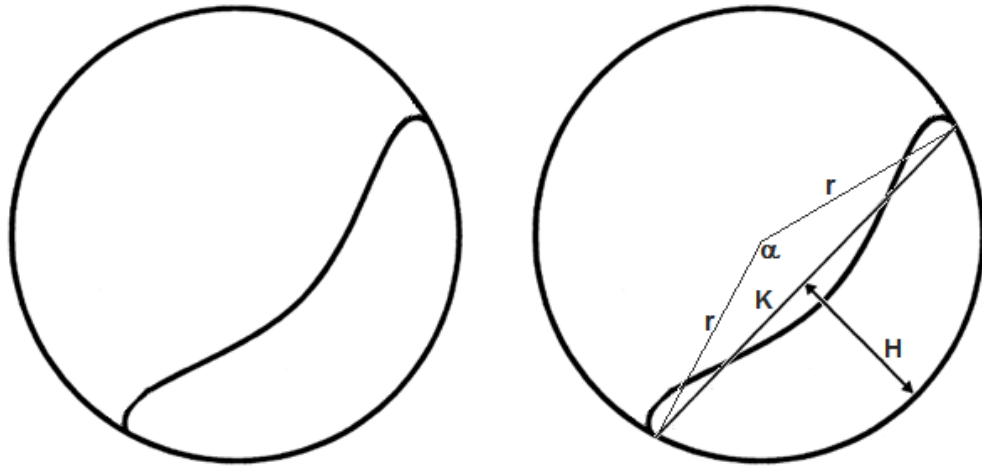


Figura 52. Área transversal ocupada y su asimilación a un segmento circular

donde α es el ángulo correspondiente al arco del perímetro del horno que cubre el material en su interior.

Para la resolución de la fórmula (91) se considera:

- *Área del segmento circular:* es el área de un círculo limitada por una cuerda y el arco correspondiente.
- *Área del sector circular:* cualquier porción de círculo comprendida entre dos trazados del radio y un arco de circunferencia, Sabiendo que el área del círculo completo es π, r^2 , es posible multiplicar dicha expresión por un factor

$\alpha/360$ (con α expresado en grados sexagesimales) para obtener una porción del círculo (92):

$$\text{Área sector circular} = \frac{\pi r^2 \alpha}{360} \quad (92)$$

- *Área del triángulo:* como se muestra en la figura 2, es la zona comprendida entre dos trazados del radio y la cuerda H, Para este caso, el área del triángulo es igual a $\frac{1}{2} r^2 \sin \alpha$.

Para encontrar el área del segmento circular, se reemplaza y opera llegando a la fórmula (93):

$$\text{Área segmento circular} = \frac{\pi r^2 \alpha}{360} - \frac{1}{2} r^2 \sin \alpha = \frac{1}{2} r^2 \left(\frac{\pi \alpha - \sin \alpha}{180} \right) \quad (93)$$

Dividiendo el área del círculo por el área del segmento circular, se obtiene el grado de llenado teórico, La fórmula para Φ finalmente queda como (94):

$$\Phi = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\pi \alpha}{180} - \text{sen}(\alpha) \right), 100 \quad (94)$$

El valor del ángulo α puede calcularse midiendo la cuerda o bien la flecha del arco, siendo una de las formas la que utiliza la siguiente fórmula (95):

$$\alpha = 2 \arccos \left(1 - \frac{H}{r} \right) \quad (95)$$

donde H es la flecha del arco y r es el radio de la circunferencia del horno, Puede obtenerse un valor aproximado de la flecha restando al radio del horno el radio de entrada, como se muestra en la figura 53.

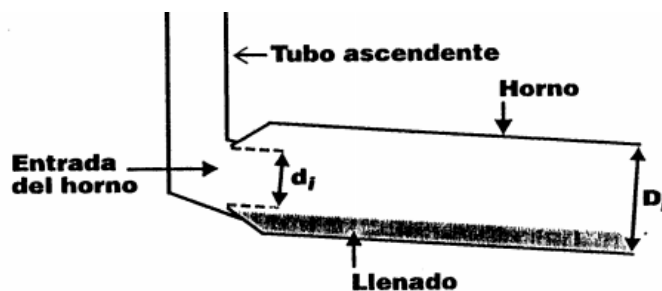


Figura 53. Diámetro del horno vs diámetro de la entrada del horno.

En la figura 54 se pueden observar los rodamientos del módulo 2, ubicados cerca de la zona de salida del producto final.

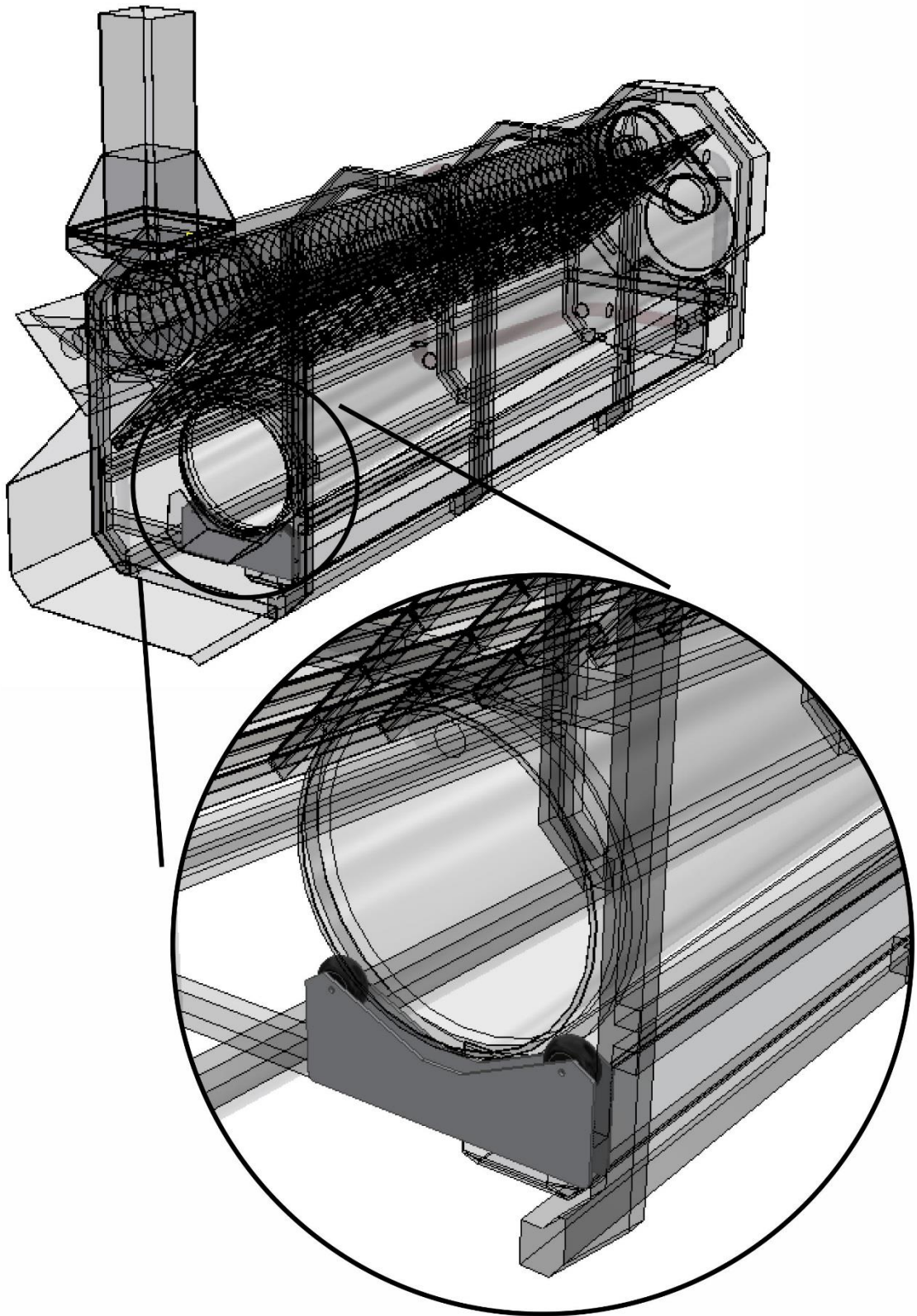
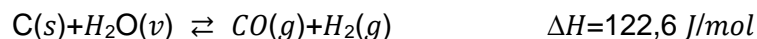


Figura 54. Rodamientos y horquilla del módulo 2.

6.2.8 Diseño térmico de la zona de activación

Una vez que el carbón alcanzó los 850 °C, y luego de haber permanecido un tiempo suficiente en el horno a esta temperatura, el carbón comienza a experimentar la reacción de activación térmica, propiciada por el agregado de agua que reacciona al entrar en contacto con el carbón a alta temperatura. Como se mencionó en el inciso 3) del comienzo de este capítulo, la reacción principal de la activación es:



La reacción se verifica de manera apreciable a partir de los 600 °C, Dado que se conoce el flujo másico de carbón que circula por el módulo 2, es factible determinar qué cantidad de energía debe liberar esa masa de partículas para enfriarse desde los 850 hasta los 600 °C, a través de la fórmula (96):

$$\dot{Q}_{\text{liberado}} = \dot{m}_{\text{carbón}} C_{p\text{carbón}} (600 - 850) \quad (96)$$

El signo de esta magnitud es negativo: esto tiene sentido físicamente, dado que el carbón se enfría, y por ende libera calor al medio,

El enfriamiento se da por el agregado de agua, Para conocer el caudal necesario que intercambie calor con el carbón, se supone que el agua alcanza los 600 °C y absorbe la energía liberada por las partículas de carbón ($Q_{\text{absorbido}} = -Q_{\text{liberado}}$), La fórmula (97) es una forma de la (96), aplicada a las propiedades del agua, tanto líquida como en estado de vapor:

$$\dot{m}_{\text{agua}} = \frac{\dot{Q}_{\text{absorbido}}}{C_{p(l)}(100-25) + \Delta H_{\text{vap}} + C_{p(v)}(600-100)} \quad (97)$$

Este flujo másico de agua puede convertirse en flujo molar, dividiéndolo por el peso molar del H₂O, Esta cantidad es importante para determinar qué porcentaje de la masa de carbón reaccionará con el vapor para dar monóxido de carbono e hidrógeno. La relación estequiométrica es de 1 mol de carbón que reacciona con 1 mol de agua, por lo que el flujo molar de agua es igual al flujo molar de carbón que reacciona. Conociendo éste, y la entalpía de reacción (J/mol o kJ/kg), se obtiene el calor liberado por la reacción, expresado en la fórmula (98):

$$\dot{Q}_{\text{rxn}} = \dot{n} \Delta H_{\text{rxn}} \quad (98)$$

donde \dot{n} es el flujo molar (mol/s) de carbón. Este calor, al introducirlo en la fórmula (96), es útil para conocer la temperatura de la masa de carbón tras la reacción:

$$T_{\text{final}} = 600 - \frac{\dot{Q}_{\text{rxn}}}{(\dot{m}_{\text{carbón}} - \dot{m}_{\text{reacción}}) C_{p\text{carbón}}} \quad (99)$$

De esta forma, se logra disminuir la temperatura del carbón por debajo de los 600 °C, Se supone que la fracción de carbón transformada por la reacción es insignificante por

debajo de esta temperatura, y se verificó por medio del cálculo estequiométrico aplicado a la reacción. Como el carbón debe emerger de este segundo módulo del horno a una temperatura menor a 400 °C, para evitar cualquier tipo de reacción indeseada en contacto con el aire, se selecciona una temperatura de salida de 350 °C; a partir de la cual el carbón se enfría gracias al aire atmosférico. Para llegar a esta temperatura, se dosifica nuevamente un flujo de agua, determinado a partir de un nuevo calor liberado por el carbón para enfriarse al mismo tiempo que evapora el agua, Las fórmulas (100) y (101) son variantes de la (96) y la (97):

$$\dot{Q}_{liberado} = (\dot{m}_{carbón} - \dot{m}_{reacción})C_{p_{carbón}}(400^{\circ}C - T_{final}) \quad (100)$$

donde T_{final} es la obtenida en (99),

$$\dot{m}_{agua} = \frac{\dot{Q}_{absorbido}}{C_{p(l)}(100-25) + \Delta H_{vap} + C_{p(v)}(400-100)} \quad (101)$$

7 DIMENSIONAMIENTO Y DISEÑO

Como se mencionó anteriormente, el horno cuenta con tres componentes bien diferenciados:

1. Tolva de alimentación, donde además se seca parcialmente el material hasta una temperatura cercana a los 90 °C.
2. MÓDULO 1, constituido por un cuerpo cilíndrico con tornillo sinfín en su interior, calefaccionado por fuera con gases provenientes de la zona de combustión, El material se carboniza totalmente en este sector, saliendo a una temperatura de 500 °C aproximadamente.
3. MÓDULO 2, el cual consiste en un cilindro de carburo de silicio, levemente inclinado y rotatorio, donde el carbón proveniente de la etapa anterior se lleva hasta 850 °C aproximadamente y se activa con una corriente de agua.

