

Estudio de la combustión de la borra de café como alternativa de aprovechamiento de este  
residuo

Andrés Felipe Méndez Bernal, Angie Fernanda Ramírez Calderón

Trabajo de Grado para Optar el título de Ingeniero Mecánico

Director

Yesid Javier Rueda Ordoñez

Dr. En Ingeniería Química

Codirector

Raúl Serrano

Ingeniero Mecánico

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Físicomecánicas

Escuela de Ingeniería Mecánica

Bucaramanga

2020

### **Dedicatoria**

A nuestra familia principalmente, nuestros padres, quienes nos apoyan siempre en cada proceso y demás familiares quienes con su acompañamiento y motivación nos inspiran para buscar cada logro.

A nuestros profesores quienes, con su vocación, nos guían y muestran el camino al éxito y al saber, formándonos constantemente como profesionales.

Nuestros compañeros, que en momentos de duda aportaron su ayuda y tiempo y a quienes ayudamos para fortalecer nuestras propias falencias.

A cada persona de la comunidad universitaria, ya que siempre están atentos para suplir nuestras necesidades y trabajan con el mayor de los esmeros para hacer de nuestra universidad un espacio óptimo y funcional.

Mi papá, DANIEL MENDEZ PRADA, porque es el mejor modelo a seguir y porque junto con mi madre AMANDA BERNAL ZAMBRANO, mi amor más grande, han formado un hogar digno de admirar. Todos mis logros son dedicados a ustedes.

### **Agradecimientos**

Gracias a la Universidad Industrial de Santander, espacio en donde tuvimos la oportunidad de tener nuestro proceso de formación académica. Las escuelas de Ingeniería Mecánica e Ingeniería química, en donde pudimos desarrollar cada parte de nuestro proyecto de grado. Gracias al personal administrativo, docente y auxiliares por su calidad humana. Agradecimiento especial para la profesora María Paola Maradei García.

Al director de nuestro trabajo de investigación, el profesor Yesid Javier Rueda Ordoñez, nuestra tutora Katia Tannous y a Raúl Andrés Serrano Bayona por su paciencia, comprensión y dedicación para llevar a feliz término el desarrollo del presente proyecto. A nuestros jurados, por sus sugerencias, correcciones y exigencias en pro de mejorar cada día.

De manera especial, queremos agradecer al grupo de trabajo de investigación la Universidad Estadual de Campinas UNICAMP (LaProM), Fernanda Rezende y Edivan Carmazini, que con su ayuda y dedicación contribuyeron a este logro.

**Tabla de contenido**

Introducción y motivación.....	27
1. Objetivos.....	28
1.1 Objetivo General.....	28
1.2 Objetivos Específicos.....	28
2. Revisión bibliográfica.....	29
2.1. Biomasa para fines energéticos.....	29
2.1.1 Fotosíntesis.....	30
2.1.2. Productos de la biomasa.....	31
2.2 Biomasa Lignocelulósica.....	32
2.2.1 Residuos secundarios de biomasa.....	33
2.2.2 Estructura de la biomasa.....	33
2.3 Procesos De Conversión.....	36
2.3.1 Combustión.....	36
2.3.2 Carbonización.....	37
2.4 Caracterización Físicoquímica.....	37
2.4.1 Análisis próximo.....	37
2.4.1.1 Cenizas.....	37

2.4.1.2 Contenido de humedad. ....	37
2.4.1.3 Materia volátil y carbono fijo .....	38
2.4.2 Análisis elemental .....	38
2.5 Poder Calorífico Superior e Inferior.....	38
2.6 Análisis de Descomposición Térmica .....	39
2.6.1 Modelado cinético de la descomposición térmica.....	40
2.7. Modelos Isoconvencionales .....	41
2.7.1 Métodos isoconvencionales Diferenciales .....	44
2.7.1.1 Método de Friedman. ....	44
2.7.2 Métodos isoconvencionales integrales. ....	44
2.7.2.1 Método de Ozawa-Flynn-Wall.....	45
2.7.2.2 Método de Coats-Redfern Modificado .....	45
2.7.2.3 Método Avanzado de Vyazovkin .....	45
2.8 Determinación de la función de conversión .....	46
2.9 Determinación del Factor Pre-Exponencial.....	48
2.10 Validación de los parámetros cinéticos .....	48
2.11 Esquema de reacciones independientes y paralelas (ERIP) .....	49
2.12 Relación aire Combustible.....	50
3.1. Preparación del material in natura.....	51

3.2. Pruebas de Torrefacción.....	52
3.3. Caracterización físico-química y térmica de la biomasa .....	56
3.3.1. Análisis próximo .....	57
3.3.2. Análisis elemental, CHN-O .....	58
3.3.3. Poder Calorífico Superior e Inferior.....	58
3.4. Análisis termogravimétrico (TGA).....	59
3.5. Tratamiento de los datos .....	61
3.6 Aplicación de Métodos Isoconvencionales .....	62
3.6.1 Método de Friedman.....	63
3.6.2 Método de Ozawa-Flynn-Wall.....	64
3.6.3. Método de Coats-Redfern Modificado .....	65
3.6.4 Método Avanzado de Vyazovkin .....	66
3.7 Determinación de la función de conversión .....	67
3.8 Determinación del factor pre-exponencial .....	68
3.9 Validación de los parámetros cinéticos .....	69
3.10 Validación de datos teóricos.....	70
3.11 Esquema de reacciones independientes y PARALELAS (ERIP) .....	70
3.12 Relación aire combustible .....	72
Resultados y discusión .....	75

4. Caracterización de la borra de café .....	75
4.1. Análisis próximo .....	75
4.2. Análisis elemental .....	78
4.2.1 Composición (Celulosa, Hemicelulosa y Lignina) .....	79
4.2.2 Poder calorífico .....	80
4.3. Análisis termogravimétrico del material .....	82
4.4. Estudio cinético de la combustión.....	86
4.5. Métodos Isoconvensionales .....	88
4.5.1. Método de Friedman, FD.....	88
4.6. Comparación del comportamiento energético entre los modelos utilizados .....	97
4.7. Determinación de la función de conversión .....	100
4.7.1. Función de conversión en la pirólisis oxidativa muestra <i>in natura</i> .....	100
4.7.2. Función de conversión en la pirólisis oxidativa muestra torrefactada .....	103
4.7.3. Función de conversión en la etapa de combustión muestra <i>in natura</i> .....	106
4.7.4. Función de conversión en la etapa de combustión muestra torrefactada .....	108
4.8. Determinación del factor pre-exponencial (A) y energía de activación global (E) .....	110
4.8.1. factor pre-exponencial y energía de activación global para la etapa de pirólisis oxidativa para muestra <i>in natura</i> . .....	111

4.8.2. Factor pre-exponencial y energía de activación global para la etapa de pirólisis oxidativa para muestra torrificada.....	112
4.8.3. factor pre-exponencial y energía de activación global para la etapa de combustión para muestra in natura.....	113
4.8.4 factor pre-exponencial y energía de activación global para la etapa de combustión para muestra torrificada.....	114
4.9. Validación de ajuste .....	115
4.10. Esquema de Reacciones Independientes y Paralelas (ERIP).....	119
4.11. Relación Aire Combustible.....	122
5. Conclusiones .....	125
Referencias bibliográficas .....	128

**Lista de Tablas**

Tabla 1. Tipos de biomasa cosechada .....	32
Tabla 2. Principales modelos cinéticos globales (modelos de ajuste e modelos libres) encontrados en la literatura para describir la descomposición térmica de biomosas. ....	43
Tabla 3. Formas integrales y diferenciales de modelos de reacción para cinética de estado sólido .....	47
Tabla 4. Valores de temperaturas y tiempos de residencia de los ensayos de torrefacción .....	54
Tabla 5. Condiciones experimentales aplicadas a los análisis termogravimétricos .....	59
Tabla 6. Especificaciones de un medidor de gases QROTECH, modelo QRO – 401.....	74
Tabla 7. Análisis de porcentaje de humedad .....	75
Tabla 8. Análisis de materia volátil .....	76
Tabla 9. Análisis de cenizas .....	76
Tabla 10. Resumen y comparación análisis próximo .....	77
Tabla 11. Análisis elemental .....	79
Tabla 12. caracterización lignocelulósica .....	79
Tabla 13. PCS muestras torrefactadas.....	80
Tabla 14. Poder calorífico. ....	81
Tabla 15 Rangos de temperatura referentes a cada etapa de descomposición. ....	85

Tabla 16. Modelos de menor desviación, pirólisis oxidativa, muestra in natura. ....	101
Tabla 17. Modelos de menor desviación, pirólisis oxidativa. ....	103
Tabla 18. Modelos de menor desviación, combustión, muestra in natura. ....	106
Tabla 19. Modelos de menor desviación, combustión, muestra torrefactada. ....	108
Tabla 20. Parámetros cinéticos determinados para la etapa de pirólisis oxidativa en muestra in natura. ....	112
Tabla 21. Parámetros cinéticos determinados para la etapa de pirólisis oxidativa en muestra torrefactada. ....	113
Tabla 22. Parámetros cinéticos determinados para la etapa de pirólisis oxidativa en muestra torrefactada. ....	114
Tabla 23. Parámetros cinéticos determinados para la etapa de combustión. ....	115
Tabla 24. desviación Runge-Kutta. ....	116
Tabla 25. parámetros cinéticos ....	121
Tabla 26. análisis de gases. ....	122

**Lista de Figuras**

Figura 1. Estructura Celular de la hemicelulosa .....	34
Figura 2. Estructura molecular de la celulosa.....	35
Figura 3. Etapas de volatilización de los principales componentes de biomasa. ....	49
Figura 4. Recipientes cerámicos y placas de Petri usados para depositar la muestra en procesos de torrefacción.....	53
Figura 5. Horno de mufla para los ensayos de torrefacción .....	53
Figura 6. Controlador de temperatura de la mufla .....	53
Figura 7. Programa de control de temperatura PID del horno de mufla para un proceso de secado y torrefacción a 275 °C durante 30 minutos. ....	55
Figura 8. Balanza termogravimétrica Discovery 5500 .....	60
Figura 9. Flujograma para el cálculo de la energía de activación utilizando el método de Friedman .....	63
Figura 10. Flujograma para el cálculo de la energía de activación utilizando el método de Ozawa-Flynn-Wall.....	64
Figura 11. Flujograma para el cálculo de la energía de activación utilizando el método de Coats-Redfern modificado.....	65
Figura 12. Flujograma para el cálculo de la energía de activación utilizando el método de Vyazovkin.....	66

Figura 13. Flujograma para el cálculo del factor pre-exponencial .....	69
Figura 14. Caldera de biomasa .....	72
Figura 15. Medidor de gases QROTECH, modelo QRO – 401. ....	73
Figura 16. comportamiento de descomposición de la masa normalizada en función de la temperatura. in natura; torrefactada a 275°C por 30 min. ....	84
Figura 17. comportamiento DTG normalizada en función de la temperatura. in natura; torrefactada a 275°C por 30 min. ....	84
Figura 19. Relación de conversión vs temperatura para la pirolisis oxidativa. in natura; torrefactada a 275°C a 30 min .....	87
Figura 20. Relación de conversión vs temperatura para la combustión. (a) in natura; (b) torrefactada a 275°C por 30 min .....	87
Figura 21. Relación del logaritmo natural de la variación de la conversión en función de 1/T para $\alpha$ entre 0,05 a 0,95. Para el proceso de pirolisis oxidativa, según Friedman. (a) in natura; (b) torrefactada a 275°C por 30min .....	89
Figura 22. Relación del logaritmo natural de la variación de la conversión en función de 1/T para $\alpha$ entre 0,05 a 0,95. en el proceso de combustión, según Friedman. (a) in natura; (b) torrefactada a 275°C por 30min.....	90
Figura 23. Relación de la tasa de calentamiento en función de 1/T a partir del modelo de Ozawa. Para el proceso de pirolisis oxidativa, según Ozawa. (a) in natura; (b) torrefactada a 275°C por 30min.....	92

Figura 24. Relación de la tasa de calentamiento en función de  $1/T$  a partir del modelo de Ozawa.

Para el proceso de combustión, según Ozawa. (a) in natura; (b) torrefactada a  $275^{\circ}\text{C}$  por 30 m..93

Figura 25. Relación función de la tasa de calentamiento respecto al inverso de  $T$  a partir del

modelo de coast. Para el proceso de pirólisis oxidativa. (a) in natura; (b) torrefactada a  $275^{\circ}\text{C}$ . ..95

Figura 26. Relación función de la tasa de calentamiento respecto del inverso de  $T$  a partir del

modelo de coats. Para el proceso de combustión. (a) in natura; (b) torrefactada a  $275^{\circ}\text{C}$  por

30min.....96

Figura 27. comparación del comportamiento de la energía en función de la conversión para el

proceso de pirólisis oxidativa entre los modelos utilizados. (a) in natura; (b) torrefactada a  $275^{\circ}\text{C}$

por 30min.....98

Figura 28. comparación del comportamiento de la energía en función de la conversión para el

proceso de combustión entre los modelos utilizados. (a) in natura; (b) torrefactada a  $275^{\circ}\text{C}$  por

30min.....99

Figura 29. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de reacción de orden  $n$  en

pirólisis oxidativa muestra in natura. ....102

Figura 30. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de difusión en pirólisis

oxidativa muestra in natura.....102

Figura 31. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelo de reacción de orden en

pirólisis oxidativa muestra torrefactada. ....105

Figura 32. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,45-0,85) modelo de difusión ZH en pirólisis

oxidativa muestra torrefactada.....105

Figura 33. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de reacción de orden en combustión, muestra in natura. ....	107
Figura 34. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de difusión en combustión muestra in natura. ....	107
Figura 35. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de función de orden n en combustión muestra in natura. ....	109
Figura 36. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de difusión en combustión muestra in natura. ....	109
Figura 37. Linealización de la tasa de reacción en función del inverso de la temperatura en la etapa de pirólisis oxidativa, muestra in natura. ....	111
Figura 38. Linealización de la tasa de reacción en función del inverso de la temperatura en la etapa de pirólisis oxidativa en muestra torrefactada a 275°C por 30min. ....	112
Figura 39. Linealización de la tasa de reacción en función del inverso de la temperatura en la etapa de combustión en muestra in natura. ....	113
Figura 40. Linealización de la tasa de reacción en función del inverso de la temperatura en la etapa de combustión en muestra torrefactada a 275°C por 30min. ....	114
Figura 41. Pirólisis oxidativa, muestra in natura. ....	117
Figura 42. Pirólisis oxidativa, muestra torrefactada. ....	117
Figura 43. Combustión, muestra in natura. ....	118
Figura 44. Combustión, muestra torrefactada. ....	118

Figura 45. Esquema de reacciones paralelas para 5°C/min.....	119
Figura 46. Esquema de reacciones paralelas para 10°C/min.....	120
Figura 47. Esquema de reacciones paralelas para 15°C/min.....	120

### Lista de Apéndices

“Los apéndices están adjuntos en el CD y puede visualizarlos en base de datos de la biblioteca

Apéndice 1. Procedimiento para determinar el porcentaje de volátiles según la norma E872 – 82 (2013) – Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels.

Apéndice 2. Procedimiento para determinar el porcentaje de volátiles según la norma ASTM E1755 –01 (2007) – Standard Test Method for Ash in Biomass

Apéndice 3. Procedimiento para determinar el poder calorífico superior (PCS) según la norma Standard Method of Test for Heat Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels Bomb Calorimeter (ASTM D-240 09).

Apéndice 4. A 1a datos para cálculo de Energía a partir del modelo de Friedman para pirólisis oxidativa, muestra in natura

Apéndice 5. datos para cálculo de Energía a partir del modelo de Friedman para pirólisis oxidativa, muestra torrefactada

Apéndice 6. datos para cálculo de Energía a partir del modelo de Friedman para combustión, muestra in natura

Apéndice 7. Datos para cálculo de Energía a partir del modelo de Friedman para combustión, muestra torrefactada

Apéndice 8. Valores para cálculo de energía de activación a partir del modelo de Ozawa-Flynn-Wall (1964, 1965), en la pirólisis, muestra in natura

Apéndice 9. Valores para cálculo de energía de activación a partir del modelo de Ozawa-Flynn-Wall (1964, 1965), en la pirólisis, muestra torrefactada

Apéndice 10. Valores para cálculo de energía de activación para el modelo de Ozawa-Flynn-Wall (1964, 1965) en la combustión, muestra in natura.