Cabe aclarar que el flujo de materia avanza en el sentido tolva → módulo 1 → módulo 2, mientras que el flujo de energía circula en sentido contrario: el gas de combustión del gas licuado calienta el módulo 2, cede energía, pasa al módulo 1, vuelve a intercambiar calor y finalmente la energía remanente se utiliza para precalentar el material en la tolva.

A continuación, se exponen los resultados obtenidos tras los cálculos efectuados para el diseño del equipo y cada una de sus zonas.

7.1 Tolva de alimentación

7.1.1 Diseño térmico

Dado que se modela la tolva como un lecho granular móvil, es necesario calcular ciertos parámetros, siendo el primero la fracción de vacío de la tolva. Con el dato de las densidades del lecho (aparente) y de las partículas (real), y utilizando la fórmula (32b) se obtuvo este valor:

$$\varepsilon_v = 1 - \frac{\rho_{lecho}}{\rho_{carozos}} = 1 - \frac{626,76 \frac{kg}{m^3}}{1257,54 \frac{kg}{m^3}} = 0,50 \quad (32b)$$

La longitud y velocidad características se obtienen a partir de (33) y (35), mientras que el caudal másico \dot{m} de gas de calentamiento, cuyo valor se puede calcular con (34), proviene del análisis del calor necesario para todo el sistema, donde se determinó la cantidad de gas obtenido en la combustión del GLP (más adelante se retoma el cálculo de esta variable).

$$\mathcal{L} = d_p \left(\frac{\varepsilon_v}{1 - \varepsilon_v} \right) = 0,0036 \text{ m} \left(\frac{0,5}{1 - 0,5} \right) = 0,0036 \text{ m} \quad (33)$$

$$\dot{m} = 0,01 \text{ kg/s} \quad (34)$$

$$\mathcal{V} = \frac{\dot{m}}{\rho \varepsilon_v A_c} = \frac{0,01 \text{ kg/s}}{0,4512 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} * 0,5 * 0,0314 \text{ m}^2} = 1,42 \text{ m/s} \quad (32)$$

$$A_c = \pi \frac{D^2}{4} = \pi \frac{(0,2 \text{ m})^2}{4} = 0,0314 \text{ m}^2 \quad (102)$$

Dos características importantes del fluido gaseoso son reflejadas a través de los números de Reynolds (Re) y Prandtl (Pr). Éstos se obtuvieron con las fórmulas (36) y (37):

$$Re = \frac{\rho_{gas} V_{caract} L_{caract}}{\mu_{gas}} = \frac{0,4512 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} * 1,42 \frac{\text{m}}{\text{s}} * 0,0036 \text{ m}}{3,44 * 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}} = 675,51 \quad (36)$$

$$Pr = \frac{c_p \mu}{k} = \frac{38631,7 \frac{\text{J}}{\text{kgK}} * 3,44 * 10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{s}}{0,039 \frac{\text{W}}{\text{mK}}} = 3,42 \quad (37)$$

Como la viscosidad incluida en los dos cálculos es la viscosidad del gas de combustión que calienta el material en la tolva corresponde a una mezcla de gases: nitrógeno, oxígeno, agua y dióxido de carbono, se utilizó la ecuación de Wilke (40), y los parámetros de interacción (Φ) se obtuvieron con la (41) y la viscosidad de cada uno de los gases puros se obtuvo a partir de (38).

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \Phi_{ij}} \quad (40)$$

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left[1 + \frac{M_i}{M_j} \right]^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (41)$$

$$\mu = 2,6693, 10^{-6} \frac{(MT)^{0,5}}{\sigma^2, \Omega_\mu} \quad (38)$$

El parámetro Ω_μ (integral de colisión) se obtiene de la tabla 11. Para encontrar el valor de integral de colisión correspondiente, se calculó primero la temperatura adimensional, T^* , a través de (103):

$$T^* = \frac{T}{\varepsilon/\kappa} \quad (103)$$

donde T es la temperatura del gas (800 K para este caso), ε es la energía característica (J) y κ es la constante de Boltzmann (J/K).

Integral de colisión	
T*	Ω
0,25	3,0353
0,3	2,8458
0,35	2,6791
0,4	2,5316
0,45	2,4003
0,5	2,2831
0,55	2,1781
0,6	2,0839

0,65	1,9991
0,7	1,9226
0,75	1,8535
0,8	1,7909
0,85	1,7341
0,9	1,6825
0,95	1,6354
...	...
100	0,5855
150	0,5512

Tabla 11, Integral de colisión vs, T adimensional,

En la tabla 12 se reúnen los parámetros de Lennard-Jones para cada gas, mientras que la tabla 13 se utilizó para calcular los parámetros de interacción de la ecuación de Wilke,

Parámetros de Lennard Jones		
	σ (A)	ϵ/κ
N₂	3,798	71,4
O₂	3,467	106,7
H₂O	2,649	356
CO₂	3,941	195,2

Tabla 12, Parámetros de Lennard-Jones,

Parámetros ecuación de Wilke			
i	J	M _i /M _j	M _j /M _i
N₂	N ₂	1,000	1,000
	O ₂	0,875	1,143
	H ₂ O	1,556	0,643
	CO ₂	0,636	1,571
O₂	N ₂	1,143	0,875
	O ₂	1,000	1,000
	H ₂ O	1,778	0,563
	CO ₂	0,727	1,375
H₂O	N ₂	0,643	1,556
	O ₂	0,563	1,778
	H ₂ O	1,000	1,000
	CO ₂	0,409	2,444
CO₂	N ₂	1,571	0,636
	O ₂	1,375	0,727
	H ₂ O	2,444	0,409
	CO ₂	1,000	1,000

Tabla 13, Parámetros para ecuación de Wilke,

En la tabla 14 se muestran los valores de viscosidad de los gases puros, y la viscosidad de la mezcla de gases a 800 K.

T gas	μ_{N_2}	μ_{O_2}	μ_{H_2O}	μ_{CO_2}	Viscosidad Mezcla (Pa,s)
800	3,36E-06	4,08E-06	4,01E-06	3,33E-06	3,44E-06

Tabla 14, Resumen: viscosidades,

Se procedió de manera análoga para el cálculo de la conductividad de las especies puras y de la mezcla.

Prosiguiendo con el cálculo, la expresión (42) da como resultado el número de Nusselt, valor adimensional necesario para conocer el coeficiente de transferencia de calor por convección, Introduciendo los resultados de (36) y (37) en (42), se obtiene el Nu:

$$Nu = \left(0,5Re^{\frac{1}{2}} + 0,2Re^{\frac{2}{3}}\right) Pr^{\frac{1}{3}} = 42,78 \quad (42)$$

Luego, se utilizó (43) para obtener el coeficiente pelicular "h":

$$h = \frac{Nu, k}{L_{character}} = \frac{38,82 * 0,039 \frac{W}{mK}}{0,0046 m} = 457,28 \frac{W}{m^2K} \quad (43)$$

7.1.2 Dimensionamiento

Partiendo del caudal volumétrico de carozo, obtenido con (47), se obtuvo el volumen mínimo necesario de la tolva, al multiplicar el mencionado caudal por el tiempo de residencia en (105).

$$\dot{q} = \frac{\dot{m}}{\rho_L} = \frac{0,029 \frac{kg}{s}}{626,76 \frac{kg}{m^3}} = 4,6x10^{-5} m^3/s \quad (47)$$

Cabe aclarar que el valor de \dot{m} es obtenido mediante la capacidad de transporte del módulo de carbonización (55) dividido entre la fracción del material seco, debido a que antes del ingreso a la tolva el material se encuentra húmedo:

$$\dot{m} = \frac{Q}{x} = \frac{0,0265 \frac{kg}{s}}{0,906} = 0,029 \frac{kg}{s} \quad (104)$$

El tiempo de secado, que es igual al de residencia, se calcula mediante la ecuación (48):

$$\frac{1}{k} = \left(e^{\left(\frac{2683}{T+273,15} \right)} \right) * \left(0,12 * e + 23,9 * v^{-0,8} * e^{\left(\frac{1-HR}{PSF-CHE} \right)} \right) \quad (48)$$

Este valor se obtuvo para las temperaturas del GC comprendidas entre la temperatura de salida del módulo de carbonización y la temperatura final del gas. Una vez calculados estos valores, se multiplicó a cada uno por el área promedio de partículas obteniendo las velocidades de secado de partícula:

$$V = k, A_{particula} = k, 7,16x10^{-5} m^2 \quad (49)$$

T ambiente	k (kg/m ² .s)	velocidad específica de secado (kg/m ² .s)	velocidad de pérdida de agua de la partícula (kg/s)
160	0.00002	2.09888E-05	1.50395E-09
170	0.00003	2.41375E-05	1.72956E-09
180	0.00003	2.75878E-05	1.97679E-09
190	0.00003	3.13499E-05	2.24636E-09
200	0.00004	3.5433E-05	2.53894E-09
210	0.00004	3.98455E-05	2.85511E-09
220	0.00005	4.45946E-05	3.19541E-09
230	0.00005	4.9687E-05	3.5603E-09
240	0.00006	5.5128E-05	3.95018E-09
250	0.00006	6.09224E-05	4.36537E-09
260	0.00007	6.70739E-05	4.80615E-09
270	0.00008	7.35853E-05	5.27273E-09
280	0.00009	8.04589E-05	5.76525E-09
290	0.00009	8.7696E-05	6.28382E-09
300	0.00010	9.52973E-05	6.82849E-09
310	0.00011	0.000103263	7.39923E-09
320	0.00012	0.000111591	7.99602E-09
330	0.00013	0.000120282	8.61873E-09
340	0.00014	0.000129332	9.26725E-09
350	0.00015	0.00013874	9.94139E-09
360	0.00016	0.000148503	1.06409E-08
370	0.00017	0.000158617	1.13657E-08
380	0.00018	0.000169079	1.21153E-08
390	0.00019	0.000179883	1.28895E-08
400	0.00020	0.000191026	1.36879E-08
410	0.00021	0.000202503	1.45103E-08
420	0.00023	0.000214308	1.53562E-08
430	0.00024	0.000226436	1.62252E-08
440	0.00025	0.000238881	1.7117E-08
450	0.00027	0.000251638	1.8031E-08
460	0.00028	0.0002647	1.8967E-08
470	0.00029	0.000278061	1.99244E-08
480	0.00031	0.000291715	2.09027E-08
490	0.00032	0.000305655	2.19016E-08
500	0.00034	0.000319875	2.29205E-08
510	0.00035	0.000334368	2.3959E-08
520	0.00037	0.000349127	2.50165E-08
530	0.00039	0.000364145	2.60927E-08
540	0.00040	0.000379417	2.71869E-08
550	0.00042	0.000394934	2.82988E-08

Tabla 15. Velocidad de secado.

Una vez calculada la velocidad promedio de secado de partícula se calculó la cantidad de agua promedio por partícula y luego el tiempo de secado:

$$m_{agua} = \overline{Vol}_{particula} \cdot \rho_{carozo} \cdot \%H = 3,39 \times 10^{-8} \cdot 1257,5 \frac{kg}{m^3} \cdot 0,12 = 4,27 \times 10^{-5} kg_{agua} \quad (50)$$

$$t = \frac{m_{agua}}{\bar{v}} = \frac{4,27 \times 10^{-5} kg_{agua}}{1,19 \times 10^{-8} \frac{kg_{agua}}{s}} = 430 s \quad (51)$$

$$Vol = \dot{q} * t_{res} = 0,0046 \frac{m^3}{s} * 430 s = 0,02 m^3 \quad (105)$$

Modelando la tolva con geometría cilíndrica, se calculó la altura mínima de la misma con (52):

$$H = \frac{Vol}{L^2} = \frac{0,02 m^3}{(0,2m)^2} = 0,50 m \quad (52)$$

Con la fórmula (44) se averiguó cuánto es el calor máximo que se puede entregar a los carozos contenidos en la tolva. Este valor está sujeto a la disponibilidad de combustible. Para el caso del presente diseño, esta energía está limitada por el flujo circulante de gas de combustión:

$$Q = hA\Delta T = 414,15 \frac{W}{m^2K} * 21,23m^2 * (800 - 363)K = 4242623 W \quad (44)$$

donde 363 K es la temperatura de salida de los carozos de la tolva de secado.

Los dos parámetros útiles para calcular el área de transferencia son el área específica y el perímetro de transferencia. Los mismos se obtuvieron con las fórmulas (46) y (45) respectivamente:

$$a = \frac{A_p}{V_p} (1 - \varepsilon_v) = \frac{7,16 \times 10^{-5} m^2}{3,39 \times 10^{-8} m^3} (1 - 0,5) = 1052,7 m^{-1} \quad (46)$$

$$\mathcal{P} = aAc = 1052,7 m^{-1} * 0,0314 m^2 = 33,1 m \quad (45)$$

donde A se calcula como:

$$A = \alpha * Vol = 1052,7 m^{-1} * 0,02m^3 = 21,23 m^2 \quad (106)$$

De esta manera es posible observar que, de acuerdo al área disponible para el intercambio, y comparando con la cantidad de energía que es necesario entregar para el proceso, el equipo se encuentra sobredimensionado. Como antes se mencionó, la cantidad de calor quedará sujeta a la masa de GC circulante y al tiempo de residencia de los carozos dentro del equipo.

7.2 Módulo de carbonización

7.2.1 Dimensionamiento del cuerpo de carbonización

Para el cálculo de las dimensiones del “módulo 1” o de activación, se modeló un tornillo sin fin horizontal, por el cual los trozos de carozos se conducen para su calentamiento.

De acuerdo a las condiciones de diseño este módulo se estableció con una dimensión de diámetro de de 0,3 m, por lo cual se tomó este valor predeterminado para los restantes cálculos.

Mediante la ecuación (53) se calculó el área transversal ocupada por el material:

$$S = \varphi, \frac{\pi D^2}{4} = 0,4 * \frac{\pi * 0,3m^2}{4} = 0,014 m^2 \quad (53)$$

Además, fijando el valor en 4 rpm y el paso en 0,05 metros, mediante la ecuación (54) se calculó la velocidad lineal del material:

$$v = \frac{pn}{60} = \frac{0,05m*4}{60s} = 0,0033 m/s \quad (54)$$

Una vez obtenidos estos valores, se calculó la capacidad de transporte por unidad de tiempo del tornillo (55):

$$Q = S, v, \rho, i = 0,014 m^2 * 0,0033 \frac{m}{s} * 561,46 \frac{kg}{m^3} * 1 = 0,0265 \frac{kg}{s} \quad (55)$$

Luego de obtenidos estos valores sumando lo calculado en las ecuaciones (57) y (58) se obtuvo la potencia necesaria para mover el equipo:

$$P_H(kW) = c_0 \frac{Q, L}{367} = 4 * \frac{0,0957n * 4m}{367} = 0,003 kW \quad (57)$$

$$P_N(kW) = \frac{D, L}{20} = \frac{0,3m, 3m}{20} = 0,045 kW \quad (58)$$

La potencia total finalmente se calcula según (56):

$$P = P_H + P_N = 0,003 kW + 0,045 kW = 0,048 kW \quad (56)$$

7.2.2 Cálculo de perfil térmico

Para la transferencia de calor del horno hacia el material en cada instante, primero se calculó del área que ocupa la masa que ingresa al cuerpo de carbonización en cada segundo, Así, introduciendo la ecuación (66) en la (67):

$$p = \sqrt{\frac{S*4}{\pi}} * \pi = \sqrt{\frac{0,014 m^2 * 4}{\pi}} * \pi = 0,42 m \quad (66 \text{ y } 67)$$

Luego, reemplazando la ecuación (65) en la (64):

$$A_{diferencial} = \frac{l * p}{t_{residencia}} = \frac{3m * 0,42m}{900s} = 0,0014 m^2 \quad (65 \text{ y } 64)$$

De esta forma se obtuvo el área diferencial que recibe calor en cada instante, La fracción másica correspondiente a esta área es el resultado de la expresión (55).

Para cada intervalo de tiempo, este “diferencial de masa” se va calentando con la energía que recibe de las paredes del cuerpo de carbonización, indicado con la fórmula (68a). Sin embargo, luego de una cierta temperatura, como se explicó anteriormente, el material comienza a liberar energía, lo cual favorece el proceso de carbonización y el ahorro de combustible para el proceso, e incrementa aún más la temperatura. Con la fórmula (68b) se calcula el calor liberado.

La tabla 16 muestra, en parte, los valores de energía en cada intervalo. El signo negativo indica una parte de energía tomada por el material, mientras que el signo positivo expresa energía liberada.

T (°C)	Cp (kJ/(kg,K))	Q (kJ)
30	-1,705	-0,244
35	-1,731	-0,248
40	-1,788	-0,256
45	-1,903	-0,272
50	-2,109	-0,302
55	-2,436	-0,349
60	-2,894	-0,414
65	-3,452	-0,494
...
260	-0,311	-0,044
265	-0,041	-0,005
270	0,256	0,036
275	0,568	0,081
280	0,876	0,125
...
390	1,407	0,202
395	1,399	0,200
400	1,432	0,205
...
500	1,432	0,205

Tabla 16. Flujo de calor de acuerdo a la temperatura (módulo 1),

Cada uno de los calores específicos fue calculado partiendo de las ecuaciones correspondientes de la sección 4.11.

En la tabla 17 se muestra la variación de temperatura del material para cada intervalo. Debe tenerse en cuenta que en la columna “Q liberado” sólo se contabilizaron los valores de energía mayores a 0 de la tabla 16. La temperatura inicial del intervalo i+1 es igual a la final del intervalo i, y se obtiene despejando la Tf de la fórmula (69):

$$Tf = Ti + \frac{Q_{entregado} + Q_{liberado}}{mCp(T)} \quad (69)$$

Tiempo (s)	Área de transferencia (m ²)	Diferencial de masa (kg)	Temperatura Dm (inicial) (K)	Temperatura Núcleo (K)	Q entregado (N->C) (W)	Q liberado (W)	Temperatura Dm (final) (K)	Q acumulado (kJ)
1	0,0014	0,0265	360	800	31,29	0,00	360,22	0,031
2			360,22		31,29	0,00	360,45	0,063
3			360,45		31,28	0,00	360,67	0,094
4			360,67		31,28	0,00	360,90	0,125
5			360,90		31,28	0,00	361,12	0,156
6			361,12		31,27	0,00	361,35	0,188
7			361,35		31,27	0,00	361,57	0,219
8			361,57		31,27	0,00	361,80	0,250
9			361,80		31,26	0,00	362,02	0,282
10			362,02		31,26	0,00	362,25	0,313
11			362,25		31,26	0,00	362,47	0,344
12			362,47		31,25	0,00	362,70	0,375
...		
370			767,18		5,03	205,21	772,18	18,306
371			772,18		4,31	205,21	777,16	18,516
372			777,16		3,57	205,21	782,12	18,724
373			782,12		2,82	205,21	787,06	18,932
374			787,06		2,06	205,21	791,98	19,140
375			791,98		1,29	205,21	796,89	19,346

Tabla 17. Evolución de la temperatura para un diferencial de masa que atraviesa el MÓDULO 1,

Continuando con el desarrollo planteado anteriormente, la tabla 18 muestra, de manera análoga a la 17, el cálculo de las temperaturas y el calor acumulado para el módulo de activación, o Módulo 2. Para cada uno de estos intervalos se utilizó la fórmula (64).

Tiempo (s)	Área de transferencia (m ²)	Diferencial de masa (kg)	Temperatura Dm (inicial) (K)	Temperatura Núcleo (K)	Q (N->C) (W)	Temperatura Dm (final) (K)	Q acumulado (kJ)
1	0,0009	0,007	796,89	1123	61,74	807,46	0,06
2			807,46	1123	60,60	817,84	0,12
3			817,84	1123	59,44	828,02	0,18
4			828,02	1123	58,26	837,99	0,24
5			837,99	1123	57,06	847,76	0,30
6			847,76	1123	55,85	857,33	0,35
7			857,33	1123	54,61	866,68	0,41
8			866,68	1123	53,37	875,82	0,46
9			875,82	1123	52,11	884,74	0,51
10			884,74	1123	50,85	893,45	0,56
...		
197			1122,98	1123	0,01	1122,98	1,90
198			1122,98	1123	0,01	1122,98	1,90
199			1122,98	1123	0,01	1122,98	1,90

200			1122,98	1123	0,01	1122,98	1,90
201			1122,98	1123	0,01	1122,98	1,90
...		

Tabla 18. Evolución de la temperatura para un diferencial de masa que atraviesa el MÓDULO 2,

En este caso el valor de calor específico del carbón fue estimado a partir de datos de la bibliografía, adoptándose el valor de 0,84 kJ/kg °C.

También en este caso el área de intercambio diferencial del carbón se calculó dividiendo el área total obtenida mediante la ecuación (107), por el tiempo de residencia del módulo 2:

$$A_{total} = (k + h) * l \quad (107)$$

$$A_{diferencial} = \frac{A_{total}}{t_{M2}} \quad (108)$$

De esta manera, una vez calculado los perfiles térmicos, se estimaron mediante las ecuaciones (72) y (73), la cantidad de calor que es necesaria entregar a ambos cuerpos por unidad de tiempo.

$$Q_{gas a M1} = \sum_{T=25^{\circ}C}^{T=500^{\circ}C} \dot{Q}(T) = 10013 W \quad (72)$$

$$Q_{gas a M2} = \sum_{T=500^{\circ}C}^{T=850^{\circ}C} \dot{Q}(T) = 1886 W \quad (73)$$

7.2.3 Cálculo de balance de masa y energía para GLP y gas de combustión,

En este apartado, luego de haber calculado el calor necesario para cada etapa, se procede a la aproximación de la cantidad de gas necesaria para llevar adelante el proceso en su totalidad. Se asumió la combustión completa del GLP, agregando un 15% de exceso de oxígeno.