Apéndice 11 Valores para cálculo de energía de activación para el modelo de Ozawa-Flynn-Wall (1964, 1965) en la combustión, muestra torrefactada

Apéndice 12. Valores para cálculo de energía de activación en la pirólisis a partir del modelo de Coats-Redfem Modificado, CRM., muestra in natura.

Apéndice 13. Valores para cálculo de energía de activación en la pirólisis a partir del modelo de Coats-Redfem Modificado, CRM., muestra torrefactada.

Apéndice 14. Valores para cálculo de energía de activación en la combustión a partir del modelo de Coats-Redfem Modificado, CRM., muestra in natura.

Apéndice 15. Valores para cálculo de energía de activación en la combustión a partir del modelo de Coats-Redfem Modificado, CRM., muestra torrefactada.

Apéndice 16. Datos para cálculo de Energía a partir del modelo de Vyazovkin para pirólisis oxidativa, muestra in natura

Apéndice 17. Datos para cálculo de Energía a partir del modelo de Vyazovkin para pirólisis oxidativa, muestra torrefactada

Apéndice 18. Datos para cálculo de Energía a partir del modelo de Vyazovkin para combustión, muestra in natura.

Apéndice 19. Datos para cálculo de Energía a partir del modelo de Vyazovkin para combustión, muestra torrefactada.

Apéndice 20. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de nucleación en pirólisis oxidativa muestra in natura.

Apéndice 21. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de nucleación en pirólisis oxidativa muestra torrefactada.

Apéndice 22. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de tasa sigmoidea en pirólisis oxidativa muestra in natura

Apéndice 23. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de tasa sigmoidea en pirólisis oxidativa muestra torrefactada.

Apéndice 24. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de área, volumen y nucleación en pirólisis oxidativa muestra in natura.

Apéndice 25. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de área, volumen y nucleación en pirólisis oxidativa muestra torrefactada.

Apéndice 26. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelo de difusión ZH en pirólisis oxidativa muestra in natura.

Apéndice 27. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de difusión en pirólisis oxidativa muestra torrefactada.

Apéndice 28. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de área, volumen y nucleación en combustión, muestra in natura.

Apéndice 29. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de área, volumen y nucleación en combustión, muestra torrefactada.

Apéndice 30. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de tasa sigmoidea en pirólisis oxidativa, muestra in natura.

Apéndice 31. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de tasa sigmoidea en pirólisis oxidativa, muestra torrefactada.

Apéndice 32. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de área, volumen y nucleación en combustión, muestra in natura.

Apéndice 33. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de área, volumen y nucleación en combustión, muestra torrefactada.

Apéndice 34. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de difusión en combustión muestra in natura.

Apéndice 35. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelo de difusión ZH en combustión muestra torrefactada

## Resumen

Título: Estudio de la combustión de la borra de café como alternativa de aprovechamiento de este residuo \*

Autores: Andrés Felipe Méndez Bernal, Angie Fernanda Ramírez Calderón\*\*.

Palabras Clave: Biomasa, borra de café, combustión, torrefacción, pirolisis, caracterización fisicoquímica, cinética de descomposición, energía de activación, métodos isoconvencionales, poder calorífico, termogravimetría.

Descripción: La necesidad energética de muchos países los ha llevado a optar por el uso de energías renovables, una de las más estudiadas es el uso de residuos orgánicos para la generación de biocombustible. Colombia siendo un país productor de café, genera una gran cantidad de residuo del mismo, este trabajo propuso evaluar las características de la borra del café con el fin de su aprovechamiento en el proceso de combustión. A partir de la caracterización realizada en el análisis próximo y último, se determinó que la borra de café tiene un alto contenido de humedad y un alto valor de poder calorífico, este resultado se consolidó comparando los valores obtenidos con los resultados de otros autores que realizaron el estudio con otras biomásas. Se seleccionó el proceso de torrefacción como el tratamiento térmico que mejoraría las características de la biomasa. Posteriormente, se realizaron pruebas de termogravimetría para la biomasa *in natura* y torrefactada y con los resultados obtenidos se desarrollaron cuatro modelos cinéticos que describían la cinética de descomposición de la biomasa a tres velocidades de calentamiento.

Mediante el desarrollo del esquema de reacciones independientes y paralelas, se analizó la descomposición de cada uno de los principales elementos de la borra de café. Adicionalmente, se produjo la combustión de la biomasa torrefactada en una caldera y al analizar el gas producto, se determinó de forma experimental la relación aire-combustible del proceso, estos resultados se compararon con los valores teóricos para la validez de los resultados. Los resultados que se presentan en este trabajo describen la caracterización de la borra de café y su viabilidad como materia orgánica para el proceso de combustión.

---

\* Trabajo de grado

\*\*Facultad físico mecánicas. Escuela de ingeniería mecánica. Director Yesid Javier Rueda Ordoñez

### Abstract

Title: Study of the combustion of coffee beans as an alternative to use this residue\*

Authors: Andrés Felipe Méndez Bernal, Angie Fernanda Ramírez Calderón\*\*

Keywords: Biomass, combustion, roasting, pyrolysis, physicochemical characterization, decomposition kinetics, activation energy, isoconventional methods, calorific value, thermogravimetry.

Description: The energy need of many countries has led them to opt for the use of renewable energy, one of the most studied is the use of organic waste for the generation of biofuel. Colombia being a coffee producing country, generates a large amount of waste from it, this work proposed to evaluate the characteristics of the coffee erase in order to be used in the combustion process.

From the characterization carried out in the next and last analysis, it was determined that the coffee bean has a high moisture content and a high calorific value, this result was consolidated by comparing the values obtained with the results of other authors who performed the study with other biomass. The roasting process was selected as the heat treatment that would improve the characteristics of the biomass. Subsequently, thermogravimetry tests were performed for in natural and roasted biomass and with the results obtained four kinetic models were developed that described the kinetics of biomass decomposition at three heating rates.

Through the development of the independent and parallel reaction scheme, the decomposition of each of the main elements of the coffee bean was analyzed. Additionally, the combustion of the roasted biomass in a boiler took place and when analyzing the product gas, the air-fuel ratio of the process was determined experimentally, these results were compared with the theoretical values for the validity of the results. The results presented in this work describe the characterization of the coffee bean and its viability as organic matter for the combustion process. Coffee as a consumer product is an abundant crop and widely used in the world, large quantities of production are recorded every year and increases every time. In 2018, a total of 50,431 per thousand bags of 60 Kg (3.03 Mt) of coffee ready for consumption were generated, in Colombia there is a production of 1800 per thousand bags of 60 Kg (0.11Mt) of coffee according to the international coffee organization (ICO, 2019). Proportionally, this generates a waste of organic characteristics like all biodegradable waste. Although these wastes consist of compounds that may have commercial interest, this plant material does not have a specific defined use.

After a survey conducted in the city of Duitama in the department of Boyacá and Piedecuesta in the department of Santander, Colombia, it was shown that 90% of the people surveyed choose to dispose of the waste.

From this problem, the intention was born to look for an alternative of energy use based on the study of the combustion of the material.

---

\* Bachelor thesis

\*\*Facultad físico mecánicas. Escuela de ingeniería mecánica. Director Yesid Javier Rueda Ordoñez

## **Introducción y motivación**

En los últimos años el sector cafetero presentó un crecimiento significativo, aumentando su valor de consumo un 1.8% anual, cerrando el 2018 con 30 millones de sacos producidos, según (Clavijo, 2018) la producción y consumo de café es parte importante de la economía global, principalmente de los países desarrollados, se hace necesario mantener las buenas practicas cafeteras con el fin de cumplir con la demanda que aumenta cada año.

Actualmente, la ciencia está en la constante búsqueda de soluciones a problemas ambientales, dentro de las alternativas más comunes y eficientes está el aprovechamiento de residuos orgánicos, esto se logra a partir de tratamientos térmicos a determinadas condiciones para mejorar sus características fisicoquímicas y térmicas para utilizarlo como combustible o materia prima.

Según la (Organización Internacional de Café, 2019), en su informe sobre la producción global del producto, muestra cifras elevadas en la elaboración y el consumo que, a su vez permite dar una idea de los desechos generados sin un propósito específico; lo que para los investigadores de la presente investigación fue una motivación para buscar una alternativa que permita el aprovechamiento de la borra de café como combustible.

Inicialmente se seleccionará y recolectarán muestras de borra de café a las cuales se les realizarán pretratamientos térmicos para luego seleccionar aquellas que revelen mayor poder calorífico y finalmente se hará una caracterización fisicoquímica y térmica.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo General

Evaluar el aprovechamiento de la borra de café en procesos de combustión, cumpliendo así con la misión de la universidad industrial de Santander y de la escuela de ingeniería mecánica de dar solución al manejo de residuos sólidos.

### 1.2 Objetivos Específicos

- Determinar las características físicas, químicas y térmicas de la borra de café (*in natura*) siguiendo las normas ASTM (E871-82; E872-82; 1755-01; D240-09), siendo estas: Volátiles, ceniza, carbón fijo, humedad (*in natura*); Lignina, hemicelulosa, celulosa y extractivos; Carbono, Hidrógeno, Nitrógeno, Oxígeno, Azufre y poder calorífico superior e inferior.
- Seleccionar un pretratamiento térmico que mejore las características de las muestras en función de las variables tiempo y temperatura.
- Escoger una correlación matemática basada en la ley de Arrhenius para la predicción del comportamiento térmico y de las reacciones del proceso de combustión.
- Determinar experimentalmente la relación aire-combustible para el proceso de combustión más eficiente utilizando un medidor de gases.

## **2 Revisión bibliográfica**

El propósito de éste capítulo fue mostrar teóricamente los conceptos utilizados en el desarrollo de la investigación, tales como: los principios básicos en el eje fundamental del estudio, las herramientas y los procesos a desarrollar para la óptima consolidación de los resultados.

### **2. Marco teórico**

#### **2.1. Biomasa para fines energéticos**

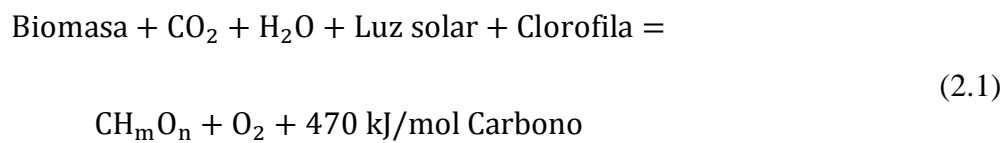
La búsqueda de fuentes de energía renovables y sostenibles de biomasa ha dado una prominencia que había perdido durante la revolución industrial tras el descubrimiento de carbón. La participación de la biomasa en el cumplimiento de la mezcla de energía primaria del mundo actual según (Basu, 2010) está en un nivel modesto de 24% en el año 2016; pero dada la creciente preocupación por el calentamiento global y la sostenibilidad, esta proporción es probable que aumente a 30% en 2020.

El uso más común de la biomasa para la energía es la combustión directa, seguido por la gasificación, carbonización y la pirólisis. Por otro lado, la torrefacción es una opción relativamente nueva de conversión de biomasa en su aplicación de cocombustión para la energía generada por el carbón vegetal (Basu, 2010).

El término biomasa se refiere a toda materia orgánica de origen vegetal y animal, incluidos: madera, cultivos agrícolas y residuos, residuos sólidos urbanos, residuos de animales, residuos alimenticios, plantas acuáticas y algas (Demirbas, 2001)

**2.1.1 Fotosíntesis:** La energía almacenada en la biomasa vegetal, proviene de la energía solar acumulada en el proceso de la fotosíntesis, convirtiéndola en una fuente de energía renovable y efectiva; también es una fuente de carbono que puede ser convertida en combustibles sólidos, líquidos y gaseosos (Demirbas, 2001).

En presencia de la luz solar a longitudes de onda específicas, las plantas convierten el CO<sub>2</sub> en glucosa y oxígeno como producto de desecho, tal proceso se representa en siguiente ecuación:



La clorofila junto con la energía solar, generan la reacción de fotosíntesis, dando como producto final la glucosa, a su vez, esta es necesaria para generar energía tras un proceso llamado respiración celular.

A su vez en este proceso el oxígeno se usa para descomponer la glucosa y producir energía como una reacción opuesta a la fotosíntesis, donde la glucosa (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O) y el oxígeno se convierten en CO<sub>2</sub> y energía.



La energía liberada por esta reacción permanece almacenada como fuente energética para el metabolismo y es llamada como trifosfato de adenosina (ATP) (Basu, 2010).

El autor (Basu, 2010, pág. 2) expresa que, de la gran cantidad de biomasa en la tierra, sólo el 5% (13,5 mil millones de toneladas métricas) puede ser potencialmente útil para producir

energía; incluso esta cantidad es lo suficientemente grande como para proporcionar alrededor del 26% del consumo de energía del mundo, lo que equivale a 6 mil millones de toneladas de petróleo.

**2.1.2. Productos de la biomasa.** Existen tres tipos de combustibles primarios que surgen a partir de la biomasa (De Lucas Herguedas & Del Peso Taranco, 2012), siendo los siguientes:

- Los combustibles sólidos como el carbón de leña, la biomasa torrefactada, biocoke, biochar e hidrochar.
- Los combustibles líquidos tales como: el etanol, Biodiesel, Metanol, aceite vegetal y aceite de pirólisis.
- Los combustibles gaseosos como: [biogás ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ), gas productor ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) y gases de síntesis ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ )].

Sus principales aplicaciones en la industria para estos tipos de combustible pueden ser:

- Química industrial para la producción de metanol, fertilizantes, fibra sintética y otros productos químicos.
- Industrias de energía para la generación de calor y electricidad.
- Industrias de transporte para la producción de gasolina y diésel.
- Industrias del medio ambiente para la captura de  $\text{CO}_2$  y otros contaminantes.

Los principales tipos de biomasa son los celulósicos, en la tabla que se muestra a continuación (Tabla 1. Tipos de biomasa cosechada) muestra los dos tipos de biomasa cosechada en los alimentos, en las categorías no alimenticias y finalmente indica los posibles productos de conversión de ellos.

A pesar de los buenos resultados, en algunos casos no puede ser sostenible debido a que desvía el mercado alimenticio al mercado de la energía, generando consecuencias económicas, sociales y políticas (Basu, 2010).

Tabla 1. *Tipos de biomasa cosechada*

<b>Productos agrícolas</b>	Maíz, caña de azúcar, remolacha azucarera, trigo, etc...	Producen etanol
	Colza, soja, semilla de palma girasol, etc.	Producen biodiesel
<b>Materiales lignocelulósicos</b>	Paja, cereales, plantas, cáscaras, madera, chatarra, borra, etc...	Puede producir etanol, biolíquido y gas

Fuente: Adaptada de (Basu, 2010).

## 2.2 Biomasa Lignocelulósica

La borra de café hace parte de la biomasa lignocelulosa, por tanto, se debe describir con detalle este tipo de biomasa.

El material lignocelulósico es la parte fibrosa sin almidón de la materia vegetal, constituida principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina; a diferencia de los carbohidratos o almidón, la lignocelulosa no es fácilmente digerible por los humanos; por ejemplo: el ser humano puede comer arroz siendo este un carbohidrato, pero no puede digerir su cáscara o paja porque estas son lignocelulósicas. En el caso del café se consumen los extractivos que se desprenden en su preparación, pero, no se puede digerir la semilla o la borra porque son materiales lignocelulosos.

Los materiales lignocelulósicos no hacen parte de la cadena alimenticia de las personas por lo cual se pueden usar para otro tipo de aprovechamiento (Basu, 2010).

**2.2.1 Residuos secundarios de biomasa:** WSW (Waste Biomass) es un material también llamado biomasa secundaria, ya que deriva de un residuo primario u original utilizado en algún proceso para consumo o uso en particular. Por otro lado, es una fuente importante de residuos de biomasa que proviene de fuentes renovables como restos de comida, recortes de césped, hojas y papeles.

El caso particular de la borra de café se puede incluir dentro del grupo de los residuos secundarios de biomasa ya que, se obtiene posterior a un proceso de varias etapas hasta convertirse en desecho.