Se seleccionó un caudal de GLP que supera levemente los requerimientos calóricos del sistema para así poder calcular los parámetros siguientes,

Inicialmente se obtuvieron algunos valores que permitieron luego estimar si la cantidad de GLP escogida era suficiente. A partir de las ecuaciones estequiométricas de la sección 5.2.5 se obtuvo la cantidad de oxígeno necesario para la reacción de combustión del GLP. Debido a la conveniencia de trabajar al gas licuado en unidades de kg, la relación estequiométrica se transforma en másica de acuerdo con la fórmula:

$$\frac{F_{O_2}}{F_{GLP}} = 6,01 \frac{mol O_2}{mol GLP} \quad (109)$$

$$\frac{F_{O_2}}{F_{GLP}} \cdot \frac{\overline{PM}_{GLP}}{PM_{O_2}} = 4,8 \frac{kg O_2}{kg GLP} \quad (110)$$

donde el \overline{PM}_{GLP} se calcula como:

$$\overline{PM}_{GLP} = 0,9, PM_{prop} + 0,1, PM_{but} = 0,0454 kg/mol \quad (111)$$

Una vez calculada la cantidad de oxígeno teórica necesaria, se calculó la cantidad de aire real utilizada, teniendo en cuenta el 15% de exceso agregado, según la ecuación (74):

$$\dot{m}_{aire} = \frac{\dot{m}_{O_2} \cdot 1,15}{x_{O_2}} = \frac{4,18 \frac{kg O_2}{kg GLP} * 1,15}{0,23 \frac{kg O_2}{kg aire}} = 20,72 \frac{kg aire}{kg GLP} \quad (74)$$

donde x_{O_2} es la fracción en masa de oxígeno en el aire,

Luego se calculó la cantidad de oxígeno y nitrógeno remanentes tras la reacción de combustión mediante las fórmulas (75) y (76):

$$\dot{m}_{N_2} = \dot{m}_{aire} \cdot x_{N_2} = 20,72 \frac{kg aire}{kg GLP} * 0,77 \frac{kg N_2}{kg aire} = 15,81 \frac{kg N_2 de salida}{kg GLP} \quad (75)$$

$$\dot{m}_{O_2} = \dot{m}_{aire} \cdot x_{O_2} \cdot 0,15 = 20,72 \frac{kg aire}{kg GLP} * 0,23 \frac{kg O_2}{kg aire} * 0,15 = 0,54 \frac{kg O_2 de salida}{kg GLP} \quad (76)$$

Así, una vez obtenido estos dos valores, se obtuvo a través de la estequiometría el resto de los productos que componen el gas de combustión:

$$\dot{m}_{CO_2} = 3 \frac{kg CO_2 de salida}{kg GLP} \quad (112)$$

$$\dot{m}_{H_2O} = 1,63 \frac{kg H_2O de salida}{kg GLP} \quad (113)$$

Finalmente sumando los flujos de los productos de salida se determina el valor de GC obtenido a partir de un kg de GLP:

$$\Sigma \dot{m}_{productos} = 15,81 \frac{kg N_2 de salida}{kg GLP} + 0,54 \frac{kg O_2 de salida}{kg GLP} + 3 \frac{kg CO_2 de salida}{kg GLP} + 1,63 \frac{kg H_2O de salida}{kg GLP} = 20,98 \frac{kg GC}{kg GLP} \quad (114)$$

Una vez finalizado el cálculo de la cantidad de gas generada por la combustión del GLP, se procede a estimar la transferencia de calor entre el gas y los diferentes cuerpos que integran el sistema, La transferencia de calor desde el gas se modeló como un conjunto de etapas sucesivas: transferencia de calor al módulo de activación por radiación - transferencia de calor limitada por convección al ambiente externo a través del aislante que rodea al módulo 2 - transferencia al módulo de carbonización al circular en el segundo cuerpo - transferencia de calor limitada por convección al ambiente externo a través del aislante que circunda al módulo 1.

Para el cálculo, se modeló a la llama del quemador como un cuerpo caliente de 2 cm de ancho y de largo equivalente al módulo 2, ubicado 5 cm por debajo del cuerpo de la etapa de activación. En este caso se propone que el quemador posea válvulas que permitan su encendido en diferentes secciones del cuerpo de activación, lo que permite una flexibilización del proceso, además de la limitación del intercambio de calor por el área del quemador. De esta manera la superficie emisora de calor se calculó como la fracción encendida del quemador por la superficie total de este:

$$A = l * h * 0,5 = 3 m * 0,02 m * 0,5 = 0,03 m^2 \quad (115)$$

Así, a través de la ecuación (77) se obtuvo la cantidad de calor entregada por el GC al módulo 2;

$$Q_{GC \rightarrow M2} = \sigma, A, f_{q \rightarrow h}, (\varepsilon, T_g^4 - \alpha, T_h^4) = 5,67^{-8} \cdot 0,03m^2 \cdot 0,65 \cdot (0,14 \cdot (2026K)^4 - 0,34 \cdot (1123K)^4) = 2014 W \quad (77)$$

donde ε y α son la emisividad y absorptividad a las respectivas temperaturas, y $f_{q \rightarrow h}$ el factor de forma del quemador al aislante, y se calcula según la ecuación (78), además según la figura 45, el $\text{sen}(\theta)$ se calcula como el cociente entre r_i (radio del módulo de activación) y r_e (radio interno del aislante) por lo tanto:

$$\text{sen}^2(\theta) = \left(\frac{r_i}{r_e}\right)^2 = 0,806^2 = 0,65 \quad (78)$$

Se puede observar que el valor obtenido para el calor transferido en (77) en este caso es levemente mayor al necesario para esta etapa (que se obtuvo con (72)), lo que permitió verificar la posibilidad de transferencia y avanzar con el cálculo.

La temperatura final del gas luego de este intercambio se calculó según la ecuación (79):

$$T_{GC} = T_i - \frac{Q}{\dot{m}_{GC} C_p} = 2026K - \frac{1905W}{\frac{0,01kg \cdot 1317J}{s} \cdot kgK} = 1691K \quad (79)$$

donde \dot{m}_{GC} es el flujo másico de gas de combustión y se obtuvo a partir del caudal de GLP previamente fijado, multiplicando este por el factor de GC generado por kg de GLP, y T_i es la temperatura de llama del gas de combustión.

$$\dot{m}_{GC} = \dot{m}_{GLP} * 740,3 \frac{kg GC}{kg GLP} = 4,8^{-4} kg \frac{GLP}{s} * 740,3 \frac{kg GC}{kg GLP} = 0,01kg \frac{GC}{s} \quad (81)$$

Nótese que, trabajando con las unidades correspondientes, el flujo de GLP prefijado es de 1,73 kg/h.

Una vez obtenida esta temperatura, el cálculo del calor cedido al aislante se obtuvo a partir de las ecuaciones (82), (83) y (84). Se muestra esquema de procedimiento de cálculo en la figura 50:

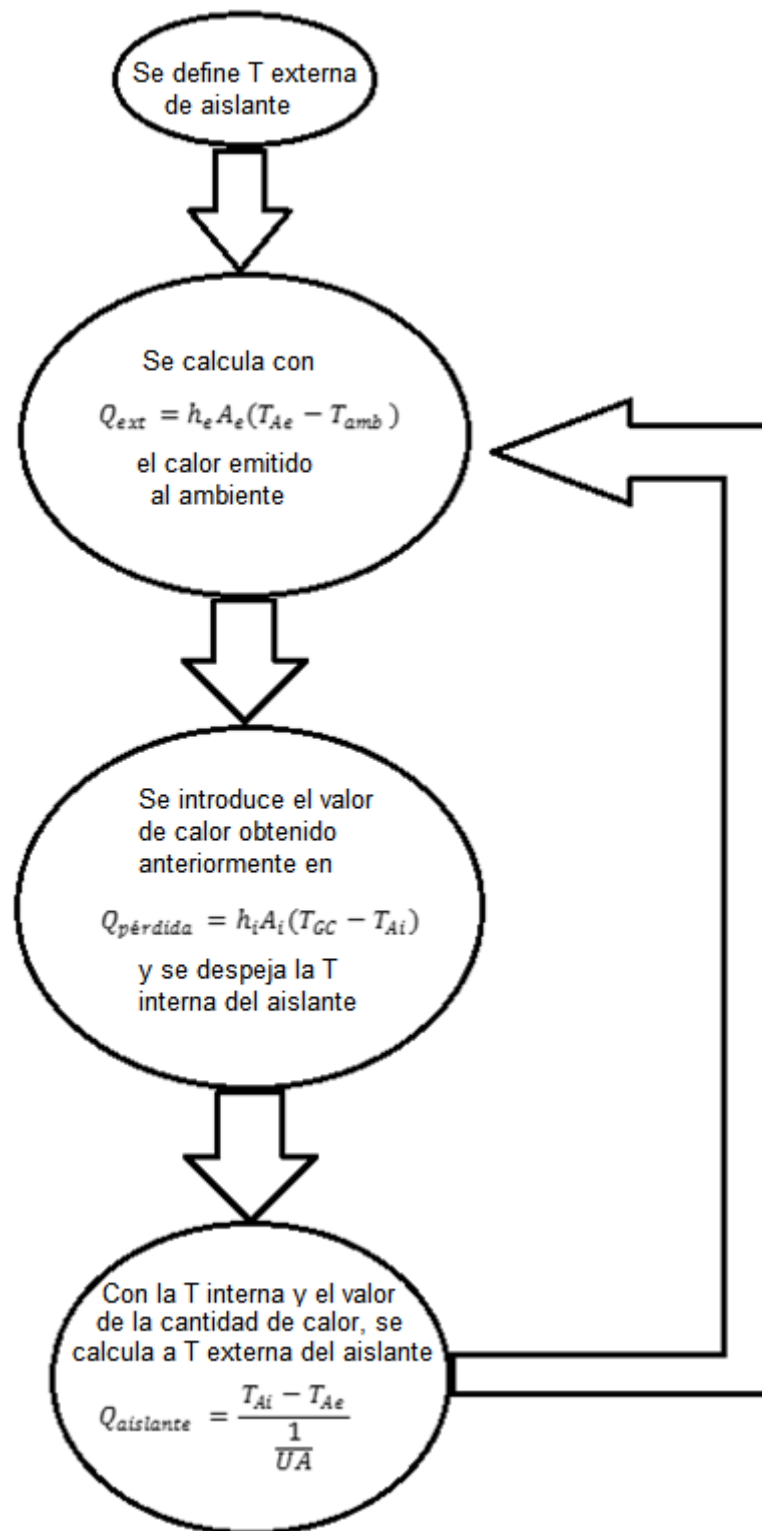


Figura 55. Procedimiento de cálculo de calor perdido a través del aislante de los módulos del horno.

De acuerdo con la figura 55, se repitió el proceso hasta que los calores calculados con las tres ecuaciones convergieron al mismo valor. La tabla 19 muestra los valores obtenidos tanto para el módulo de activación como para el módulo de carbonización.

	Módulo de Carbonización (1)	Módulo de Activación (2)
T gas de combustión	800 K	1690 K
1/UA	0,484 (W/K) ⁻¹	0,355 (W/K) ⁻¹
h_e	3,36 (W/m ² K)	4,653 (W/m ² K)
h_i	0,474 (W/m ² K)	0,639 (W/m ² K)
T aislante interna	605 K	1180 K
T aislante externa	309,4 K	329 K
Calor perdido	812 W	2460 W

Tabla 19. Resumen: calor y temperaturas de los aislantes,

Para el cálculo de la temperatura de llama del gas, en primer lugar se confeccionó la tabla 20 para los reactivos donde se enumeran:

- Nombre de cada uno de los reactivos que participan en la reacción de combustión.
- Cantidad de moles de cada reactivo.
- Entalpía de formación de cada reactivo.
- Entalpía sensible de cada reactivo (con referencia de 298 K).
- Entalpía total de cada reactivo, calculada según:

$$\Delta H_{TOTAL} = n(\Delta H_f^{298} + \Delta H_{sensible}) \quad (116)$$

- Suma de cada una de las entalpías totales.

De manera similar se procedió para los productos, con la salvedad que en este caso se confeccionaron dos tablas (21 y 22): una con una temperatura de llama supuesta menor a la real, y otra mayor. Esto se traduce en una diferencia en las entalpías sensibles:

Balance de Energía (Reactivos)					
Reactivo	Moles	ΔH_f^{298} (J/mol)	ΔH sensible (J/mol)	T (K)	ΔH total (J/mol)
C3H8	0,87	-104680	0	298	-91306,78
C4H10	0,13	-125790	0	298	-16070,09
O2	0	0	0	298	
N2	0	0	0	298	
					-107376,87

Tabla 20. Balance de energía para reactivos,

Balance de Energía (Productos)					
	Moles	(J/mol)	ΔH sensible (J/mol)	T SUPUESTA(K)	ΔH total (J/mol)
CO2	3,13	-393509	85607,7	1903	-963039,31
H2O	4,13	-241818	68065	1903	-717209,52
O2	0,779	0	55553,1	1903	43261,67
N2	25,829	0	52660,2	1903	1360159,10
					-276828,06

Tabla 21. Balance de energía para productos a temperatura menor a la de llama,

Balance de Energía (Productos)					
	Moles	(J/mol)	ΔH sensible (J/mol)	T SUPUESTA(K)	ΔH total (J/mol)
CO2	3,13	-393509	120869,6	2483	-852748,78
H2O	4,13	-241818	98803	2483	-590330,64
O2	0,779	0	77728,3	2483	60530,48
N2	25,829	0	73678,6	2483	1903042,87
					520493,93

Tabla 22. Balance de energía a temperatura mayor a la de llama,

Así, se obtuvieron tres valores de entalpías, el primero para los reactivos en condiciones iniciales, y los otros dos con temperaturas diferentes para los productos de la combustión. Puesto que la temperatura de llama se considera adiabática, la suma de la entalpía total de los productos menos la de los reactivos debe ser igual a cero. Si se toma el valor de la tabla 21 menos el de la 20, da un valor negativo; por el contrario, al restar el valor total de la 22 menos el de la 20, se obtiene un valor positivo, debiendo existir un valor intermedio de temperatura de combustión para la cual esta diferencia sea cero. Al graficar la entalpía en función de la temperatura y unir los dos puntos, se obtuvo una recta a partir de la cual se determinó el valor de temperatura para el cual se cumple que la entalpía es igual a cero. En la tabla 23 se muestra el cálculo de la pendiente (A) y la ordenada al origen (B) de la recta, mientras que en la tabla 24 se muestra la temperatura de llama en Kelvin y en grados Celsius.

T (K)	ΔH (J)	A	B
1903	-169,451,19	1374,69309	-2785492,14
2,483,00	627,870,81		

Tabla 23. Pendiente y ordenada al origen de la recta de entalpías para el cálculo de temperatura de llama adiabática,

T de llama adiabática	2026,26	K
	1753,11	°C

Tabla 24. Temperatura de llama expresada en Kelvin y en grados Celsius,

7.2.4 Dimensionamiento del módulo de activación

El siguiente paso en la secuencia de cálculo fue encontrar los valores que definan al cuerpo del módulo 2 o de activación. Para este caso se fijaron utilizando bibliografía los valores de la inclinación y las rpm.

En primer lugar, se calculó el diámetro que hace posible que el cuerpo de activación sea capaz de tratar el flujo proveniente del módulo 1. Puesto que para el cálculo de la capacidad de transporte es necesario obtener valores a partir del diámetro, se propuso un valor de diámetro que cumple con la exigencia de transporte.

El flujo que este módulo debe procesar se calculó a partir del caudal másico de entrada multiplicado por el rendimiento de carbón a la salida del módulo de carbonización:

$$\dot{m}_{M2} = \dot{m}_{secador} \cdot R = 0,029 \frac{kg \text{ carozo}}{s} \cdot 0,27 \frac{kg \text{ carbón}}{kg \text{ carozo}} = 0,0079 \text{ kg carbón/s} \quad (117)$$

Una vez obtenido este valor se fijó el diámetro en 0,4 m, y la entrada al módulo de activación en 0,1 m, y se procedió a calcular mediante la ecuación (95) el valor del ángulo de llenado que se puede observar en la figura 48:

$$\alpha = 2 \arccos\left(1 - \frac{H}{r}\right) = 131,81^\circ \quad (95)$$

donde H se obtiene según:

$$H = \frac{D}{2} - \frac{d}{2} = \frac{0,4 \text{ m}}{2} - \frac{0,1 \text{ m}}{2} = 0,15 \text{ m} \quad (118)$$

y donde D es el diámetro del horno y d es el diámetro de ingreso del material,

Este valor se introdujo en la ecuación (94) para el cálculo del grado de llenado teórico:

$$\Phi = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\pi\alpha}{180} - \text{sen}(\alpha) \right), 100 = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{\pi \cdot 131,81^\circ}{180} - \text{sen}(131,81^\circ) \right), 100 = 28,9\% \quad (94)$$

Por último, a través de la ecuación (90) se obtuvo el valor restante necesario para el cálculo de la capacidad de transporte:

$$\text{tag}(\beta) = \frac{\text{sen}(v)}{\text{tag}(\theta)} = \frac{0,04}{1,03} = 0,039 \quad (90)$$

Una vez determinados estos valores se calculó la capacidad de transporte del cuerpo de activación, según la ecuación (89):

$$CTH = 1,48 \cdot nD^3 \Phi \rho_a \text{tag}(\beta) = 1,48 \cdot 1,4 \text{rpm} \cdot (0,4 \text{m})^3 \cdot 0,289 \cdot 342,63 \frac{kg}{m^3} \cdot 0,039 = 30,61 \frac{kg}{h} \quad (89)$$

Llevado a la cantidad de segundos de una hora:

$$CTS = \frac{CTH}{3600 \frac{s}{h}} = \frac{30,61 \frac{kg}{h}}{3600 \frac{s}{h}} = 0,0085 \text{ kg/s} \quad (89')$$

Se observa que el diámetro adoptado inicialmente cumple con las condiciones y permite un aumento en el flujo de entrada en el caso de ser necesario.

Luego de obtenidos los valores anteriores, el largo se estimó según la ecuación (88):

$$L = \frac{tDnv}{23} = \frac{60min, 0,4m, 1,4rpm, 2}{23} = 2,92m \quad (88)$$

Debido a la presentación de los materiales en el mercado, se optó por un valor de 3 metros, además de que el agregado de centímetros permite la flexibilización del proceso, pudiendo mantener el tiempo de residencia al aumentar las rpm.

7.2.5 Diseño térmico de la zona de activación

En esta sección se calculó la cantidad de agua necesaria para el enfriamiento de la masa de carbón, y la masa de carbón perdida a raíz de la reacción de activación.

Para esto se calculó el enfriamiento en 2 etapas, La primera es el enfriamiento de 850 °C a 600 °C del carbón, al mismo tiempo que el agua agregada se calienta para luego reaccionar, y la segunda es un enfriamiento sin reacción apreciable hasta los 300 grados.

Inicialmente se aplicó la ecuación (96) para obtener el calor que debe perder el carbón para llegar a los 600 °C:

$$Q_{liberado} = m_{carbón} C_{p_{carbón}} (600^{\circ}C - 850^{\circ}C) = 0,0079 \frac{kg_{carbón}}{s} \cdot 0,84 \frac{kJ}{kg^{\circ}C} \cdot (600^{\circ}C - 850^{\circ}C) = 1,67kJ \quad (96)$$

De esta manera a partir de la ecuación (97) se calculó el flujo de agua necesario para quitarle el calor anterior a la masa de carbón y así lograr que tanto el agua como el carbón lleguen a la temperatura de reacción de 600 °C deseada:

$$\dot{m}_{agua} = \frac{Q_{absorbido}}{C_{p(l)}(100^{\circ}C - 25^{\circ}C) + \Delta H_{vap} + C_{p(v)}(600^{\circ}C - 100^{\circ}C)} = \frac{1,67kJ}{4,19 \frac{kJ}{kg^{\circ}C} (100^{\circ}C - 25^{\circ}C) + 2257 \frac{kJ}{kg} + 2,02 \frac{kJ}{kg^{\circ}C} (600^{\circ}C - 100^{\circ}C)} = 4,7x10^{-4} \frac{kg_{agua}}{s} \quad (97)$$

Dividiendo este valor por el peso molecular del agua se obtuvo el flujo molar necesario para esta etapa, requerido para el cálculo de la cantidad de carbón que reaccionará durante la activación, ya que la relación estequiométrica es de uno a uno entre estos dos compuestos:

$$F_{agua} = \frac{\dot{m}_{agua}}{PM_{agua}} = \frac{4,7x10^{-4}}{0,018 \frac{kg}{mol}} = 0,026 \frac{mol_{agua}}{s} \quad (119)$$

De esta manera la cantidad de carbón que reacciona por segundo se obtuvo multiplicando el flujo molar de carbón que reacciona por segundo por su peso molecular:

$$\dot{m}_{reacción} = F_{reacción} \cdot PM_{carbon} = 0,026 \frac{mol_{carbón}}{s} \cdot 0,018 \frac{kg}{mol} = 3,1x10^{-4} \frac{kg_{carbón}}{s} \quad (120)$$

Una vez obtenido este valor se aplicaron las fórmulas (98) y (99) para obtener la cantidad de calor absorbida por la reacción, y además para conocer la temperatura final del carbón remanente luego de la activación:

$$Q_{rxn} = \dot{m}_{reacción} \Delta H_{rxn} = 3,1 \times 10^{-4} \frac{kg_{carbón}}{s}, 10,22 \frac{kJ}{kg^{o}C} = 3,1 \times 10^{-3} \frac{kJ}{s} \quad (98)$$

$$T_{final} = 600 - \frac{Q_{rxn}}{(\dot{m}_{carbón} - \dot{m}_{reacción}) C_{p_{carbón}}} = 600 - \frac{3,1 \times 10^{-4} kJ}{(0,0079 \frac{kg_{carbón}}{s} - 3,1 \times 10^{-4} \frac{kg_{carbón}}{s}) 0,84 \frac{kJ}{kg^{o}C}} = 599,5^{\circ}C \quad (99)$$

Se observa que el descenso de temperatura del carbón gracias a la reacción es muy pequeño, por lo que se puede asumir que la reacción se produce a temperatura constante.

Es necesario continuar enfriando el carbón para que, una vez fuera del equipo exista la seguridad de que no habrá reacciones espontáneas de combustión, calculándose el segundo flujo de agua mediante aplicación de las ecuaciones (100) y (101):

$$Q_{liberado} = (\dot{m}_{carbón} - \dot{m}_{reacción}) C_{p_{carbón}} (360^{\circ}C - T_{final}) = \left(0,0079 \frac{kg_{carbón}}{s} - 3,1 \times 10^{-4} \frac{kg_{carbón}}{s} \right), 0,84 \frac{kJ}{kg^{o}C}, (360^{\circ}C - 599,5^{\circ}C) = 1,53 \frac{kJ}{s} \quad (100)$$

$$\dot{m}_{agua} = \frac{1,53 \frac{kJ}{s}}{4,19 \frac{kJ}{kg^{o}C} (100 - 25) + 2257 \frac{kJ}{kg^{o}C} + 2,02 \frac{kJ}{kg^{o}C} (360 - 100)} = 5,10^{-4} \frac{kg}{s} \quad (101)$$

8 EVALUACIÓN DEL RECICLO DE LOS PRODUCTOS SECUNDARIOS DE LA CARBONIZACIÓN

En este punto se realizó una evaluación sencilla con respecto a la capacidad que tendría el sistema para autosostenerse una vez que se encuentre en régimen.

El cálculo se realizó teniendo en cuenta los valores de calor necesarios para el proceso de secado y carbonización antes calculados, como así también el calor necesario para la etapa de activación, además de tener en cuenta el calor perdido por el equipo en el intervalo de tiempo que duraría el tratamiento.