**2.2.2 Estructura de la biomasa:** La biomasa es una mezcla compleja compuesta por materiales orgánicos tales como carbohidratos, grasas y proteínas; también por pequeñas cantidades de minerales como el sodio, fósforo, calcio e hidrógeno; además sus principales componentes tales como:

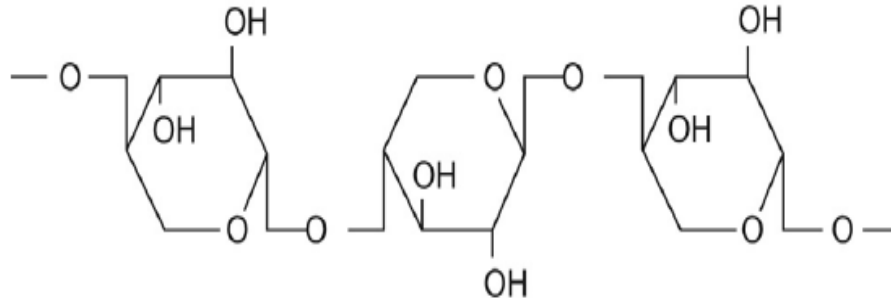
**Extractivos:** Consiste en las sustancias presentes en el tejido vegetal o animal que se puede separar mediante tratamiento sucesivo con disolventes y se puede recuperar por evaporación de la solución. Esto incluye las proteínas, aceite, almidón y azúcar (Mohan, Pittman , & Steele, 2006).

**Hemicelulosa:** Es un polímero complejo, compuesto de grupos heterogéneos de polisacáridos como: pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) y hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) que forman cadenas lineales ramificadas; y los ácidos 4-O-metilglucurónico, D-galacturónico y D-glucurónico con enlaces  $\beta$ -1. La hemicelulosa es un material responsable de entregar flexibilidad

a las fibras; ella está formada por una combinación de polisacáridos de cadena ramificada y con bajo peso molecular, los cuales están asociados con la celulosa en el tejido de las plantas (Razera, 2006).

Según (Mohan, Pittman , & Steele, 2006), la degradación térmica de la hemicelulosa ocurre en el intervalo de temperaturas de 130 a 260°C la mayor pérdida se produce por encima de los 180°C.

Debido a su composición química y su relación con la lignina, la estructura química de la hemicelulosa es más compleja que la celulosa, ya que la cadena principal es rica en ramificaciones unidas por medio de uniones glicosídicas como lo afirma (Shen, Zhang, Xue, Guan, & Xiao, 2015)



*Figura 1. Estructura Celular de la hemicelulosa*

Fuente: Basada en (Basu, 2010).

**Celulosa:** Es el principal componente de la biomasa celulósica (almidones) y lignocelulosa (bagazo, hojas, frutos, etc); constituye entre 40 y 60% del contenido de la pared celular de la madera de latifoliadas y coníferas. También es un polímero de alto peso molecular que forma fibras de la biomasa; tiene una estructura de 7000 a 15000 moléculas de glucosa (Basu, 2010).

La celulosa es importante porque favorece la rigidez en las células vegetales, al someterla a un tratamiento térmico, ocurren fenómenos de contracción que provocan variaciones dimensionales (Nhuchhen, Basu, & Acharva, 2014).

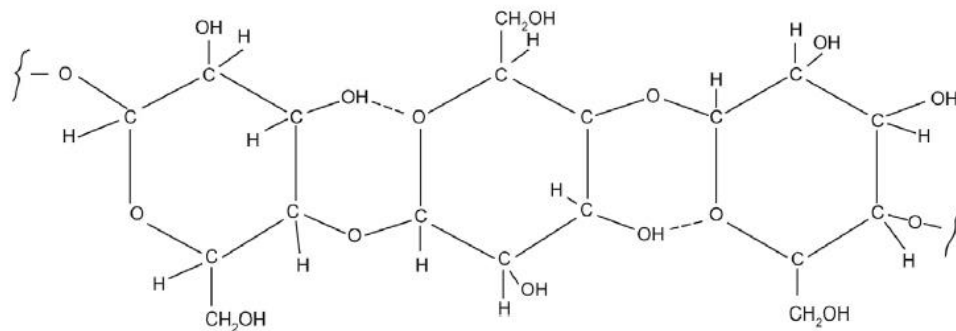


Figura 2. Estructura molecular de la celulosa

Fuente: Basada en (Basu, 2010).

**Lignina:** Es un polímero no cristalino, amorfo, tridimensional y ramificado con base estructural de unidades enil-propano ( $C_{10}H_{15}O_3$ )<sub>n</sub>, con un gran número de ciclos aromáticos unidos entre ellos por ciclos de furano o enlaces éter ( $\beta$ -O-4-arilo). Se forma de la unión de varios ácidos, alcoholes fenilpropílicos y múltiples azúcares; se origina en la pared celular de muchas células vegetales.

La lignina se localiza, principalmente, en la lámina media, donde se deposita durante la lignificación del tejido vegetal; cubriendo los espacios en la pared celular entre los componentes de celulosa, hemicelulosa y pectina (Brebú & Vasile, 2010).

Los autores también expresan que la estructura de la lignina tiene diversas estabilidades térmicas; por lo tanto, se rompe a diferentes temperaturas, se descompone a un intervalo amplio de temperaturas, que varían de 280 a 900 °C, debido a los diferentes grupos funcionales que la componen y la completa desvolatilización.

Para (Mohan, Pittman , & Steele, 2006) este polímero registra que, a temperaturas de 250 a 500 °C, es el elemento estructural más difícil de descomponer térmicamente.

## **2.3 Procesos De Conversión**

**2.3.1 Combustión:** Ya que la civilización empieza con el descubrimiento del fuego, la combustión representa el medio más antiguo de la utilización de la biomasa. Químicamente, la combustión es una reacción exotérmica entre el oxígeno y los hidrocarburos en la biomasa; a su vez, esta se oxida en dos compuestos estables principales H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.

El calor liberado por la reacción en presencia de oxígeno, es actualmente la mayor fuente de consumo de energía a partir de biomasa.

La cinética de descomposición por combustión generalmente se estudia con dos enfoques, métodos isoconvencionales (reacción de un solo paso) y el esquema de reacciones paralelas independientes.

**2.3.2 Carbonización:** La carbonización incluyendo torrefacción es eficaz en la utilización de la biomasa como combustible sólido limpio y conveniente. En la torrefacción la biomasa se calienta lentamente a 200-300 °C y sin o con muy poco contacto con el oxígeno logra alterar la estructura química de hidrocarburos para aumentar su contenido de carbono y reducir la cantidad de oxígeno. Además, la torrefacción aumenta la densidad de energía de la biomasa, por tanto, estos atributos mejoran el valor comercial del material para la producción de energía (Tito Ferro, Beatón Soler, & Zanzi, 2009).

## 2.4 Caracterización Fisicoquímica

**2.4.1 Análisis próximo:** Este análisis está compuesto por contenido de cenizas, humedad, materia volátil y carbono fijo.

**2.4.1.1 Cenizas:** Es la materia inorgánica de la biomasa. Las cenizas son compuestos inorgánicos que pueden actuar como catalizadores propiciando las reacciones químicas en procesos termoquímicos. Sin embargo, estas pueden ocasionar problemas de operación, relacionados con la posibilidad de fundición de este residuo, lo cual ocasiona obstrucción de los equipos. La determinación de estas se puede realizar mediante la norma ASTM E1755 – 0115.

**2.4.1.2 Contenido de humedad:** La humedad en la biomasa es un compuesto que no es aprovechable energéticamente, por lo tanto, es importante mantener los niveles de humedad al mínimo. En general, el contenido de humedad en la biomasa afecta la calidad del gas y además reduce la energía obtenible, debido a que se requiere energía para vaporizarla.

El contenido de humedad se determinó utilizando la norma ASTM E1756 – 0816 para la determinación de sólidos totales en la biomasa.

**2.4.1.3 Materia volátil y carbono fijo:** El contenido de materia volátil y carbón fijo sirve para medir con qué facilidad la biomasa puede ser empleada en los procesos de conversión termoquímica. El carbón fijo se halla por diferencia entre la biomasa, la cantidad de humedad, volátiles y cenizas.

**2.4.2 Análisis elemental:** Permite obtener el contenido de Nitrógeno, Hidrógeno, carbón y Oxígeno en base libre de agua y ceniza. Este análisis se hizo usando el método propuesto por Parikh.

**2.4.2.1 Correlaciones de Parikh:** Con el fin de determinar la composición elemental de la biomasa, se considera una correlación que usa datos de 450 puntos y 100 puntos adicionales para su validación y que ofrece predicciones con error absoluto promedio de 3.74% y error de sesgo promedio de 1.12%.

Para obtener la correlación, se han usado datos aproximados de diferentes biomasa y desechos de agricultura, esto con el objetivo de cubrir un rango mayor de diferentes valores de carbono fijo, materia volátil, contenido de cenizas, así como el contenido de carbón, hidrogeno y oxígeno.

A partir de la selección de datos, se evidenció que el contenido de carbón elemental, hidrogeno y oxigeno es proporcional al contenido de carbón fijo y materia volátil del material (Parikh, 2006).

## 2.5 Poder Calorífico Superior e Inferior

El poder calorífico representa la cantidad de energía liberada en forma de calor cuando un material es quemado completamente, se expresa en unidad de masa o de volumen, en el Sistema Internacional será dada en  $\text{kJ.kg}^{-1}$  o  $\text{kJ.m}^{-3}$ . El poder calorífico de una biomasa es relativamente bajo, especialmente en base volumétrica, debido a la baja densidad de la misma (Ramos, 2013).

La presencia de agua en los gases resultantes de la combustión condiciona la definición en Poder Calorífico Superior (PCS) y Poder Calorífico Inferior (PCI). El Poder Calorífico Superior se define cuando el vapor de agua generado se encuentra totalmente condensado, es decir, se consigue un aporte de energía debido al cambio de fase del agua y el Poder Calorífico Inferior (PCI) se define suponiendo que el vapor de agua contenido en los gases resultantes de la combustión no se condensa y se calcula descontando el calor latente del valor de PSC.

## **2.6 Análisis de Descomposición Térmica**

El estudio de la cinética de descomposición de un material es de vital importancia ya que, la compleja interpretación de los fenómenos hace que el modelado cinético sea un paso principal para el desarrollo de la investigación; además permite simular curvas completas del comportamiento de la conversión en el tiempo, controlar y optimizarlos parámetros del proceso y diseñar reactores industriales (Sbirrazzuoli , Vincent, Mejía , & Guigo, 2009).

Para hacer posible este estudio existen algunas técnicas conocidas como: el análisis cinético de descomposición de barrido (DSC), análisis mecánico dinámico (DMA), análisis termogravimétrico (TGA) y su derivada (DTG) (Rueda Ordóñez & Tonnous , 2013).

En mediciones de TG, la masa se calienta a una temperatura específica en función del tiempo mientras que el DTG proporciona la velocidad de reacción (White, Cantallo, & Legendre, 2011).

Existen dos tipos de TG, isotérmico y no isotérmico; el primero consiste en descomponer la muestra a una temperatura específica y el segundo es una variación de temperatura en el tiempo a una tasa de calentamiento “ $\beta$ ” específica y constante (Rueda Ordóñez & Tannous, 2016).

**2.6.1 Modelado cinético de la descomposición térmica:** Los métodos clásicos para comprender el comportamiento térmico de la biomasa y la cinética suponen que la descomposición térmica podría ser bien descrita por una reacción de un solo paso (coats y Redfern, 1965; flynn y wall, 1966; Horowitz y Metzger, 1963; Kissinger, 1957). Inicialmente se deben convertir a masa normalizada  $W$  los datos de masa seleccionados para el análisis del TG, usando la Ecuación 2.3 donde  $m$  es la masa en el tiempo y  $m_0$  la masa inicial.

$$W = \frac{m}{m_0} \quad (2.3)$$

Seguidamente, las curvas DTG obtenidos por el diferencial (ecuación 2.4a) deben ser también normalizados a partir de la Ecuación 2.4b.

$$DTG = \frac{dm}{dt} \quad (2.4a)$$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{dm}{dt} \frac{1}{m_0} \quad (2.4b)$$

Para el estudio cinético es necesario seleccionar un dominio de datos que contengan la principal gama de desvolatilización, utilizando la Ecuación 2.5 se calculan los valores de conversión  $\alpha_{exp}$ . La cual muestra una medida adimensional de la cantidad de reactivos que han sido convertido en productos. También la tasa de conversión  $(d\alpha/dt)_{exp}$  a partir de la Ecuación 2.6 donde:

$$\alpha_{exp} = \frac{W_0 - W}{W_0 - W_f} \quad (2.5)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{exp} = -\frac{dW}{dt} \frac{1}{W_0 - W_f} \quad (2.6)$$

La ecuación que representa la tasa de conversión teórica está dada por la Ecuación 2.7 donde ( $E$ ) es la energía de activación la cual es tomada de los modelos isoconvencionales,  $A$  es el factor pre-exponencial,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura absoluta.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{teórica} = [f(\alpha)]A \left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] \quad (2.7)$$

La energía de activación de reacciones de estado sólido no tiene importancia, excepto en algunos casos raros, que tienen más sentido experimental que teórico. También, debido a las imperfecciones del material, la energía de activación de los sólidos varía con la evolución de la reacción, en el caso de la biomasa, la energía de activación cambia de acuerdo a la reacción de cada componente (Rueda Ordóñez & Tannous, 2016).

## 2.7. Modelos Isoconvencionales

Con base en la forma gráfica de las curvas de conversión  $\alpha$  en función del tiempo  $t$  y su derivada ( $da/dt$ ), se han propuesto muchos modelos que pueden describir el comportamiento de descomposición biomasa en estado sólido. Hay que tener en cuenta que en la descomposición térmica existe conjunto de reacciones, donde cada una tiene su propia energía de activación, es común en estos modelos el uso de energía media aparente para describir el proceso en general.

Es necesaria la selección de un modelo isoconvencional para determinar entonces la energía de activación ( $E$ ) dada por el modelo que mejor describa el comportamiento de descomposición térmica.

El modelo isoconvencional se basa en el principio de que la velocidad de reacción a un nivel de conversión constante es función solamente de la temperatura (VYAZOVKIN, 2006;

SBIRRAZZUOLI, 2013). Esto se demuestra a partir de la derivada del logaritmo de la tasa de reacción (ecuación 2.7), de donde se obtiene la Ecuación 2.8

$$\left[ \frac{\partial \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\partial T} \right]_{\alpha} = \left[ \frac{\partial \ln k(t)}{\partial T} \right]_{\alpha} + \left[ \frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T} \right]_{\alpha} \quad (2.8)$$

Debido a que se analiza a una conversión constante, el valor de  $f(\alpha)$  no depende de la temperatura por tanto es igual a cero.

Para calcular la derivada  $\left[ \frac{\partial \ln k(t)}{\partial T} \right]_{\alpha}$  se utilizó la Ecuación 2.9.

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.9)$$

Para obtener la ecuación:

$$\ln k(T) = \ln A + \ln \left[ \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2.10)$$

Derivando la Ecuación 2.10 en relación del inverso de la temperatura y siendo  $\ln A$  independiente de la temperatura, se tiene que:

$$\left[ \frac{\partial \ln \frac{k(T)}{\partial T} \right]_{\alpha} = -\frac{E}{R} \quad (2.11)$$

Sustituyendo la Ecuación 2.11 en la Ecuación 2.8 se obtiene que:

$$\left[ \frac{\partial \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{\partial T} \right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{RT} \quad (2.12)$$

De acuerdo con la ecuación 2.12, la energía de activación aparente ( $E_{\alpha}$ ) para los modelos isoconvencionales es estimada para cada valor de conversión y pueden ser determinadas sin asumir una función de conversión (Vyazovkin, y otros, 2011).

Entre los modelos isoconvencionales se encuentran los métodos convencionales, que se mencionan a continuación en la tabla 2. Principales modelos cinéticos globales encontrados en la literatura para describir la descomposición térmica de biomásas.

Tabla 2. Principales modelos cinéticos globales (modelos de ajuste e modelos libres) encontrados en la literatura para describir la descomposición térmica de biomásas.

Referencia	Métodos	Observaciones
<i>Métodos Diferenciales</i>		
Friedman (1964)	$\ln \left[ \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,\beta} \right] = \ln [A f(\alpha)] - \frac{E}{RT_{\alpha,\beta}} \quad (2.13)$	Modelo libre No isotérmico Isoconvencional
<i>Métodos Integrales</i>		
van Krevelen, van Heerden e Huntjens (1951)	$\ln[g(\alpha)] = \left[ \left( \frac{A.R}{\beta.E} \right) \left( \frac{0,386}{T_{max}} \right)^{\frac{E}{R.T_{max}}} \cdot (T_{max+1}) \right] + \left[ \frac{E}{R.(T_{max} + 1)} \right] \cdot \ln(T) \quad (2.14)$	Modelo de ajuste No isotérmico
Coats e Redfern (1965)	$\ln \left[ \frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[ \frac{A.R}{\beta.E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (2.15)$	No isoconvencional
Doyle (1961); Ozawa (1965) e Flynn e Wall (1966)	$\log \beta = \left[ \log \left( \frac{AE}{R} \right) - \log[g(\alpha)] - 2,315 \right] - 0,4567 \frac{E}{RT} \quad (2.16)$	Modelo libre No isotérmico
Coats-Redfern Modificado (Braun <i>et al.</i> 1991)	$\ln \left[ \frac{\beta}{[T^2.(1 - 2.R.T/E)]} \right] = \ln \left[ \frac{A.R}{g(\alpha).E} \right] - \frac{E}{R.T} \quad (2.17)$	Isoconvencional

Fuente: Adaptada de Rueda-Ordóñez *et al.* (2015)

**2.7.1 Métodos isoconvencionales Diferenciales:** Los métodos isoconvencionales diferenciales no hacen uso de aproximaciones, siendo más precisos que los métodos integrales (Vyazovkin, y otros, 2014).

A pesar de esto, los métodos isoconvencionales diferenciales pueden presentar error e imprecisión, debido a los métodos derivados aplicados y la suavización de los datos experimentales lo cuales pueden presentar ruidos (Vyazovkin, y otros, 2011).

**2.7.1.1 Método de Friedman:** Para determinar la energía de activación ( $E_a$ ) por medio del método de Friedman (1964) propone la Ecuación 2.18 como solución a la Ecuación 2.7.

$$\ln \left[ \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha, \beta} \right] = \ln[A \cdot f(\alpha)] - \frac{E\alpha}{R \cdot T_{\alpha, \beta}} \quad (2.18)$$

**2.7.2 Métodos isoconvencionales integrales:** Los modelos isoconvencionales integrales se originan a partir de la búsqueda de solución a la ecuación diferencial (2.7), en la cual los límites de integración varían entre la temperatura inicial y final, correspondientes a las conversiones  $\alpha_0$  y  $\alpha_f$ , respectivamente. Así se obtiene entonces la Ecuación (2.19).

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_f} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_f} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (2.19)$$

La función  $g(\alpha)$  es llamada función integral de conversión y es directamente dependiente de las funciones de conversión  $f(\alpha)$ . Los valores de los límites inferiores corresponden a los valores de conversión y temperatura en el tiempo inicial ( $t = t_0$ ), y los límites superiores a los valores de temperatura y conversión finales.

Una forma de expresar la solución integral de temperatura es por medio de la aproximación exponencial de la temperatura dada por  $I(E\alpha, T\alpha) = \left(\frac{E}{R}\right) \cdot p(x)$ , obteniendo así la Ecuación 2.20.

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_f} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} p(x) = \frac{A}{\beta} I(E\alpha, T\alpha) \quad (2.20)$$

**2.7.2.1 Método de Ozawa-Flynn-Wall:** El método de Ozawa (1965) Flynn-Wall (1966) determina el valor de la energía de activación ( $E_a$ ) usando la Ecuación 2.21.

$$\log \beta = \left[ \log\left(\frac{A.E\alpha}{R}\right) - \log[g(\alpha)] - 2,315 \right] - 0,4567 \frac{E\alpha}{R.T} \quad (2.21)$$

**2.7.2.2 Método de Coats-Redfern Modificado:** El método de Coats-Redfern obtiene la energía de activación a partir de la Ecuación 2.22.

$$\ln\left[\frac{\beta}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{A.R}{g(\alpha).E\alpha}\right] - \frac{E\alpha}{R.T} \quad (2.22)$$

**2.7.2.3 Método Avanzado de Vyazovkin:** Con el fin de aumentar la precisión de los modelos isoconvencionales integrales, es posible realizar una corrección aplicando una integración numérica propuesta por Vyazovkin en 1997 (Vyazovkin, y otros, 2011). Partiendo de que  $g(\alpha)$  es independiente de la tasa de calentamiento y permanece constante para cada conversión, se puede definir  $I(E\alpha, T\alpha, i)$  como:

$$I(E\alpha, T\alpha, i) = (E / R) \cdot p(x) \quad (2.23)$$

Donde, la solución de  $I(E\alpha, T\alpha, i)$  puede ser realizada aplicando la aproximación racional de grado 8<sup>th</sup> para los valores de  $x$  propuesta por (Pérez Maqueda & Criado, 2000) presentada en la Ecuación 2.24.

$$p(x) = \left[ \frac{\exp(-x)}{x} \right] \left( \frac{x^7 + 70x^6 + 1886x^5 + 24920x^4 + \dots}{x^8 + 72x^7 + 2024x^6 + 28560x^5 + 216720x^4 + \dots} \right. \\ \left. \frac{\dots + 170136x^3 + 577584x^2 + 844560x + 357120}{\dots + 880320x^3 + 1794540x^2 + 1572480x + 403200} \right) \quad (2.24)$$

La determinación de la energía de activación del método de (Vyazovkin, 1997) fue realizada a

partir de la minimización de la Ecuación 2.23.

$$\Omega = \left| \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{\beta_j I(E_a, T_{a,i})}{\beta_i I(E_a, T_{a,j})} \right| \quad (2.25)$$

Teniendo en cuenta que  $\beta$  corresponde a las velocidades de calentamiento (5, 10 y 15 °C/min) reemplazado, se obtiene la Ecuación 2.26.

$$\Omega = \frac{5 \cdot I(E_a, T_{\alpha,10})}{10 \cdot I(E_a, T_{\alpha,5})} + \frac{5 \cdot I(E_a, T_{\alpha,15})}{15 \cdot I(E_a, T_{\alpha,5})} + \frac{10 \cdot I(E_a, T_{\alpha,5})}{5 \cdot I(E_a, T_{\alpha,10})} + \frac{10 \cdot I(E_a, T_{\alpha,15})}{15 \cdot I(E_a, T_{\alpha,10})} + \frac{15 \cdot I(E_a, T_{\alpha,5})}{5 \cdot I(E_a, T_{\alpha,15})} + \frac{15 \cdot I(E_a, T_{\alpha,10})}{10 \cdot I(E_a, T_{\alpha,15})} \quad (2.26)$$

## 2.8 Determinación de la función de conversión

El método integral de *master plots* consiste en comparar un grupo de modelos cinéticos de reacción ideales (Tabla 3) los cuales corresponden a *master plots* teóricas con los *masters plots* experimentales. La base del método de *master plots* es la normalización aplicada a la Ecuación 2.27, en la cual el parámetro de normalización es la conversión ( $\alpha$ ).

$$\frac{g(\alpha)}{g(0,45)} = \frac{\left[ \frac{A E p(x)}{\beta R} \right]_{\alpha}}{\left[ \frac{A E p(x)}{\beta R} \right]_{0,45}} = \frac{p(x_{\alpha})}{p(x_{0,45})} \quad (2.27)$$

Tabla 3. Formas integrales y diferenciales de modelos de reacción para cinética de estado sólido

Símbolo	Modelo	Diferencial, f( $\alpha$ )	Integral, g( $\alpha$ )
Modelos nucleación			
P2	Ley de potencia	$(2/3)\alpha^{1/2}$	$\alpha^{3/2}$
P3		$(2)\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P4		$(3)\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
P5		$(4)\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Ecuaciones de Tasa sigmoidal			
A1	Avarami-Erofeev	$(3/2)(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$
A2		$2(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3		$3(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4		$4(1-\alpha)[-ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[-ln(1-\alpha)]^{1/4}$
R1	Prout-Tompkins	$\alpha(1-\alpha)$	$ln[a/(1-\alpha)]$
R2	Area	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
R3	Volumen	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
R4	Nucleación (1)	$(1-\alpha)^2$	$1/(1-\alpha)$
R5	Nucleación (2)	$(1/2)(1-\alpha)^3$	$1/(1-\alpha)^2$
Modelos de difusión			
D1	unidimensional	$1/2\alpha$	$\alpha^2$
D2	2D Valensi-Carter	$[-ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)ln(1-\alpha) + \alpha$
D3	3D Jander	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4	3D Ginstling-Brounshtein	$\frac{-1}{(3/2)\sqrt{(1-\alpha)^3-1}}$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
ZH	Zhuravlev	$(2/3)(1-\alpha)^{5/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Modelos de reacción de orden			
F1	1st orden	$(1-\alpha)$	$-ln(1-\alpha)$
F2	2nd orden	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
F3	3rd orden	$(1-\alpha)^3$	$1/2[(1-\alpha)^{-2}-1]$
F4	4th orden	$(1-\alpha)^4$	$1/3[(1-\alpha)^{-3}-1]$
F7	7th orden	$(1-\alpha)^7$	$1/6[(1-\alpha)^{-6}-1]$
Fn	n <sup>th</sup> orden	$(1-\alpha)^n$	$[(1-\alpha)^{1-n}-1]/(n-1)$

Fuente: adaptado de (Vlaey,2003)

## 2.9 Determinación del Factor Pre-Exponencial

El factor pre exponencial fue definido después de determinar la función de conversión  $f(\alpha)$ . Este parámetro se obtuvo a partir de la aplicación de logaritmo natural a la Ecuación 2.28, la cual describe la velocidad de descomposición térmica de la biomasa en función de los parámetros cinéticos  $A$ ,  $E$  y de la función de conversión  $f(\alpha)$ , siendo  $A$  el factor pre-exponencial y  $E$  la energía de activación aparente, obteniéndose la Ecuación 2.29.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(\frac{-E}{R.T}\right) f(\alpha) \quad (2.28)$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)}\right) = \ln A - \frac{E}{R.T} \quad (2.29)$$

## 2.10 Validación de los parámetros cinéticos

Para la validación de la función de conversión  $f(\alpha)$  y de los parámetros cinéticos determinados anteriormente ( $E$  y  $A$ ) el método de integración comúnmente aplicado es el de Runge-Kutta de cuarto orden, el cual está descrito en la Ecuación 2.30, en donde,  $h$  es el número de pasos de integración;  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$  son coeficientes que se obtienen a través del método,  $N$  es el número de puntos experimentales,  $\alpha_n$  es el valor de conversión en punto experimental dado y  $t_n$  corresponde al tiempo en un punto dado.

$$\alpha_{tn+1} = \alpha_{tn} + \frac{h}{6} (K_1 + 2K_2 + 2K_3 + K_4) \quad (2.30)$$

Los coeficientes  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$  fueron determinados a partir del grupo de ecuaciones 2.31:

$$\begin{aligned}
 K_1 &= f(t_n, \alpha_n) & K_2 &= f(t_n + 1/2h, \alpha_n + 1/2hK_1) \\
 K_3 &= f(t_n + 1/2h, \alpha_n + 1/2hK_2) & K_4 &= f(t_n + h, \alpha_n + hK_3)
 \end{aligned}
 \tag{2.31}$$

### 2.11 Esquema de reacciones independientes y paralelas (ERIP)

Teniendo en cuenta la complejidad de las reacciones que suceden durante la descomposición de la biomasa, es necesario realizar el estudio cinético de descomposición considerando que sus componentes principales (Hemicelulosa, celulosa y lignina) reaccionan paralela e independientemente en un determinado rango de temperatura. Debido a esto, cada componente puede tener su tasa de descomposición descrita por una ecuación independiente, como se ve en la Ecuación 2.32 y la suma de las tasas de conversión individuales representan el comportamiento cinético de la biomasa (Ecuación 2.33).

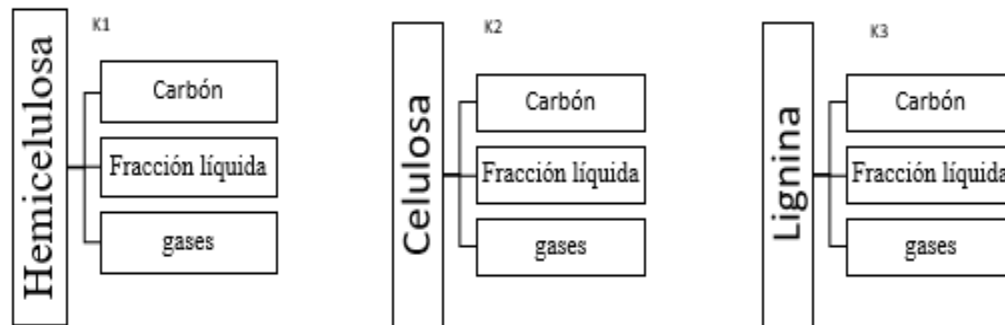


Figura 3. Etapas de volatilización de los principales componentes de biomasa.

Fuente: Basada en (Cardona, 2015).

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{a_i}}{R.T}\right) \cdot f_i(\alpha)
 \tag{2.32}$$

En donde el subíndice “i” se refiere a cada componente de forma individual, es decir, que

para cada uno hay un valor de conversión ( $\alpha$ ), parámetros cinéticos (Energía de activación,  $E_a$  y factor pre exponencial A) y función de conversión de forma independiente,  $f(\alpha)$ .

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum x_i \frac{d\alpha_i}{dt} = x_H \frac{d\alpha_H}{dt} + x_C \frac{d\alpha_C}{dt} + x_L \frac{d\alpha_L}{dt} \quad (2.33)$$

En la ecuación 2.33,  $x_i$  corresponde a la fracción teórica volatilizada de cada uno de los componentes, la cual relaciona la descomposición de los componentes de la biomasa con la velocidad de reacción total. La aplicación de MRIP se basa en ajustar el modelo a los datos experimentales, variando los valores de  $E_a$ , A,  $X_i$ , usando la función de conversión  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ , para cada componente, encontrando los valores que mejor se ajustan al modelo.

## 2.12 Relación aire Combustible

Cualquier material que puede quemarse para liberar energía recibe el nombre de combustible. La mayoría de los combustibles conocidos se componen principalmente de hidrógeno y carbono. Reciben el nombre de combustibles hidrocarburos y se denotan por la fórmula general  $C_nH_m$ . Los combustibles hidrocarburos existen en todas las fases, y algunos son el carbón, la gasolina y el gas natural (Cengel & Boles , 2006).

Es una cantidad utilizada frecuentemente en el análisis de procesos de combustión para cuantificar las cantidades de combustible y aire (**AC**). Suele expresarse en una base de masa y se define *como la relación entre la masa del aire y la masa de combustible* en un proceso de combustión. Es decir:

$$AC = \frac{m_{aire}}{m_{comb}} \quad (2.34)$$

La masa  $m$  de una sustancia se relaciona con el número de moles  $N$  por medio de la relación  $m=NM$ , donde  $M$  es la masa molar. La relación aire-combustible puede expresarse también en una base molar como la proporción entre el número de moles de aire y el número de moles del combustible. Pero aquí se utilizará la primera definición. El recíproco de la relación aire-combustible se conoce como relación **combustible-aire** (Cengel & Boles , 2006).

### 3. Materiales y métodos

En este capítulo se describe la preparación de la muestra in natura y torrefactada, los procesos que se realizaron para determinar las propiedades físicas, químicas y térmicas de la biomasa, el análisis termogravimétrico al que fue sometido y el modelamiento de la descomposición de la biomasa en los dos estados.

#### 3.1. Preparación del material in natura

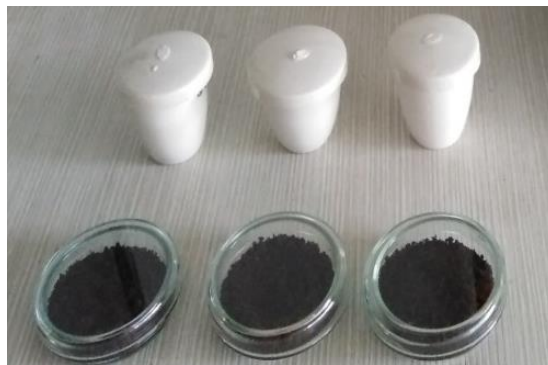
La borra de café (*coffea arabiga*) fue el residuo agrícola seleccionado para realizar el análisis de este trabajo. Esta biomasa fue recolectada del establecimiento “Cafetería Casa Loma”, ubicada en la carrera 26 A calle 10-14 de la ciudad de Bucaramanga, en el departamento de Santander, Colombia, dicha cafetería siembra sus propios cultivos de café en la vereda San José de Motoso en el municipio de Girón, con una altura de 1400 msnm, de coordenadas 7°04'28,20''N- 73°26,760'67,15'' W y una temperatura ambiente que se oscila en un rango de 19°C y 27°C. El residuo recolectado se separó en muestras de 10 gr.