Se tomó como base de cálculo a 1 kg de carozos:

En primer lugar, se calculó cuanto tiempo tomaría el tratamiento de esta cantidad de material con el equipo en régimen:

$$t = \frac{1 \text{ kg}}{0,029 \text{ kg/s}} = 34,74 \text{ s} \quad (121)$$

De esta manera multiplicando los calores necesarios por unidad de tiempo en cada etapa y los calores perdidos, se obtiene el requerimiento total del sistema en esta cantidad de tiempo:

$$Q_{\text{secador}} = \dot{Q}_{\text{secado}} \cdot t = 5,8 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \cdot 34,74 \text{ s} = 201,5 \text{ kJ} \quad (122)$$

$$Q_{M1} = \dot{Q}_{M1} \cdot t = 10 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \cdot 34,74 \text{ s} = 347,4 \text{ kJ} \quad (123)$$

$$Q_{M2} = \dot{Q}_{M2} \cdot t = 1,9 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \cdot 34,74 \text{ s} = 66 \text{ kJ} \quad (124)$$

$$Q_{\text{pérdida } M1} = \dot{Q}_{\text{pérdida } M1} \cdot t = 0,8 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \cdot 34,74 \text{ s} = 27,8 \text{ kJ} \quad (125)$$

$$Q_{\text{pérdida } M2} = \dot{Q}_{\text{pérdida } M2} \cdot t = 2,5 \frac{\text{kJ}}{\text{s}} \cdot 34,74 \text{ s} = 86,85 \text{ kJ} \quad (126)$$

Así el calor total requerido por el sistema para procesar 1 kg de material es la sumatoria de los anteriores:

$$Q_{\text{total}} = 729,55 \text{ kJ} \quad (127)$$

Una vez obtenido este resultado es necesario realizar un balance de masa para conocer cuanta es la cantidad de gases de pirólisis producidos. Para esto se utilizarán tanto los datos experimentales obtenidos en el ensayo de distribución de las fracciones generadas, como en los obtenidos de bibliografía [27], la cual permitió estimar la cantidad de agua obtenida a partir del material sin secar en 25%.

De acuerdo a esto y a los ensayos realizados, se puede estimar cual sería la cantidad de alquitrán generado a partir de 1 kg de carozos:

$$m_{\text{agua secado}} = 1 \text{ kg} * 0,104 = 0,104 \text{ kg agua} \quad (128)$$

donde 10,4% es el porcentaje de humedad obtenido del ensayo de humedad.

$$m_{agua\ generada} = 1kg * (0,25 - 0,104) = 0,146\ kg\ agua \quad (129)$$

$$m_{condensable} = 1kg * 0,53 = 0,53kg \quad (130)$$

donde 53% es el valor de condensables obtenidos en el ensayo de distribución de fracciones.

$$m_{alquitran} = m_{condensable} - m_{agua} = 0,53kg - 0,25kg = 0,28\ kg\ alquitran \quad (131)$$

Para determinar cuánto gas es el producido se calcula mediante:

$$m_{incondensable} = 1kg * 0,19 = 0,19\ kg\ gas \quad (132)$$

donde 19% es el valor de incondensables obtenido en el ensayo de distribución de fracciones.

Debido a la conveniencia de utilizar el valor del gas en litros, ya que el valor de PCI puede tomarse como similar entre las composiciones variables del gas, se calculó el volumen de gas producido:

$$V_{gas} = 1000g * 0,12 \frac{L}{g} = 120\ L\ gas \quad (133)$$

Además de estos valores, es necesario tener en cuenta las cantidades de hidrógeno y monóxido de carbono obtenidas en la etapa de activación, para esto se tuvo en cuenta el ingreso de moles de agua de activación:

$$\dot{M}_{agua\ activacion} = \frac{4,6x10^{-5} \frac{kg}{s}}{0,018 \frac{kg}{mol}} = 0,0259\ mol/s \quad (134)$$

Como la relación estequiométrica de reacción del carbono es 1:1 tanto para la formación del hidrógeno como del monóxido de carbono, sus masas pueden calcularse por:

$$\dot{m}_{H_2} = 0,0259 \frac{mol}{s} * 0,002 \frac{kg}{mol} = 5,17x10^{-5} \frac{kg}{s} \quad (135)$$

Teniendo en cuenta que el tiempo de tratamiento es de 34,74 s:

$$m_{H_2} = 5,17x10^{-5} \frac{kg}{s} * 34,74\ s = 1,8x10^{-3}\ kg\ hidrógeno \quad (136)$$

De manera análoga para el monóxido:

$$\dot{m}_{CO} = 0,0259 \frac{mol}{s} * 0,028 \frac{kg}{mol} = 7,2x10^{-4} \frac{kg}{s} \quad (137)$$

$$m_{CO} = 7,2x10^{-4} \frac{kg}{s} * 34,74s = 0,025\ kg \quad (138)$$

También hay que tener en cuenta el agua agregada para el segundo enfriamiento que será parte de la mezcla, una vez extraído el gas del recinto de activación:

$$m_{\text{agua enfriamiento}} = 5 \times 10^{-5} \frac{\text{kg}}{\text{s}} * 34,74 \text{s} = 0,017 \text{ kg} \quad (139)$$

Por último, se calculó el calor que es capaz de producir la combustión de estas cantidades según la información obtenida a partir de los ensayos y la bibliografía (Tabla 25)

etapa	Especie	masa (kg)	fracción (xi/xt)	másica	PCI (kj/kg)	aporte a PCI mezcla
carbonización	Agua	0,146	0,22128		0	0
	alquitrán	0,28	0,42437		14000	5941
	gas de pirólisis	0,19	0,28797		6315	1819
activación	H ₂	0,0018	0,00273		120000	327
	CO	0,025	0,03789		10100	383
	Agua	0,017	0,02577		0	0
Total		0,6598				8470

Tabla 25. Cálculo de PCI de la mezcla de subproductos.

Así, el calor que produciría esta mezcla de gases:

$$Q_{\text{total}} = 0,66 \text{ kg} * 8470 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 5590 \text{ kJ}$$

Comparando este valor con el requerimiento total del sistema para el tratamiento de la respectiva masa de carozos, a priori, la combustión de los subproductos de la pirólisis tendrían la suficiente capacidad para proveer la energía térmica necesaria para el proceso. En la figura 56 se observan los ductos de productos recirculados en el equipo, además de la línea de quemadores y el agua de enfriamiento.

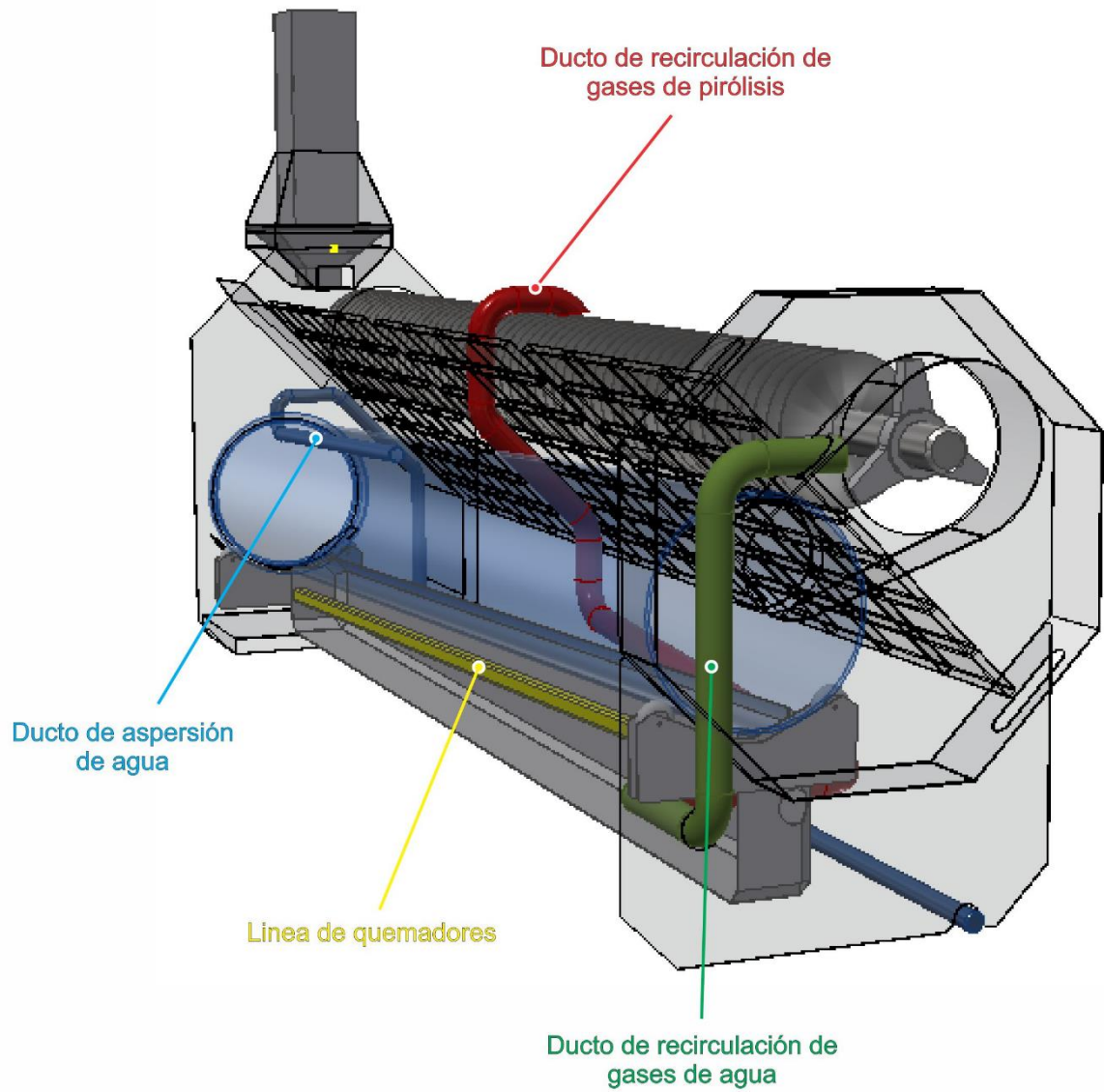


Figura 56. Sitios de recirculación de gases de proceso.

9 ANÁLISIS ECONÓMICO

Luego de la etapa de diseño y de la evaluación de la viabilidad tecnológica es necesario tener en cuenta la posibilidad económica de realizar el proyecto, Para esto se realizó un análisis aproximado de los costos de inversión, de los costos operativos y finalmente una vez calculados ambos, se procedió al cálculo de indicadores financieros como el VAN y la TIR, que aportan una idea sobre la conveniencia económica de llevar adelante la construcción de la planta.

9.1 Costos de inversión

En este caso se tuvieron en cuenta todos los materiales que son necesarios adquirir para la construcción de los equipos (ladrillos, chapas, rodamientos, aislantes), como así también el costo de adecuar el lugar de construcción y el costo de la instalación.

En la tabla 26 se puede observar el listado de la cantidad de elementos necesarios para la construcción con su respectivo precio de compra y el total del costo de construir el sistema.