Las muestras in natura fueron sometidas a un secado a una temperatura de 106 °C durante 16 horas usando una adaptación de la norma ASTM E871-82 (2013)- *Standard Test Method for*

*Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels* usando un horno de mufla (Marca Terrigeno, modelo D8, Colombia) mostrado en la Figura 5; está ubicada en el Laboratorio de Combustión de la facultad de Ingeniería Mecánica en la Universidad Industrial de Santander (UIS). Una vez realizado este secado, se llevaron las muestras a un desecador con sílice durante dos horas, posteriormente se les hizo una molienda durante 50 segundos utilizando un molino de cuchillas Willey de potencia de 1500 W. Finalmente, las muestras se tamizaron durante 5 minutos hasta un tamaño de grano de  $250\mu\text{m}$  usando un tamizador portátil (Modelo RX-24 CE, Tyler) con una malla número 60 ubicado en el laboratorio de pirometalurgia de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia en los Materiales, se pesaron sus masas en una balanza (Marca Pioneer, modelo PX224/E, Colombia) y se almacenaron en bolsas plásticas herméticas.

### 3.2. Pruebas de Torrefacción

Para el proceso de torrefacción se usó una mufla (Marca Terrigeno, Modelo D8, Colombia) mostrado en la Figura 4 disponible en el Laboratorio de Combustión de la facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad Industrial de Santander (UIS), con placas de Petri para rangos de temperatura  $200^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$ . Los recipientes fueron usados con sus respectivas tapas en pruebas que necesitaban simular una atmosfera inerte.



*Figura 4. Recipientes cerámicos y placas de Petri usados para depositar la muestra en procesos de torrefacción*



*Figura 5. Horno de mufla para los ensayos de torrefacción*



*Figura 6. Controlador de temperatura de la mufla*

Para realizar ensayos de torrefacción, inicialmente se programa la temperatura deseada SV (SET VALUE), el tiempo que tardará el horno en alcanzar dicha temperatura TP (TIME PROGRAM) teniendo en cuenta que la velocidad de calentamiento del horno es de 5 °C/min y el tiempo en la que la temperatura se mantendrá constante TS (TIME SET), de esta forma, la resistencia recibe la señal y se enciende hasta que alcanza la temperatura deseada y cumple el proceso especificado, después la resistencia se apaga y la temperatura comienza a disminuir hasta el valor de la temperatura ambiente.

**3.2.1. Procedimiento aplicado a las pruebas de torrefacción:** Con el fin de determinar la muestra de biomasa torrefactada con mayor Poder Calorífico Superior (PCS) se realizaron ocho ensayos de torrefacción a diferentes temperaturas (200, 225, 250 y 275 °C) y a dos tiempos de incidencia (15 y 30 minutos), la Tabla 4, muestra la temperatura y duración de cada ensayo de torrefacción, los cuales se hicieron por triplicado debido a la diferencia de temperatura que existe dentro de la cámara interna.

*Tabla 4. Valores de temperaturas y tiempos de residencia de los ensayos de torrefacción*

<i>Número de ensayo</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo de residencia (min)</i>
1	200	15
2	225	15
3	250	15
4	275	15
5	200	30
6	225	30
7	250	30
8	275	30

El secado y la torrefacción de las muestras se hicieron en un proceso de calentamiento seccionado en dos rampas del horno de mufla ya mencionado, inicialmente se programó un incremento de temperatura desde la temperatura ambiente (27 °C) hasta 106 °C, manteniéndola durante dos horas, las cuales corresponden a la etapa de secado que se realizó usando una adaptación de la norma ASTM E871-82 (2013)- *Standard Test Method for Moisture Analysis of Particulate Wood Fuels*. Al cumplir las dos horas exactas, el horno aumentó su temperatura hasta alcanzar la temperatura de torrefacción y se mantuvo constante durante el tiempo correspondiente a cada ensayo. La Figura 7 muestra el programa de control de temperatura PID para el proceso de secado y torrefacción de la muestra *in natura* a 275 °C durante 30 minutos.

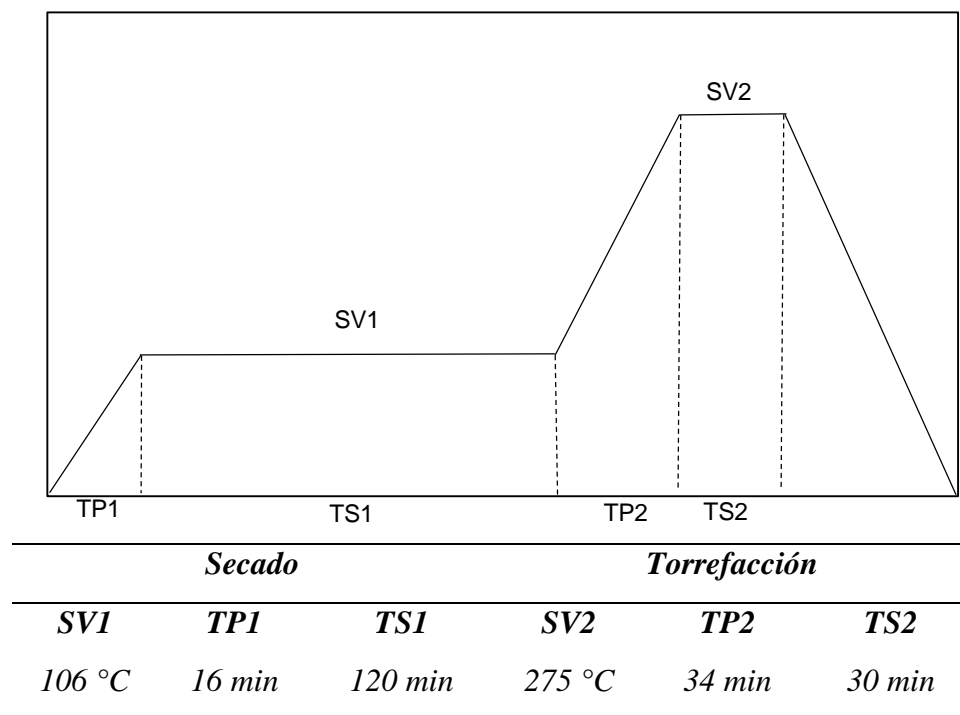


Figura 7. Programa de control de temperatura PID del horno de mufla para un proceso de secado y torrefacción a 275 °C durante 30 minutos.

Después de que el proceso de calentamiento el horno disminuyó a la temperatura ambiente, se retiraron las muestras, se depositaron en el desecador durante dos horas, se pesaron sus masas con una balanza (Marca Pioneer, modelo PX224/E, Colombia) y finalmente se guardaron en bolsas plásticas herméticas.

Luego, se realizó el proceso especificado como se muestra en el apartado 3.3.3 para determinar el Poder Calorífico Superior (PCS) de las ocho muestras y al comparar los datos dados por la bomba calorimétrica y seleccionar la muestra a analizar.

### **3.3. Caracterización físico-química y térmica de la biomasa**

Se realizó el análisis próximo, análisis elemental de la muestra in natura, además, se determinó el valor de poder calorífico superior (PCS) y se calculó el poder calorífico inferior (PCI) de la muestra in natura y de la muestra torrefactada a 275 ° C durante 30 minutos.

Para la caracterización de los componentes principales de la biomasa (Hemicelulosa, Celulosa y Lignina), se hizo el análisis de descomposición térmica a partir de reacciones paralelas ilustrado en el capítulo 3.9.

**3.3.1. Análisis próximo:** El análisis próximo de las muestras fue realizado en el Laboratorio de Combustión de la escuela de Ingeniería Mecánica en la Universidad Industrial de Santander (UIS), los ensayos fueron realizados por triplicado usando partículas de tamaño de 250µm libres de humedad, recipientes cerámicos mostrados en la Figura 4, una balanza de precisión (Marca Pioneer, modelo PX224/E, Colombia) y un horno de mufla (Marca Terrigeno, Modelo D8, Colombia).

Para determinar el contenido de humedad se usó la norma *E871 – 82 (2006) – Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels*.

Se determinó partiendo de la ecuación:

$$W = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100 \quad (3.1)$$

Para determinar el contenido de materia volátil de la muestra *in natura* se empleó la norma *E872 – 82 (2013) – Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels*. (Ver anexo).

Para determinar el porcentaje de materia volátil se empleó la ecuación 3.2. Siendo  $m_{rec+m}$  la masa inicial de la muestra más el recipiente,  $m_{rec}$  la masa del recipiente vacío y  $m_f$  la masa final de la muestra.

$$MV = \left[ \frac{m_{rec+m} - m_f}{m_{rec+m} - m_{rec}} \right] * 100\% \quad (3.2)$$

Para determinar el contenido de cenizas de las muestras se usó la norma *ASTM E1755 – 01 (2007) – Standard Test Method for Ash in Biomass*. (Ver anexo).

La Ecuación 3.3 fue empleada para determinar el contenido de cenizas (CZ). Siendo,  $m_{rec}$  la

masa del recipiente,  $m'_{f+rec}$  la masa final de la muestra más el recipiente y  $m_{rec+m}$  la masa inicial más el recipiente.

$$CZ = \frac{m'_{f+rec} - m_{rec}}{m_{rec+m} - m_{rec}} * 100\% \quad (3.3)$$

Para determinar el porcentaje de contenido de carbono fijo de las muestras se usó la Ecuación 3.4.

$$CF (\%) = 100 - (CZ + MV) \quad (3.4)$$

**3.3.2. Análisis elemental, CHN-O:** El contenido de Carbono, Hidrogeno y Oxigeno se determinó usando el método de Parikh, el cual establece que el contenido de Carbono (Ecuación 3.5), Hidrogeno (Ecuación 3.6) y Oxigeno (Ecuación 3.7) se expresan en función del porcentaje de peso de carbón fijo en base seca ( $C_f$ ) y materia volátil ( $V_t$ ).

$$C = 0.637C_f^* + 0.455V_t^* \text{ (wt\%)} \quad (3.5)$$

$$H = 0.052C_f^* + 0.062V_t^* \text{ (wt\%)} \quad (3.6)$$

$$O = 0.304C_f^* + 0.476V_t^* \text{ (wt\%)} \quad (3.7)$$

Cubriendo los rangos especificados:

$$57.2\% \leq V_t^* \leq 90.6\%$$

$$4.7\% \leq C_f^* \leq 90.6\%$$

### 3.3.3. Poder Calorífico Superior e Inferior.

El Poder Calorífico Superior (PCS) de las muestras *in natura* y torrefactadas fue determinado con base a la norma *Standard Method of Test for Heat Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels*

*Bomb Calorimeter* (ASTM D-240 09). (Ver anexo).

Se calculó el Poder Calorífico Inferior (PCI) con la Ecuación 3.8.

$$PCI = PCS - h_g * \left( \frac{9H}{100} + \frac{M}{100} \right) \quad (3.8)$$

PCI es el poder calorífico inferior de la biomasa (MJ/kg);  $H$  y  $M$  son el hidrogeno y porcentaje de humedad respectivamente y  $h_g$  es el calor latente de vapor en las mismas unidades que PCS es decir, 2260 kJ/Kg (MONIR *et al.*, 2018).

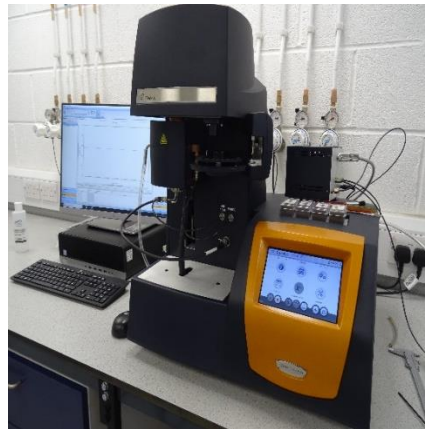
### 3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

La biomasa utilizada en este estudio fue la borra de café (*coffea arabiga*) en estado *in natura* y torrefactado a 275 ° C durante un tiempo de 30 minutos, con un tamaño de partícula de 250 $\mu$ . La Tabla 5 presenta las masas iniciales que fueron sometidas a los análisis termogravimétricos para este trabajo.

Tabla 5. *Condiciones experimentales aplicadas a los análisis termogravimétricos*

<i>Biomasa</i>	<i>Velocidad de Calentamiento (°C/min)</i>	<i>Masa inicial (mg)</i>
<i>Borra de café in natura</i>	5	9,899
	10	9,576
	15	10,031
<i>Borra de café torrefactada</i>	5	9,441
	10	9,275
	15	9,619

**3.4.1. Equipamiento Utilizado:** Previamente las muestras fueron tamizadas usando un tamizador portátil (Modelo RX-24 CE, Tyler), las masas de las muestras fueron pesadas en una balanza de precisión (Marca Pioneer, modelo PX224/E, Colombia) para posteriormente llevarlas a la balanza termogravimétrica (Marca TA Instruments, modelo 5500 Discovery, USA), mostrada en la Figura 8, la cual determinó la variación de masa durante un proceso de aumento de temperatura. Este equipo está disponible en el Centro Integrado de laboratorios de Ingeniería Química (CILIQ) ubicado en la Universidad Industrial de Santander (UIS). Esta balanza tiene una resolución y sensibilidad de 0.1 microgramos y precisión isométrica de 0.2 °C.



*Figura 8. Balanza termogravimétrica Discovery 5500*

El análisis de TGA para la biomasa *in natura* y torrefactada se hizo en base seca y bajo las siguientes condiciones: atmósfera de aire sintético de 50 mL/min, aumento de temperatura desde temperatura ambiente ( $30 \pm 2^\circ\text{C}$ ) hasta  $900^\circ\text{C}$  y velocidades de calentamiento de 5, 10 y  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ . Las velocidades de calentamiento fueron escogidas de acuerdo a la Confederación

Internacional de Análisis Térmicos y Calorimétricos (ICTAC), guía que sugiere escoger como mínimo tres tasas de calentamiento menores de 20 °C/min para evaluar la cinética a través de la termogravimetría (Vyazovkin, y otros, 2011).

### 3.5. Tratamiento de los datos

El analizador de TGA dio como resultado la temperatura y masa residual en cada segundo, usando el programa *Microsoft Office Excel 2013* se filtraron estos datos cada 3 segundos y posteriormente se usó la Ecuación 2.3 para calcular la masa normalizada  $W$ , se normalizó la masa para cada velocidad de calentamiento con el fin de que tengan el mismo punto de referencia.

*El tratamiento de datos fue realizado en su totalidad en la universidad estadual de Campinas, (UNICAMP) con la dirección de la doctora Katia Tannous.*

Seguidamente, usando el software *Origin* (versión V8.1 SR2) se determinaron los valores de la variación de la masa con respecto al tiempo aplicando la Ecuación 2.4a y la variación de la masa normalizada con respecto al tiempo con la Ecuación 2.4b Se obtuvo la curva termogravimétrica derivada (DTG) y la curva termogravimétrica derivada normalizada.

Se realizó la gráfica de masa normalizada ( $W$ ) con respecto al aumento de temperatura (figura 16) con el fin de analizar y conocer los rangos correspondientes para la fase de pirolisis oxidativa y combustión durante el proceso de descomposición de la biomasa.

Adicionalmente, se hicieron las gráficas de DTG normalizado y  $dW/dt$  en función de la temperatura (figura 17) con el fin de seleccionar la gráfica que mejor especificara las reacciones presentes durante el proceso de descomposición.

Se usó el programa *Origin* (versión V8.1 SR2) para disminuir los ruidos de las curvas de DTG normalizado de la muestra *in natura* a las 3 velocidades de calentamiento y de la torrefactada a 15 °C/min, para esto, se aplicó un suavizado por medio de la herramienta *smoothing*, aplicando el método *FFT filter* (Filtro FFT, transformadas de Fourier) con 8 puntos de suavización.

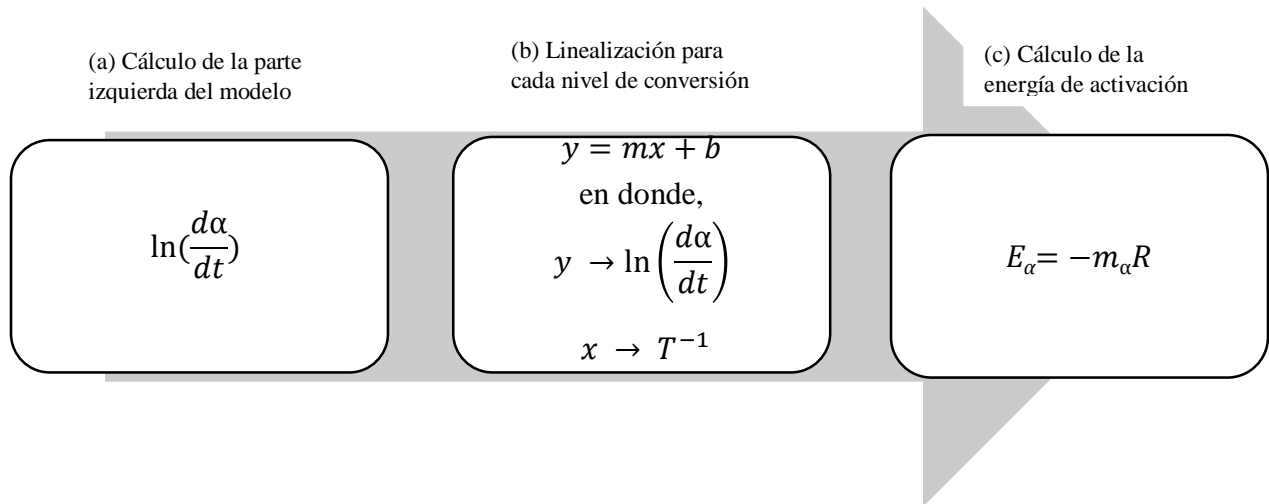
A partir de la curva TG se determinaron los rangos de masa normalizada para cada etapa (Tabla 15). Para la etapa de pirolisis oxidativa la masa normalizada inicial fue 0,91 y la masa normalizada final fue de 0,4 y para la etapa de combustión la masa normalizada inicial fue de 0,4 y la masa normalizada final fue de 0,03 en la muestra *in natura* y torrefactada. El parámetro que definió las etapas fue la pérdida de masa ya que es la base del estudio de este trabajo

Para calcular la conversión ( $\alpha_e$ ) y las tasas de conversión ( $da/dt$ ) *exp* se usaron las ecuaciones 2.5 y 2.6 respectivamente.

### **3.6 Aplicación de Métodos Isoconvencionales**

La energía de activación fue determinada a partir de la aplicación de métodos isoconvencionales: Friedman, Ozawa-Flynn-Wall y Coats-Redfern modificado y el método avanzado (Vyazovkin). Los métodos se describen a continuación:

**3.6.1 Método de Friedman:** La Figura 9. explica los pasos a seguir para la aplicación del método de FD para un mejor entendimiento.

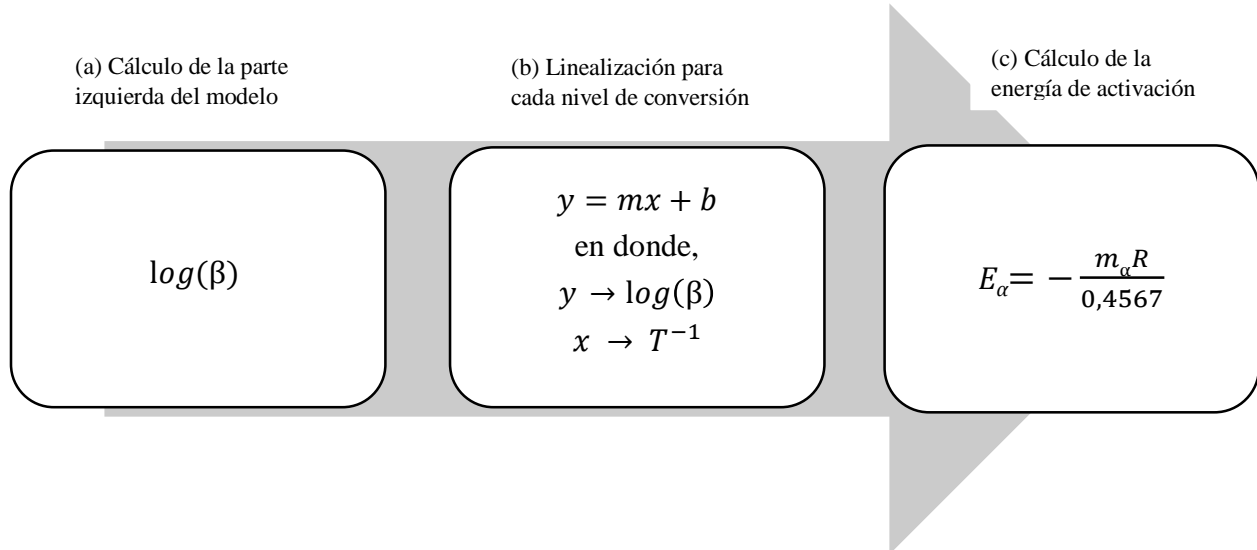


*Figura 9. Flujograma para el cálculo de la energía de activación utilizando el método de Friedman*

Con los datos experimentales y por medio de la Ecuación 2.6, se determinó  $(d\alpha/dt)$ , luego se aplicó logaritmo natural teniendo como resultado  $\ln(d\alpha/dt)$  (Figura 9a). Después, se hizo una linealización trazando las líneas en función de  $T^{-1}$  ( $K^{-1}$ ) para 19 niveles de conversión ( $\alpha$ ) desde 0,05 hasta 0,95, con incrementos de 0,05 (Figura 9b). Para cada una de las rectas se determinó la pendiente ( $m_{\alpha}$ ); a partir de este valor se determinó la energía de activación para cada recta aplicando  $(-E_{\alpha}/R)$  (Figura 9c).  $R$  corresponde al valor de la constante universal de los gases, es decir 8,314 J/mol.K. Los valores de temperatura equivalentes a cada nivel de conversión fueron obtenidos a partir de los datos experimentales de la termogravimetría.

Finalmente, para validar la linealización se determinó el coeficiente ( $R^2$ ) para cada uno de los niveles de conversión.

**3.6.2 Método de Ozawa-Flynn-Wall:** El paso a paso de la aplicación del método para determinar la energía de activación se especifica en la Figura 10.



*Figura 10. Flujograma para el cálculo de la energía de activación utilizando el método de Ozawa-Flynn-Wall*

A partir del flujograma presentado en la Figura 10, el primer paso fue determinar  $\log(\beta)$ , siendo  $\beta$  cada una de las velocidades de calentamiento (5, 10 y 15 °C/min) (Figura 10a). Después, se hizo la Linealización trazando las curvas  $\log(\beta)$  en función de  $T^{-1}$  ( $K^{-1}$ ), para los 19 niveles de conversión ( $\alpha$ ) entre 0,05 y 0,95, con incremento de 0,05 (Figura 10b). A partir del grupo de rectas obtenido se determinó la pendiente para cada nivel de conversión ( $m_{\alpha}$ ), finalmente se determinaron las energías de activación, ya que  $m_{\alpha}$  corresponde a  $(-0,4567E_{\alpha}/R)$  (Figura 10c). Los valores de temperatura equivalentes a cada nivel de conversión fueron obtenidos a partir de los datos experimentales de la termogravimetría. Para validar la linealización se determinó el valor del coeficiente ( $R^2$ ) para cada recta obtenida para los niveles de conversión.

**3.6.3. Método de Coats-Redfern Modificado:** El paso a paso de la aplicación del método para determinar la energía de activación se especifica en la Figura 11.

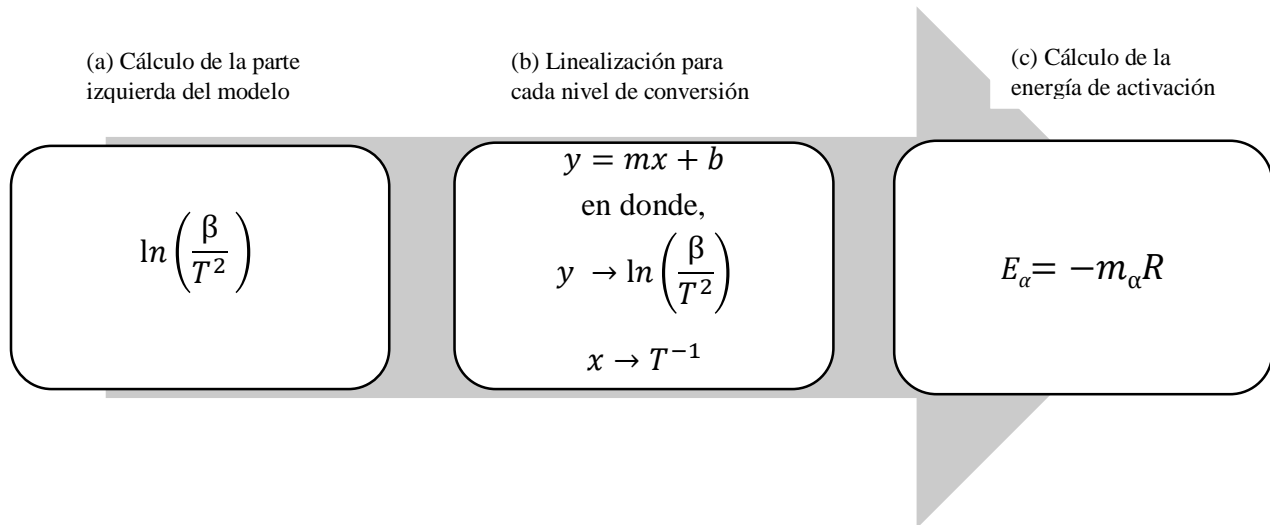


Figura 11. Flujograma para el cálculo de la energía de activación utilizando el método de Coats-Redfern modificado

A partir de la observación del flujograma presentado en la Figura 11, el primer paso para determinar la energía de activación fue calcular los valores de  $\ln(\beta/T^2)$  siendo  $\beta$  cada una de las velocidades de calentamiento (5, 10 y 15 °C/min) (Figura 11a). Luego, se hizo la linealización para los 19 niveles de conversión desde 0,05 hasta 0,95 con un incremento de 0,05. La linealización se obtuvo trazando las curvas  $\ln(\beta/T^2)$  en función de  $T^{-1}$  (K<sup>-1</sup>) (Figura 11b). Posteriormente, se obtuvieron las pendientes ( $m_{\alpha}$ ) de cada una de las rectas obtenidas para cada nivel de conversión ( $\alpha$ ) debido a que  $m_{\alpha}$  corresponde a  $(-E_{\alpha}/R)$ , siendo  $R$  corresponde al valor de la constante universal de los gases, es decir 8,314 J/mol.K. (Figura 3.6c). Los valores de temperatura equivalentes a cada nivel de conversión fueron obtenidos a partir de los datos experimentales de la termogravimetría. Para validar la linealización se determinó el coeficiente de determinación ( $R^2$ ) para las rectas obtenidas en cada nivel de  $\alpha$ .

**3.6.4. Método Avanzado de Vyazovkin:** Para este trabajo se consideraron los 19 niveles de conversión ( $\alpha$ ) desde 0,05 hasta 0,95, con un incremento de 0,05.

En la Figura 12 se especifican los pasos necesarios para determinar la energía de activación a través del método de Vyazovkin (VZ).

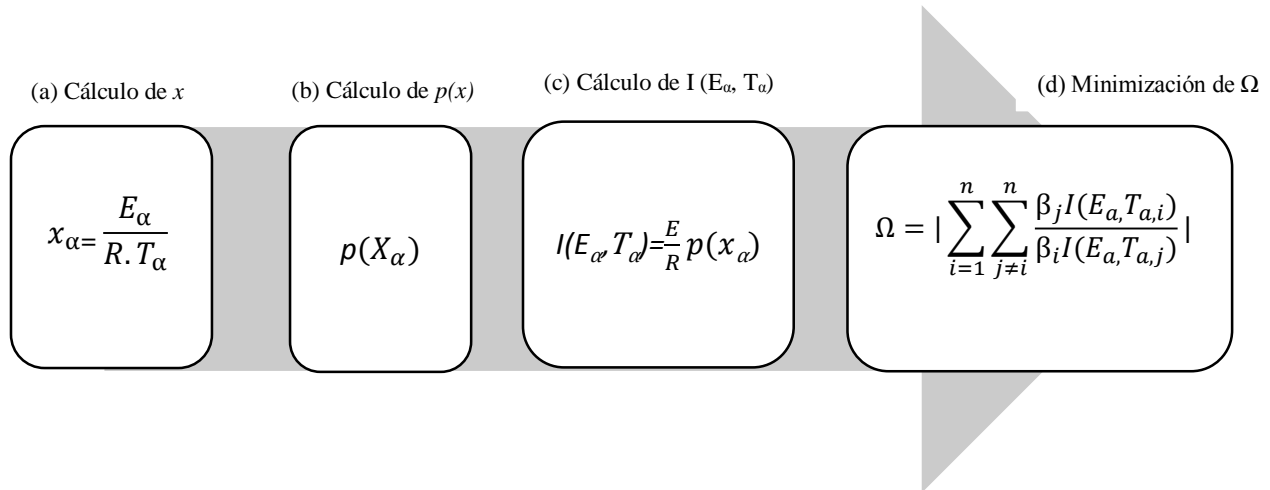


Figura 12. Flujograma para el cálculo de la energía de activación utilizando el método de Vyazovkin

Siguiendo el flujograma, el primer paso (Figura 12a) fue calcular el valor de  $x_{\alpha}$  para cada nivel de conversión desde 0,05 hasta 0,95 con un incremento de 0,05. Para el cálculo de  $x_{\alpha}$  se utilizó el valor de energía de activación obtenido a partir del modelo de Coats. Las temperaturas equivalentes a cada nivel de conversión fueron determinadas a partir de los datos experimentales de la termogravimetría.

Después, se obtuvo el valor de  $p(x_{\alpha})$  (Figura 12b), aplicando la aproximación racional de grado 8<sup>th</sup> para los valores de  $x$  propuesta por (Pérez Maqueda & Criado, 2000) presentada en la Ecuación 2.24.

Después de determinar  $p(x_a)$ , se calculó  $I(E_a, T_{a,i})$  (Ecuación 2.23), (Figura 12c) y se obtuvo el valor de  $\Omega$  (Ecuación 2.25) para cada nivel de conversión (Figura 12d).

Para estimar el valor de la energía de activación por medio del método de (Vyazovkin, 1997), se hizo la minimización de  $\Omega$ , aplicando la función mínima de sumatoria ( $\Omega$ ) utilizando la herramienta *solver* del software *Excel 2013*. Esta herramienta utiliza el método GRG (Método de gradiente reducido generalizado) el cual soluciona problemas de optimización no lineal.

### 3.7.Determinación de la función de conversión

El método de *master plots* permite determinar cuál es la función que describe de manera más precisa las etapas de pirólisis oxidativa y combustión. Para esto, se consideraron 20 funciones mostradas en la tabla 3 los cuales corresponden a los siguientes mecanismos:

Modelos de nucleación (P2, P3, P4, P5), correspondientes a ley de potencia, ecuaciones de tasa sigmoideal (A1, A2, A3, A4), correspondientes a las teorías de Avrami-Erofeev y (R1, R2, R3, R4, R5) basados en Prout-Tompkins, contracción de área, contracción de volumen y nucleación aleatoria 1 y 2 respectivamente, seguidamente, modelos de nucleación (D1, D2, D3, D4 Y ZH), correspondientes a difusiones unidimensional, bidimensional, tridimensional según Jander y tridimensional según Ginstling-Brounstein respectivamente, junto con difusión según Zhuravlev, finalmente los modelos de orden de reacción (F1, F2, F3, F4, F7, Fn) para primero, segundo, tercero, cuarto, séptimo y enésimo orden respectivamente.

Se tomó como punto de referencia para la normalización  $\alpha=0,45$  ya que es el valor intermedio del intervalo de conversiones (0,05-0,85). La Ecuación 2.27 representa el método integral *master plots*, en donde  $g(\alpha)/g(0,45)$  es *master plots* teórico y  $p(x_a)/p(x_{0,45})$  es *master plots* experimental.