Ítem	Cantidad	Dimensiones	Unidad	Costo unitario	Subtotal
tubo de acero inoxidable	1	diámetro 0,30, long 3 m, 4 mm espesor		\$ 20,000,00	\$20,000,00
tubo cerámico (origen China)	1	diámetro 0,40, long 3 m, 13 mm espesor		\$ 60,000,00	\$60,000,00
chapa de acero inoxidable	4	2 x 1 x 0,5 mm		\$ 1,000,00	\$ 4,000,00
chapa de acero inoxidable 304	4	2 x 1 x 1 mm		\$ 1,947,00	\$ 7,788,00
chapa de acero inoxidable 316	2	3 x 1 x 1 mm		\$ 2,326,00	\$ 4,652,00
chapa común	4	2 x 1 m x 1 mm		\$560,00	\$ 2,240,00
tornillos acero inoxidable	20			\$14,00	\$280,00
arandela acero inoxidable	20			\$ 7,50	\$150,00
tuerca acero inoxidable	20			\$28,00	\$560,00
soldadura acero inoxidable y rolado o plegado	30		m	\$700,00	\$21,000,00

soldadura acero común y rolado o plegado	20		m	\$250,00	\$ 5,000,00
caño rectangular y perfilera estructural varios	5	tira 6 m		\$300,00	\$ 1,500,00
chimango carga tolva	1			\$ 15,900,00	\$15,900,00
ladrillos refractario alta T	250	23 cm x 11 cm x 6,5 cm		\$85,00	\$21,250,00
cemento refractario 60 %	5	balde 20 kg		\$600,00	\$ 3,000,00
ladrillo cerámico para tabiquería	600	unidad 8-18-33		\$ 9,50	\$ 5,700,00
bolsa de cemento	10	50 kg		\$195,00	\$ 1,950,00
Arena	3	m ³		\$600,00	\$ 1,800,00
hierro torsionado 8 mm	10	barras 12 m		\$120,00	\$ 1,200,00
hierro torsionado 4,2 mm	10	barras 12 m		\$45,00	\$450,00
Vermiculita	800		L	\$15,00	\$12,000,00
manta cerámica	4	1,6 * 0,6 m * 1"		\$625,00	\$ 2,500,00
manto lana de vidrio	2	Lana vidrio con aluminio 50 mm 1,20 x 18 m	rollo	\$ 1,450,00	\$ 2,900,00
Motorreductor	2			\$ 7,000,00	\$14,000,00
base motor	2			\$200,00	\$400,00
variador de velocidad	2			\$ 5,600,00	\$11,200,00
Engranajes	2			\$ 8,500,00	\$17,000,00
tornillo sin fin acero inoxidable, 4 m de largo, 0,3 m diámetro	1			\$ 18,000,00	\$18,000,00
rodillos sostén	6			\$ 2,000,00	\$12,000,00
Controlador	1			\$ 8,000,00	\$ 8,000,00
Sonda	4			\$ 1,500,00	\$ 6,000,00
testo 835-T2 - Termómetro por infrarrojos hasta 1500°C (óptica 50:1)	1			\$ 12,194,00	\$12,194,00
Modelo 0560 8352					
quemador lineal	2			\$ 2,500,00	\$ 5,000,00
soplante centrífugo	1			\$ 6,000,00	\$ 6,000,00

tablero eléctrico y panel de control	1			\$ 8,000,00	\$ 8,000,00
cable para conexión eléctrico	1	Cable unipolar 3 mm normalizado	rollo 50 m	\$180,00	\$180,00
Otras obra de albañilería	1			\$ 7,000,00	\$ 7,000,00
Balanza utilizada para envasado	1			\$ 3,880,00	\$ 3,880,00
Total					\$324,674,00

Tabla 26. Costo de materiales de construcción y mano de obra.

En este punto se tuvo en cuenta la cantidad de dinero que es necesario para la producción por unidad del producto, en este caso \$/kg, Para esto se contabilizó el consumo y precio del gas licuado de petróleo (GLP) utilizado para cada kilo de carbón, como así también el consumo eléctrico de los motores del sistema, además del costo del tiempo que se requiere que los operarios dediquen a la producción de este volumen de producto final,

Actualmente la planta trabaja entre tres y cuatro meses para extraer el aceite de oliva, en función de la magnitud de la cosecha y la proporción entre la cantidad de aceituna asignada a aceite y la que tiene como destino su consumo directo.

El horno se dimensionó para poder procesar toda la materia prima generada en aproximadamente 680 h. El análisis básico de las actividades señala que basta con un operario para alimentar y controlar el horno, y para el envasado del producto obtenido.

En función de lo observado y la información recibida, se considera que los operarios que trabajan habitualmente en el procesado de la aceituna tienen suficiente disponibilidad de tiempo para agregar a sus actividades diarias las de alimentación y control del horno y para el embolsado del carbón activado producido. Frente a esto, se analizaron tres posibilidades de modalidad de proceso para la producción de carbón activado, teniendo en cuenta que el horno se dimensionó para procesar el total de la materia prima generada en aproximadamente 680 h, lo cual corresponde a aproximadamente 4,5 meses si se trabaja durante 8 h cada día hábil (modalidad M1), o durante 1,5 meses si se trabaja de manera continua durante los 5 días hábiles de la semana (M2), o durante un mes en producción diaria continua (M3). Si se trabajase de manera continua, debería implementarse la cobertura de los turnos tarde y noche, lo cual implican dos operarios adicionales a los que hoy trabajan en la planta para M2 y tres para M3, ya que en este último caso se deberían contemplar la cobertura de los francos de los operarios, El impacto que las diferentes modalidades tendrían sobre las variables afectadas sería:

- C1 = cantidad de GLP para procesar la carga diaria en condición estacionaria

- C2 = cantidad de GLP para calentamiento inicial del horno y de la carga hasta que se producen los gases de pirólisis
- C3 = cantidad de GLP para sostener la llama del quemador hasta el fin del proceso luego de pasar el sector de pirolisis la última fracción de la carga del día y ya no se producen productos de pirolisis que alimenten la combustión

Variable afectada / Modo (M)	tiempo de proceso	de Personal extra	Kg de combustible GLP por kg de carbón activado (referencias antes de tabla)
M1 = por lote, a razón de 8 h/día, durante los tres meses de producción de aceite, y un mes y medio más para completar las 680 h	4 meses x 22 días hábiles/ mes x 7,75 h útiles /día = 682 h	Un operario extra, los actuales empleados trabajarían en el proceso durante los 3 primeros meses,	$C1 + C2 + C3$ / cantidad diaria producida
M2 = semicontinuo, 24 h/día hábil de la semana, mientras se produce aceite	1,5 meses x 22 días hábiles/mes x 24 h/día = 792 h	2 operarios por un mes y medio	$(5 \times C1 + C2 + C3)$ / cantidad semanal producida
M3 = continuo, 24/día	1 mes x 30 días / mes x 24 h/día = 720 h	3 operarios por un mes	(días de proceso continuo x $C1 + C2 + C3$) / cantidad total producida

Tabla 27. Evaluación de alternativas de trabajo,

COMPONENTE COSTO OPERATIVO	Unidad	Modalidad del ciclo de proceso		
		M1	M2	M3
Mano de obra extra				
kg de carbón activado producido por año	kg de carbón	18680	18680	18680
cantidad de operarios extras		1	2	3
meses de trabajo	mes	1	1,5	1
costo sueldo mensual	\$ / mes	32000	32000	32000
sub total costo sueldos por año de producción	\$	32000	96000	96000
costo mano de obra extra por kg de carbón activado	\$/kg carbón	1.713	5.139	5.139
GLP (combustible)				
kg de carbón activado producido por año	kg/año	18680	18680	18680
promedio carga horaria productiva del ciclo	h/ciclo	7,75	120	720

kg/h de carbón activado producido en estado estacionario	kg carbón / h	27.471	27.471	27.471
kg de carbón activado producido por ciclo	kg carbón / ciclo	213	3,290	19,779
Kg de combustible (GLP) consumido por kg de carbón activado en régimen estacionario	kg GLP/kg carbón	0.063	0.063	0.063
consumo de combustible (GLP) para inicio o fin	kg GLP/inicio o fin ciclo	2.600	2.600	2.600
consumo total de combustible (GLP) por ciclo	kg GLP/ciclo	16.008	209.768	1,248.200
costo unitario del GLP	\$/kg	\$15.00	\$15.00	\$15,00
costo GLP por kg de carbón activado	\$/kg carbón	1.128	0.957	0.947
Energía eléctrica				
costo energía eléctrica por kg de carbón activado	\$/kg carbón	0.005	0.005	0.005
TOTAL	\$/kg carbón	2.846	6.101	6.091
Costo operativo total anual (por campaña)	\$	\$53,161.34	\$113,960.86	\$113,776.23

Tabla 28. Costos operativos de alternativas de trabajo,

9.2 Cálculo de VAN y TIR

El VAN (valor actual neto) y la TIR (tasa interna de retorno) son valores que permiten la evaluación de la viabilidad de un proyecto y del beneficio económico que se puede obtener de este en el tiempo.

En la tabla 29 se ve la realización del cálculo tanto del VAN como de la TIR para la realización del proyecto.

Cabe destacar en este caso que se tomó como precio de venta una estimación sobre cuál podría ser el precio del carbón a la salida de la planta, partiendo del precio de mercado del carbón activado que se utilizó para las comparaciones de características en este trabajo, el cual fue de \$40 por kg. Debido a esto, para un análisis más detallado, es necesario realizar un estudio de mercado y una proyección del posible precio que el producto tendrá en futuros periodos, además de la demanda y los factores externos que podrían afectar. Vale la aclaración que según los resultados obtenidos en este trabajo, el carbón activado ofrecido sería de mayor calidad que el de referencia.

Años (campañas)	0	1	2	3	4	5
Ventas (kg)		18680	18680	18680	18680	18680

Precio por kg		\$14,80	\$14,80	\$14,80	\$14,80	\$14,80
Ingresos		\$276,464	\$276,464	\$276,464	\$276,464	\$276,464
Costos operativos		-\$53,161	-\$53,161	-\$53,161	-\$53,161	-\$53,161
Amortizaciones		-\$32,467	-\$32,467	-\$32,467	-\$32,467	-\$32,467
Utilidad bruta		\$190,835	\$190,835	\$190,835	\$190,835	\$190,835
Imp. Ganancias		-\$66,792	-\$66,792	-\$66,792	-\$66,792	-\$66,792
Utilidad neta		\$124,043	\$124,043	\$124,043	\$124,043	\$124,043
Reversa amortizaciones		\$32,467	\$32,467	\$32,467	\$32,467	\$32,467
Inversión inicial	-\$324,674					
Valor residual						\$162,337
FF operativo	-\$324,674	\$156,510	\$156,510	\$156,510	\$156,510	\$318,847
V actual (d=20%)	-\$324,674	\$130,425	\$108,688	\$90,573	\$75,478	\$128,138
VAN	\$208,627					
TIR	20,0%					

Tabla 29. VAN y TIR.

Se señala también que no se han tomado en cuenta el margen extra que generarían los ahorros de los costos de disposición final de los triturados de hueso de carozo de aceituna, ni los costos ambientales que la planta actualmente externaliza, como así tampoco los costos alternativos de contar con una planta piloto para los ensayos que propone realizar la UNCa, ni las particularidades impositivas de la empresa.

10 CONCLUSIONES

De todo lo expuesto en el presente trabajo, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- El mayor consumo de energía para el proceso de producción del carbón activado obtenido a partir del hueso de aceituna triturado corresponde a la etapa de secado del material.
- La energía requerida para el proceso de carbonización es muy inferior a la mencionada en algunos otros trabajos similares para producción de carbón activado, debido a que en estos no se incluyó la naturaleza exotérmica de las reacciones intermedias de descomposición de los macrocomponentes del hueso de aceituna.
- Debido a que buena parte de los datos utilizados en el cálculo fueron aproximados o estimaciones a partir de la bibliografía disponible, se considera que será necesario realizar ajustes una vez que el equipo esté terminado y funcionando.
- En primera instancia, el proceso sería térmicamente autosustentable y de menor impacto ambiental mediante el reciclo y combustión de los subproductos volátiles de la carbonización y la activación, Sin embargo, sería conveniente evaluar con más detalle esta alternativa para obtener resultados más confiables.
- Dado que uno de los condicionantes del proyecto es que las nuevas instalaciones puedan funcionar como planta piloto y procesar distintas materias primas con características muy disímiles, se requiere que la carbonización y la activación se realicen en módulos separados, esto le confiere flexibilidad al proceso para realizar cada etapa por separado si fuera necesario.
- A través de este proceso se puede lograr agregar valor a un material generado en la producción de aceite de oliva, además de evitar el destino actual del carozo: la disposición final como residuo.
- La incorporación de este proceso a las instalaciones existentes sería factible y con bajos requerimientos de espacio y nuevos equipos.
- Los factores de más peso en la rentabilidad del proceso están relacionados con la mano de obra y con la inversión inicial.
- Es viable la obtención de un carbón activado comercial a partir de carozo molido de aceitunas con características y precios competitivos a lo disponible en mercado, aunque las propiedades finales del producto se podrán determinar una vez puesto en marcha el equipo, Cabe recordar que los resultados obtenidos de los ensayos fueron a partir de material carbonizado, sin ser sometido a un tratamiento de activación, debido a la falta de equipamiento adecuado.

11 REFERENCIAS

- [1] D. Luna, A. González, M. Gordon y N. Martín, «Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco,» UAM, México D.F., 2007.
- [2] J. Tonda, «La ciencia para todos,» Fondo de Cultura Económica, 1993. [En línea]. Available: http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen3/ciencia3/119/htm/sec_11.htm. [Último acceso: 21 Marzo 2017].
- [3] EcuRed, «Carbón mineral,» 2002. [En línea]. Available: https://www.ecured.cu/Carb%C3%B3n_mineral#Variedades_del_carb.C3.B3n_mineral. [Último acceso: 20 Abril 2017].
- [4] Carbotecnia, «Carbotecnia,» 7 Julio 2014. [En línea]. Available: <https://www.carbotecnia.info/encyclopedia/que-es-el-carbon-activado/>. [Último acceso: 21 Marzo 2017].
- [5] H. Santa Cruz, *Sustancias de gran superficie*, Córdoba: Apunte de la Universidad Nacional de Córdoba, 2016.
- [6] I. Naghmouchi, S. Boufi, L. Granda, F. Vilaseca, P. Mutjé y M. Delgado-Aguilar, «Fabricación de madera plástica a partir de serrín de hueso de aceituna y polipropileno,» [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/publication/265216350_FABRICACION_DE_MADERA_PLASTICA_A_PARTIR_DE_SERRIN_DE_HUESO_DE_ACEITUNA_Y_POLIPROPILENO. [Último acceso: 6 Diciembre 2017].
- [7] S. B. D. Alami, *Biosorción de iones metálicos*, Granada: Universidad de Granada, 2001.
- [8] Departamento de Montes de la FAO, «Métodos simples para fabricar carbón vegetal,» 1983. [En línea]. Available: <http://www.fao.org/docrep/X5328S/X5328S05.htm>. [Último acceso: 20 Noviembre 2017].
- [9] P. Rivera Inga y M. Uceda Castillo, «Características físico-químicas de la madera y carbón de once especies forestales de la Amazonia peruana,» *Revista Forestal del Perú*, vol. 14, nº 2, pp. 1-8, 1985.
- [10] F. B. J. Collard, «A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses

and lignin,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 38, pp. 594-608, 2014.

J. Fernández González, F. Gutiérrez Martín, P. Del Río González, P. San Miguel Alfaro,
[11] A. Bahillo Ruiz, J. Sánchez Hervás, M. Ballesteros Perdices, J. Vázquez Minguela, L. Rodríguez Antón y J. Aracil Mira, *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética*, Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 2015.

Cooperativa 12 Olivos, «Acerca de la Cooperativa,» 2013. [En línea]. Available:
[12] <https://cooperativa12olivos.wordpress.com/>. [Último acceso: 27 Marzo 2017].

Universidad Politécnica de Cartagena, «Termogravimetría,» [En línea]. Available:
[13] http://www.upct.es/~minaeees/analisis_termogravimetrico.pdf. [Último acceso: 22 Noviembre 2017].

S. y. c. Suriñach, «La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la ciencia de
[14] materiales,» *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, nº 31, 1992.

S. A. Doerner Hitschefeld, *Proyecto cámara de secado para madera elaborada*, Valdivia:
[15] Universidad Austral de Chile, 2009.

P. Pacheco Bertot y E. Juliá Junco, «Secado de la madera: calentamiento a conducción
[16] transitoria,» *Tecnología Química*, vol. XXVI, nº 1, pp. 26-32, 2006.

L. M. Artica, «Cálculo de propiedades termofísicas,» Universidad Nacional del Centro
[17] del Perú, Lima, 2015.

N. y. c. Varriano, «Producción sustentable de carbón activado a partir de caña de
[18] bambú,» La Plata, 2006.

A. J. y. c. Filippín, «Obtención y caracterización de carbón activado a partir de residuos
[19] olivícolas y oleícolas por activación física,» *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 3, nº 8, pp. 59-71, 2017.

J. A. Moragues y A. T. Rapallini, «Energía de la Biomasa,» *Proyecto Energético*, nº 65,
[20] pp. 18-21, 2002.

E. F. Castillo, «Potencial del proceso de pirólisis como alternativa para la valorización de
[21] los residuos de cosecha en el sector azucarero colombiano,» *Tecnicaña*, vol. 13, nº 21, pp. 18-23, 2009.

R. A. Ananias, S. Vallejos y C. Salinas, «Estudio de la cinética del secado convencional
[22] y bajo vacío del pino Radiata,» *Maderas. Ciencia y tecnología*, vol. 1, nº 7, pp. 37-47, 2005.

- R. Perry y C. Chilton, Manual del Ingeniero Químico, Bogotá: McGraw Hill [23] Latinoamericana, 1982.
- Ministerio de Economía de España, *Real Decreto 1700/2003*, Madrid: N/A, 2003. [24]
- A. F. Mills, Transferencia de Calor, Bogotá: McGraw-Hill/Irwin, 1999. [25]
- F. Blanco Álvarez, «Web de Francisco Blanco Álvarez,» Universidad de Oviedo, 21 [26] Junio 2005. [En línea]. Available: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Leccion20.CEMENTOS.HornoROTATORIO.pdf>. [Último acceso: 24 Abril 2017].
- A. Gómez, W. Klose y S. Rincón, Pirólisis de biomasa: cuesco de palma de aceite, [27] Kassel: Kassel University Press, 2008.
- Universidad Jaime I de Castellón, «Grupo de Gestión de Recursos Hídricos,» [28] Universidad Jaime I de Castellón, [En línea]. Available: www.agua.uji.es/pdf/leccionHQ17.pdf. [Último acceso: 22 Marzo 2017].
- American Society for Testing and Materiales (ASTM), *Standar Test Method for* [29] *Determination of Iodine Number of Activated Carbon*, West Conshohocken, 1994.
- J. Rincón, S. Rincón, P. Guevara, D. Ballén, J. C. Morales y N. Monroy, «Producción de [30] carbón activado mediante métodos físicos a partir de carbón de El Cerrejón y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales provenientes de tintorerías,» *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, vol. 39, nº 151, 15 Junio 2015.
- M. Cuevas, J. García Martín, N. Cruz, V. Bravo y S. Sánchez, «Influencia del tamaño de [31] partícula en el tratamiento hidrotérmico del hueso de aceituna,» Universidad de Jaén, Jaén, 2003.
- Secretaría de Economía de los Estados Unidos Mexicanos, *Norma Mexicana NMX-F-* [32] *296-SCFI-2011 - Industria azucarera y alcoholera: determinación del número de yodo en muestras de carbones activados empleados en la refinación del azúcar*, México DF, 2011.
- Ingemecánica, «Cálculo de transportadores de tornillo sin fin,» [En línea]. Available: [33] <http://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn143.html>. [Último acceso: 2017 Octubre 21].

Y. J. Rueda Ordóñez y K. K. Tannous, «Análisis cinético de la descomposición térmica
[34] de biomásas aplicando un esquema de reacciones paralelas independientes,» *UIS
Ingenierías*, vol. XVI, nº 2, pp. 119-127, 2017.

ANEXO

ANEXO I: Comparación de ensayos de dureza entre carbón comercial y carbón obtenido a partir de carozos

Carbón comercial			Carbón carozos		
Tiempo sec	Extensión por compresión mm	Carga de compresión kgf	Tiempo sec	Extensión por compresión mm	Carga de compresión kgf
0.000	0.040	0.000	0.000	0.000	0.000
0.010	0.050	0.000	0.010	0.000	0.000
0.020	0.060	0.000	0.020	0.000	0.001
0.030	0.070	0.000	0.030	0.000	0.001
0.040	0.080	0.000	0.040	0.000	0.001
0.050	0.090	0.001	0.050	0.000	0.002
0.060	0.100	0.001	0.060	0.000	0.002
0.070	0.110	0.002	0.070	0.000	0.004
0.080	0.120	0.003	0.080	0.000	0.005
0.090	0.001	0.004	0.090	0.001	0.007
0.100	0.005	0.006	0.100	0.005	0.010
0.110	0.010	0.008	0.110	0.011	0.014
0.120	0.017	0.010	0.120	0.018	0.017
0.130	0.025	0.013	0.130	0.025	0.020
0.140	0.034	0.015	0.140	0.032	0.021
0.150	0.042	0.016	0.150	0.039	0.023
0.160	0.051	0.017	0.160	0.047	0.025
0.170	0.058	0.017	0.170	0.056	0.028
0.180	0.065	0.017	0.180	0.064	0.030
0.190	0.072	0.016	0.190	0.070	0.031
0.200	0.079	0.016	0.200	0.076	0.032
0.210	0.086	0.015	0.210	0.083	0.035
0.220	0.093	0.015	0.220	0.090	0.038
0.230	0.099	0.016	0.230	0.096	0.043
0.240	0.105	0.016	0.240	0.103	0.049
0.250	0.110	0.017	0.250	0.109	0.058
0.260	0.116	0.019	0.260	0.114	0.067
0.270	0.123	0.022	0.270	0.119	0.077
0.280	0.129	0.022	0.280	0.124	0.086
0.290	0.134	0.014	0.290	0.130	0.095

0.300	0.139	0.005	0.300	0.136	0.104
0.310	0.144	-0.002	0.310	0.141	0.110
0.320	0.150	-0.007	0.320	0.146	0.116
0.330	0.155	-0.009	0.330	0.151	0.124
0.340	0.160	-0.010	0.340	0.156	0.133
0.350	0.165	-0.009	0.350	0.162	0.142
0.360	0.171	-0.007	0.360	0.168	0.152
0.370	0.176	-0.005	0.370	0.173	0.164
0.380	0.180	-0.003	0.380	0.178	0.177
0.390	0.185	-0.001	0.390	0.183	0.188
0.400	0.189	0.002	0.400	0.189	0.200
0.410	0.194	0.005	0.410	0.194	0.213
0.420	0.200	0.009	0.420	0.198	0.224
0.430	0.205	0.012	0.430	0.203	0.232
0.440	0.210	0.016	0.440	0.208	0.241
0.450	0.215	0.019	0.450	0.213	0.252
0.460	0.219	0.019	0.460	0.219	0.264
0.470	0.224	0.020	0.470	0.225	0.276
0.480	0.229	0.021	0.480	0.229	0.289
0.490	0.234	0.024	0.490	0.233	0.300
0.500	0.239	0.028	0.500	0.238	0.312
0.510	0.244	0.033	0.510	0.243	0.325
0.520	0.249	0.038	0.520	0.248	0.338
0.530	0.254	0.042	0.530	0.254	0.353
0.540	0.259	0.046	0.540	0.259	0.368
0.550	0.264	0.050	0.550	0.264	0.384
0.560	0.269	0.056	0.560	0.269	0.401
0.570	0.273	0.063	0.570	0.275	0.420
0.580	0.279	0.072	0.580	0.280	0.438
0.590	0.284	0.081	0.590	0.284	0.458
0.600	0.290	0.091	0.600	0.289	0.479
0.610	0.295	0.101	0.610	0.294	0.501
0.620	0.300	0.112	0.620	0.299	0.523
0.630	0.305	0.123	0.630	0.305	0.542
0.640	0.311	0.136	0.640	0.310	0.563
0.650	0.317	0.150	0.650	0.315	0.585
0.660	0.322	0.162	0.660	0.320	0.596
0.670	0.327	0.175	0.670	0.325	0.580
0.680	0.332	0.190	0.680	0.330	0.568
0.690	0.337	0.206	0.690	0.336	0.575

Tabla 30. Comparación de ensayos de dureza entre carbón comercial y carbón obtenido a partir de carozos.