La integral de conversión se calculó para todas las funciones de la Tabla 3 y  $p(x)$  se estableció anteriormente por medio de la Ecuación 2.24. Para el cálculo de  $p(x_a)$  en las etapas de pirólisis oxidativa y combustión. Se utilizó la energía media obtenida a partir del método de Vyazovkin en un intervalo de conversión desde 0,05 hasta 0,85, debido a que en este intervalo es donde se presenta variación de masa. Finalmente, para seleccionar la función de conversión que mejor describe las etapas de descomposición térmica se comparan los *master plots* teóricos y experimentales en función de la conversión.

### 3.8 Determinación del factor pre-exponencial

El factor pre exponencial fue definido después de determinar la función de conversión  $f(\alpha)$ . Este parámetro se obtuvo a partir de la aplicación de logaritmo natural a la Ecuación 2.28, la cual describe la velocidad de descomposición térmica de la biomasa en función de los parámetros cinéticos  $A$ ,  $E$  y de la función de conversión  $f(\alpha)$ , siendo  $A$  el factor pre-exponencial y  $E$  la energía de activación aparente, obteniéndose la Ecuación 2.29.

El método se aplicó para la etapa de pirólisis y combustión de forma separada. La Figura 13 ilustra los pasos necesarios para determinar el factor pre- exponencial y la energía global de las etapas de descomposición de forma individual.

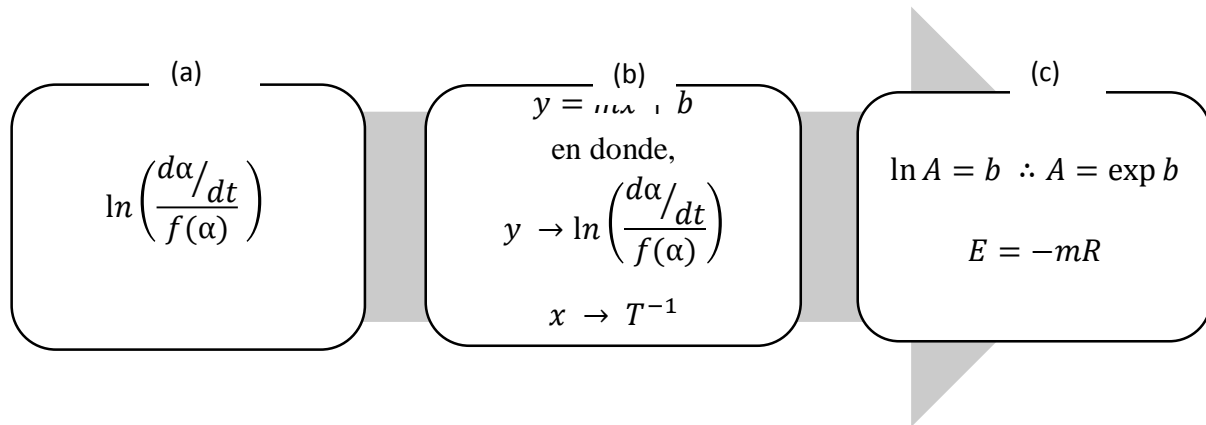


Figura 13. Flujoograma para el cálculo del factor pre-exponencial

Primero, se calculó  $\ln[(d\alpha/dt)/f(\alpha)]$  (Figura 13a), los valores de  $(d\alpha/dt)$  se determinaron anteriormente por medio de la Ecuación 2.6 a partir de los datos experimentales obtenidos de la termogravimetría y la función de conversión se obtuvo por medio de la aplicación del método de *master plots*.

Posteriormente, se realizó la linealización a partir de la curva  $\ln [(d\alpha/dt) / f(\alpha)]$  en función del inverso de la temperatura  $T^{-1}$  ( $K^{-1}$ ) (Figura 13b). Se determinó el coeficiente lineal ( $b$ ) el cual equivale a  $\ln A$  y la pendiente ( $m$ ) equivale a  $(-E/R)$ . La linealización se hizo para 17 niveles de conversión desde 0,05 hasta 0,85 con incrementos de 0,05.

Finalmente, el valor de la energía de activación global es comparado con la energía de activación definida por el método isoconvencional de Vyazovkin debido a que estos valores no deben tener una diferencia mayor del 10%. Para validar el procedimiento de linealización se calculó el coeficiente de determinación ( $R^2$ ).

### 3.9 Validación de los parámetros cinéticos

Se hizo la simulación de las curvas de conversión teórica en función de la temperatura para cada velocidad de calentamiento (5, 10 y 15 °C/min) analizada en el procedimiento

experimental, esto se hizo aplicando la Ecuación 2.28 que describe la descomposición de sólidos. Para la validación de la función de conversión  $f(\alpha)$  y de los parámetros cinéticos determinados anteriormente ( $E$  y  $A$ ) se aplicó el método de integración de Runge-Kutta de cuarto orden, el cual está descrito en la Ecuación 2.30, en donde,  $h$  es el número de pasos de integración;  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$  son coeficientes que se obtienen a través del método (Ecuación 2.31),  $N$  es el número de puntos experimentales,  $\alpha_n$  es el valor de conversión en punto experimental dado y  $t_n$  corresponde al tiempo en un punto dado.

### 3.10 Validación de datos teóricos

Se calculó un desvío relativo (%) representado en la Ecuación 3.9, en donde  $n$  es el número de valores experimentales,  $\alpha_{max}$  es el valor máximo de conversión experimental y  $SQR$  es la suma de la diferencia de cuadrados para cada valor de conversión (Ecuación 3.10).

$$Desvío\ Relativo\ (\%) = \frac{100 \cdot \sqrt{\frac{SQR}{n}}}{\alpha_{max}} \quad (3.9)$$

$$SQR = \sum_{i=0}^N [(\alpha)_{i,exp} - (\alpha)_{i,teo}]^2 \quad (3.10)$$

Los valores correspondientes a  $(\alpha_{exp})$  se calcularon a partir de la Ecuación 2.5 y los datos teóricos  $(\alpha_{teo})$  fueron los que se obtuvieron de la aplicación del método de Runge-Kutta de cuarto orden (Ecuación 2.30).

### 3.11 Esquema de reacciones independientes y PARALELAS (ERIP)

Para analizar el proceso de descomposición de los elementos principales de la borra de café, se debe hacer una aproximación entre los datos teóricos y experimentales, para esto se utilizó el

esquema de reacciones paralelas basado en el método numérico de integración Runge-Kutta de cuarto orden como se menciona en el apartado 2.10, con el fin de simular el comportamiento de la cinética de descomposición de forma teórica haciendo el cálculo de  $\alpha$  a partir de la Ecuación 2.30 para cada una de las reacciones a estudiar. En este caso particular, por tratarse del análisis de la combustión, fueron descritas seis reacciones constituyentes a las tres reacciones principales (Hemicelulosa, Celulosa y Lignina) dadas en la etapa llamada como pirólisis oxidativa y tres reacciones secundarias o carbonosas ocurridas durante la combustión. Una vez realizados los cálculos de  $\alpha$ , partiendo de los valores de  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  y  $K_4$ , se hizo el cálculo del diferencial de  $\alpha$  respecto al tiempo utilizando la ecuación 2.28 para cada una de las reacciones. Seguidamente, se realizó la sumatoria de todos los  $\frac{d\alpha}{dt_{teo}}$  para hacer una comparación con los datos experimentales del diferencial de la conversión.

El objeto de la comparación es hacer que la suma de los diferenciales de  $\alpha$  respecto al tiempo teóricos sean correspondientes al valor de los datos experimentales (Ecuación 2.33). Para variar el comportamiento de cada una de las reacciones se debe modificar de forma iterativa los valores del factor pre-exponencial, la energía de activación y la fracción de cada componente. Partiendo de los intervalos de temperatura para la descomposición de celulosa, hemicelulosa y lignina, se puede tener un estimado de los valores de energía según el comportamiento mostrado en los análisis anteriores, una vez encontrada la igualdad corresponderá para cada reacción un comportamiento y fracción de componente particular que permite caracterizar el material.

### 3.12 Relación aire combustible

Para determinar experimentalmente la relación aire-combustible se usaron dos muestras de 110 g de borra de café torrefactadas a 275 °C, un equipo compuesto por un horno de biomasa mostrada en la Figura 14; fabricada por Industrias Acuña LTDA disponible en el laboratorio de combustión de la facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad Industrial de Santander y un analizador de gases (Marca QROTECH, modelo QRO – 401, Korea).



*Figura 14. Horno de biomasa*

Inicialmente se energizó el equipo, con el fin de que la bomba se encienda automáticamente y alimente la caldera, posteriormente se cargó el interior de la cámara de combustión con 110 gramos de borra de café torrefactada, luego se abrió el piloto de entrada de gas y se generó la chispa para la ignición la cual se hizo de 1 minuto por prueba, se abrió la compuerta del control de flujo de aire para la cámara de combustión.

Se hicieron dos ensayos variando el ángulo de la compuerta del flujo de aire, el primer ensayo se hizo a una apertura de 30° y la segunda con una apertura de 90°, es decir, totalmente abierta.

Para determinar el contenido de CO, HC, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> de los gases generados, se introdujo la boquilla de un medidor de gases QRO-401 (4/5GAS) dentro del tubo de escape de la cámara de combustión, los datos del análisis fueron tomados durante aproximadamente 5 minutos. Se registraron valores de la medición del interior del tubo de escape únicamente del vapor expulsado por el ventilador y posteriormente se realizaron las pruebas incluyendo la combustión de la biomasa. La figura 15 muestra la imagen del equipo con el cual se realizaron los análisis experimentales junto con sus especificaciones en la tabla 6.



Figura 15. Medidor de gases QROTECH, modelo QRO – 401.

Tabla 6. Especificaciones de un medidor de gases QROTECH, modelo QRO – 401.

QRO-401(4/5GAS)				
ítem de medición	CO, HC, CO <sub>2</sub> , $\lambda$ (taza de aire excedente), AFR, NOX			
método de medición	CO, HC, CO <sub>2</sub> : Rayos X			
	O <sub>2</sub> , Nox: Celda electroquímica			
Rango de medición	0 - 9.99%		0 - 9999ppm	
Resolución	CO	0.01%	HC	1ppm
Display	4 dígitos 7 segmentos LED		4 dígitos 7 segmentos LED	
Rango de medición	0 - 20%		0 - 25%	
Resolución	CO <sub>2</sub>	0.1%	O <sub>2</sub>	0.01%
Display	4 dígitos 7 segmentos LED		4 dígitos 7 segmentos LED	
Rango de medición	0 - 2		0 - 5000ppm	
Resolución	$\lambda$	0.001%	Nox	1ppm
Display	4 dígitos 7 segmentos LED		4 dígitos 7 segmentos LED	
repetitividad	menos de 2%FS			
tiempo de respuesta	10 segundos			
tiempo calentamiento	entre 2 - 8 minutos			

## Resultados y discusión

### 4. Caracterización de la borra de café

#### 4.1. Análisis próximo

La tabla 7 presenta los datos de la masa inicial de la muestra, la masa después de 16 horas, el porcentaje de *humedad* de cada muestra y la humedad promedio. A partir del análisis se obtuvo un valor de humedad promedio de 45,559%.

*Tabla 7. Análisis de porcentaje de humedad*

<i>N° Muestra</i>	<i>Masa inicial (g)</i>	<i>Masa después de 16 horas (g)</i>	<i>% de humedad (w)</i>
<i>1</i>	<i>9,917</i>	<i>5,498</i>	<i>44,561</i>
<i>2</i>	<i>10,345</i>	<i>5,272</i>	<i>49,037</i>
<i>3</i>	<i>10,448</i>	<i>5,947</i>	<i>43,080</i>
<i>Media</i>	<i>10,237</i>	<i>5,572</i>	<i>45,559</i>

En la tabla 8 están contenidos los valores de las masas iniciales, pesos de los recipientes con la muestra inicial, masas finales, pesos de los recipientes con la muestra final del análisis de *materia volátil*. Se obtuvo un promedio del porcentaje de materia volátil de 82.718%.

Tabla 8. Análisis de materia volátil

<i>N° muestra</i>	<i>Masa muestra inicial (g)</i>	<i>Peso recipiente más muestra inicial (g)</i>	<i>Peso recipiente más muestra final (g)</i>	<i>Masa muestra final (g)</i>	<i>Porcentaje de volátiles %</i>
<b>1</b>	0,983	37,364	36,550	0,807	82,823
<b>2</b>	1,008	37,420	36,663	0,832	75,030
<b>3</b>	1,017	37,167	36,327	0,835	82,613
<b>MEDIA</b>	1,008	37,364	36,550	0,832	82,718

En la tabla 9 se tabularon los valores de peso de recipiente, masas iniciales y masas finales. A partir del análisis se obtuvo un promedio del porcentaje de *cenizas* de 6,080%.

Tabla 9. Análisis de cenizas

<i>N° muestra</i>	<i>Peso de recipiente (g)</i>	<i>Peso recipiente más muestra inicial (g)</i>	<i>Masa inicial (g)</i>	<i>Peso recipiente más muestra final (g)</i>	<i>Masa final (g)</i>	<i>Porcentaje de cenizas % **</i>
<b>1</b>	36,381	36,550	0,169	36,390	0,009	5,151
<b>2</b>	36,512	36,615	0,103	36,522	0,010	9,223
<b>3</b>	36,150	36,327	0,177	36,163	0,012	7,010
<b>media</b>	36,381	36,550	0,169	36,390	0,010	6,080

En la tabla 10 se presentan los resultados obtenidos del análisis próximo de este trabajo comparado con los resultados de otros autores que también realizaron este análisis para la borra de café. Los resultados coinciden en los altos valores de porcentaje de materia volátil, seguido por la cantidad de carbono fijo y cenizas.

Los contenidos de materia volátil (82,72%) y carbono fijo (11,20%) encontrados para la borra de café evidencia la gran cantidad en masa de compuestos que pueden ser desvolatilizados, siendo este el valor directamente proporcional a la capacidad que tiene el sólido de entrar en ignición, y posteriormente gasificar u oxidar (Mckendry , 2002)

Tabla 10. Resumen y comparación análisis próximo

	<i>Este trabajo</i>	<i>ROJAS et al. (2019)</i>	<i>RAMOS (2013)</i>	<i>JEGUIRIM (2014)</i>
	<i>Análisis próximo %</i>			
<i>Humedad</i>	45,56**	1,85	0,55	11,78
<i>Volátiles</i>	82,72*	87,6	75,52	68,94
<i>Carbono fijo</i>	11,20*	11,93	20,82	17,46
<i>Cenizas</i>	6,08*	0,47	3,67	1,82

La razón por la cual el porcentaje de humedad es tan alto es porque en los análisis realizados en este trabajo no se realizó un pre-secado a diferencia de los demás autores los cuales someten la muestra en aproximadamente 40°C.

Los porcentajes de volátiles, cenizas y carbono fijo hacen parte de un 100% de materia analizada en basa seca, el porcentaje de humedad mostrado hace parte de un análisis externo. Sobre la cantidad restante se analiza el porcentaje de volátiles, cenizas y carbono fijo.

El cálculo del carbono fijo se asume en este trabajo que la muestra para los análisis de volátiles y cenizas está seca por lo cual no se incluye la humedad en la ecuación 3.4.

Se observa una gran similitud en los resultados obtenidos por Rojas et al 2019 lo cual da confiabilidad de los datos y permite partir de ellos para realizar los análisis de CHN-O a partir de la relación propuesta por Parikh (apartado 3.3.2).

#### **4.2. Análisis elemental**

Aplicando las Correlaciones de Parikh se obtuvo un porcentaje de contenido de Carbono de 44,7724%, un porcentaje de contenido de Hidrogeno de 5,7110% y un porcentaje de contenido de Oxigeno de 42,7792%.

La tabla 11 muestra los valores obtenidos del análisis elemental de este trabajo y los valores que obtuvieron otros autores que realizaron el análisis elemental de la borra de café. Cuando comparamos los resultados de este trabajo con los resultados de (Ramos, 2013) se tiene una diferencia de 12,91% en contenido de Carbono, esta diferencia puede ser justificada por la variación en la forma de cultivo del café y por las condiciones de la muestra analizada.

Al comparar el contenido de Hidrogeno con los otros autores se observa una máxima diferencia de 2,08%. Las diferencias pueden ser asociadas a varios factores tales como: el tipo de café, las condiciones de tostado y el estado de los equipos usados para la preparación del café.

Tabla 11. Análisis elemental

	<i>Este trabajo</i>	<i>ROJAS et al. (2019)</i>	<i>RAMOS (2013)</i>
<i>Análisis elemental %.</i>			
<b>C</b>	<b>44,77</b>	48,05	57,68
<b>H</b>	<b>5,71</b>	5,99	7,79
<b>N</b>	/	0,51	2,45
<b>S</b>	/	0,11	0,16
<b>O</b>	<b>42,78</b>	45,34	31,71

**4.2.1 Composición (Celulosa, Hemicelulosa y Lignina).** Para determinar el porcentaje de celulosa, Hemicelulosa y lignina se realizó mediante el método de reacciones paralelas como se mostró en el apartado 2.10. los resultados gráficos de estos análisis se muestran posteriormente en el punto 4.7.

La fracción de los componentes principales se ilustran en la tabla 12 donde son comparados con el estudio realizado por otros autores.

Tabla 12. caracterización lignocelulósica

	<i>Este trabajo</i>	<i>ANTAL JR et al. (2000)</i>	<i>KELKAR et al. (2015)</i>
<i>Composición lignocelulósica %</i>			
<b>Hemicelulosa</b>	36,7	37,6	24,6
<b>Celulosa</b>	44,3	41,9	49,7
<b>Lignina</b>	19,3	20,5	25,7

Es necesario tener en cuenta que los valores mostrados por la literatura en la tabla 12, corresponden a asimilar la composición de Celulosa, Hemicelulosa y Lignina como un 100%

para hacerlo comparable con la composición teórica mostrada a partir de reacciones paralelas en este trabajo.

**4.2.2 Poder calorífico.** El contenido energético de la biomasa está definido por el poder calorífico. En este trabajo, el poder calorífico fue hallado de manera experimental y el inferior con base en la literatura (apartado 3.3.3), cuyos resultados se muestran en las Tablas 13 y 14 para las muestras torrefactada e *in natura* respectivamente.

Tabla 13. PCS muestras torrefactadas

<i>Tiempo Residencia 30 min</i>				
<i>Número de ensayo</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Masa inicial promedio</i>	<i>Masa final promedio</i>	<i>Poder calorífico Sup</i>
4	275	10,0834	3,323	25,1204

<i>Tiempo Residencia 15 min</i>				
<i>Número de ensayo</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Masa inicial promedio</i>	<i>Masa final promedio</i>	<i>Poder calorífico Sup</i>
1	200	10,369	3,823	/
2	225	9,979	3,716	21,472
3	250	10,046	3,639	21,426
4	275	9,753	3,591	23,478

Se puede ver que la diferencia de pérdida de masa entre las diferentes pruebas no es mayor a un gramo, por tal razón se escogió la de mayor poder calorífico como la que mejora sus propiedades térmicas.

Los espacios de muestras que no tienen un valor de poder calorífico están ausentes debido a que se observa que debido a la descomposición rápida del oxígeno respecto al carbono produce mayor densidad energética al someter la muestra a mayor temperatura y tiempo de residencia, el patrón de comportamiento permite seleccionar la muestra de mayor PCS bajo las condiciones mencionadas.

Tabla 14. Poder calorífico.

Tipo de Muestra	MUESTRA	PCS MJ/kg	INCREMENTO	ÁCIDO BENZÓICO	PESO DE PASTILLA
TORREFACTADA A 275°Cx30min	1	25,1403	2,6431	0,1858	0,9912
	2	25,0241	2,5342	0,1845	1,0149
	3	25,1970	2,8331	0,1839	0,9344
<i>IN NATURA</i>	1	22,6619	2,8317	0,1814	1,0263
	2	22,8467	2,8548	0,1804	1,0292
	3	22,7135	2,8257	0,1805	1,0224
PCI M. <i>in natura</i>		24,978			

Se observa que el valor de PCS de la masa *in natura* respecto a la muestra torrefactada no tiene gran variación. Los valores entre la muestra torrefactada a 200°C y a 275°C oscilan entre los 21 y 25kJ/kg como se muestra en la tabla 14.

La poca diferencia entre la muestra *in natura* y la torrefactada puede ser consecuencia del pretratamiento térmico hecho para el café verde durante su preparación comercial.

### 4.3. Análisis termogravimétrico del material

La Figura 16 muestra los resultados de la masa normalizada (Ecuación 2.3) con respecto a la temperatura para las tres velocidades de calentamiento, tanto para la muestra *in natura* como para la torrefactada, tal proceso se dividió en dos etapas, la primera corresponde a la “pirólisis oxidativa”, (0,91 – 0,4) y la segunda etapa llamada “combustión” (0,4 – 0,03), seleccionadas de esta manera debido al cambio del comportamiento en la variación másica de la muestra. El límite inferior se tomó en el punto inmediatamente anterior a la zona donde la masa no tiene variaciones significativas para evitar incoherencias en el cálculo de  $dm/dt$ .

En la figura 17 se muestra la relación del DTG en función de la temperatura para cada una de las velocidades de calentamiento en atmósfera oxidante las cuales presentan picos consecuentes a reacciones equivalentes a los componentes principales: hemicelulosa, celulosa y lignina (ver apartado 4.7).

Para el estudio de ambas muestras, la curva DTG (figura 17), fue dividida en cinco etapas (Tabla 15):

ETAPA I: Se observa un comportamiento de pérdida de masa equivalente a la pérdida de humedad inmersa en la muestra para las tres velocidades de calentamiento, se tuvo una pérdida de masa en promedio de 4,23% para la muestra torrefactada y un 7,27% para la masa *in natura*, en base seca. Esta etapa se da en los intervalos de temperatura entre los 30 y 110°C aproximadamente.

ETAPA II: En esta etapa se experimenta una pérdida de masa no muy significativa en la cual se volatilizan algunos extractivos, se encontró una pérdida de masa en promedio de 1,038% y 0,786% para las muestras torrefactadas e *in natura* respectivamente entre los 110 y 212°C.

ETAPA III: Se desarrolla entre 207 y 380°C aproximadamente, genera el pico más grande, con una pérdida de masa de 58,26% para la muestra torrefactada y 64,69% en la muestra *in natura* en promedio de las tres rampas de calentamiento.

Dentro de esta etapa ocurre la descomposición de dos de los elementos primarios, Celulosa y Hemicelulosa, Teóricamente, los rangos de descomposición de estos componentes están entre 200-300°C para la hemicelulosa y 250-350°C para la celulosa (Blasi & Lanzetta, 1997). En las figuras 45 - 47 puede observar el comportamiento teórico de descomposición de estos componentes en los rangos de 200-325 para la Hemicelulosa, 250-330 para la celulosa.

ETAPA IV: Se desarrolla entre 380 y 480°C aproximadamente, se tuvo una pérdida de 21,92% para la muestra *in natura* y 30,54% para la muestra torrefactada, dentro de esta etapa se observa teóricamente una descomposición de Celulosa carbonosa principalmente.

ETAPA V: En esta etapa, se tuvo una pérdida de masa de 4,2% para la muestra *in natura* y un 4,561% para la muestra torrefactada de la masa inicial, sumando todos los porcentajes se obtuvo un 98,86% para la muestra *in natura* y un 98,629% para la muestra torrefactada de la masa inicial, el porcentaje restante es equivalente a las pérdidas de material durante la prueba y las cenizas, esta etapa trasciende hasta el final de la prueba, es decir, hasta los 900°C. durante esta etapa está incluido un pico que posiblemente represente una reacción adicional a las seis estudiadas posteriormente en el apartado número 4.7.

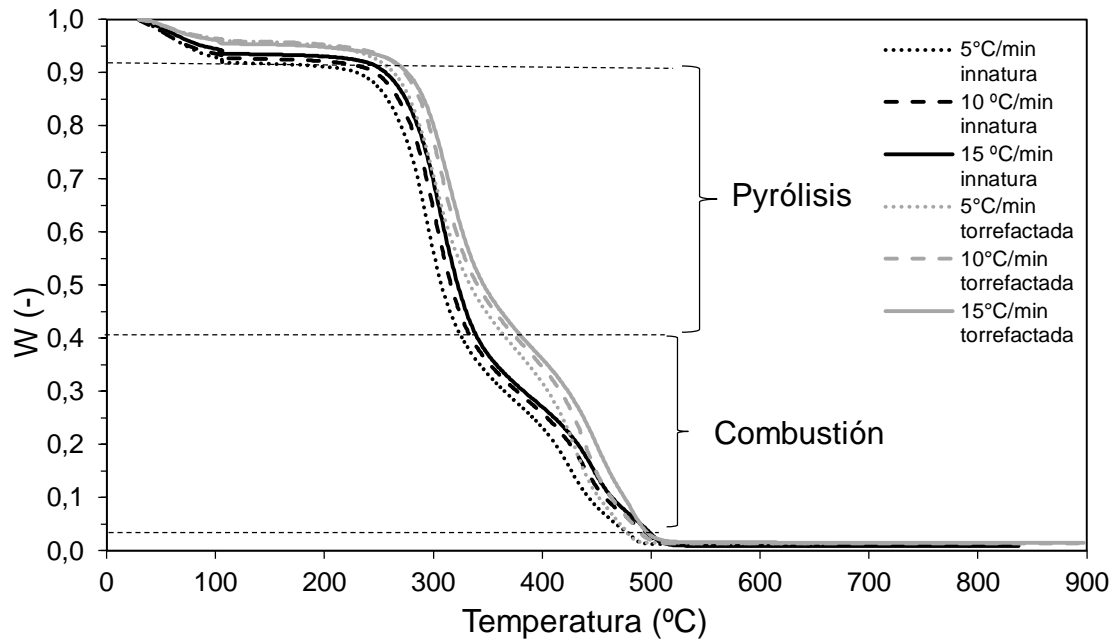


Figura 16.comportamiento de descomposición de la masa normalizada en función de la temperatura. in natura; torrefactada a 275°C por 30 min.

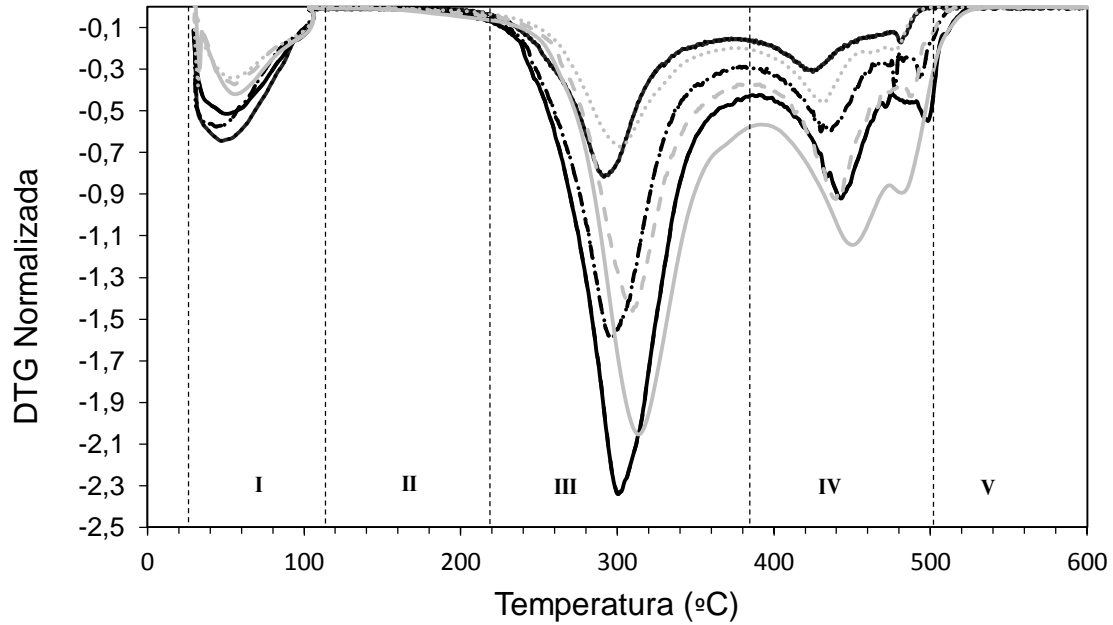


Figura 17.comportamiento DTG normalizada en función de la temperatura. in natura; torrefactada a 275°C por 30 min.

Tabla 15 Rangos de temperatura referentes a cada etapa de descomposición.

5°C/min						
Etapas	I	II	III	IV	V	Naturaleza
Rangos	30-110	110-207	207-380	380-500	500-900	
T(°C/min)						
Pérdida de masa %	8,11 4,077	0,89 1,038	63,770 58,045	24,146 33,937	1,838 1,557	In natura Torrefactada
$\frac{dm}{dt}$ Normalizada	-1,09x10 <sup>-4</sup> ; 8,24x10 <sup>-6</sup> -1,186x10 <sup>-4</sup> ; 1,238x10 <sup>-6</sup>	-8,24x10 <sup>-6</sup> ; 2,07x10 <sup>-5</sup> -1,238x10 <sup>-6</sup> ; 2,329x10 <sup>-5</sup>	-2,07x10 <sup>-5</sup> ; 1,57x10 <sup>-4</sup> -2,329x10 <sup>-5</sup> ; 1,981x10 <sup>-4</sup>	-1,57x10 <sup>-4</sup> ; 1,38x10 <sup>-4</sup> -1,981x10 <sup>-4</sup> ; 1,885x10 <sup>-4</sup>	-1,38x10 <sup>-4</sup> ; 5,71x10 <sup>-6</sup> -1,885x10 <sup>-4</sup> ; 1,534x10 <sup>-5</sup>	In natura Torrefactada
Temperatura de pico	49,2 47,45	- -	293,07 302,63	424,81 431,43	479,62 477,48	In natura Torrefactada
$\frac{dm}{dt}$ N. de pico	-6x10 <sup>-4</sup> -3x10 <sup>-4</sup>	- -	-8x10 <sup>-4</sup> -7x10 <sup>-4</sup>	-3x10 <sup>-4</sup> -5x10 <sup>-4</sup>	-2x10 <sup>-4</sup> -2x10 <sup>-4</sup>	In natura Torrefactada
10°C/min						
Rangos	31-110	110-210	210-390	390-502	502-900	
T(°C/min)						
Pérdida de masa %	7,289 4,543	0,762 0,894	64,292 58,572	22,308 25,886	4,010 8,577	In natura Torrefactada
$\frac{dm}{dt}$ Normalizada	-1,41x10 <sup>-4</sup> ; 3,47x10 <sup>-6</sup> -7,188x10 <sup>-5</sup> ; 1,797x10 <sup>-5</sup>	-3,47x10 <sup>-6</sup> ; 3,48x10 <sup>-5</sup> -1,797x10 <sup>-5</sup> ; 3,594x10 <sup>-5</sup>	-3,48x10 <sup>-5</sup> ; 2,92x10 <sup>-4</sup> -3,594x10 <sup>-5</sup> ; 3,590x10 <sup>-4</sup>	-2,92x10 <sup>-4</sup> ; 2,40x10 <sup>-4</sup> -3,590x10 <sup>-4</sup> ; 3,58x10 <sup>-4</sup>	-2,40 x10 <sup>-4</sup> ; 0 -3,58x10 <sup>-4</sup> ; 0	In natura Torrefactada
Temperatura de pico	49,05 45,46	- -	286,01 305,846	437,48 435,563	502,93 483,667	In natura Torrefactada
$\frac{d\alpha}{dt}$ N. de pico	-5,74x10 <sup>-4</sup> -3,72x10 <sup>-4</sup>	- -	-1,58x10 <sup>-3</sup> -1,46x10 <sup>-3</sup>	-5,91x10 <sup>-4</sup> -9,22x10 <sup>-4</sup>	-3,39x10 <sup>-4</sup> -4,29x10 <sup>-4</sup>	In natura Torrefactada
15°C/min						
Rangos	31-110	110-212	212-400	400-505	505-900	
T(°C/min)						
Pérdida de masa %	6,430 4,075	0,707 0,873	65,825 58,167	19,310 31,817	6,759 3,549	In natura Torrefactada
$\frac{d\alpha}{dt}$	-7,01x10 <sup>-5</sup> ; 7,12x10 <sup>-6</sup> -3,566x10 <sup>-4</sup> ; 7,92x10 <sup>-6</sup>	-7,12x10 <sup>-6</sup> ; 4,85x10 <sup>-5</sup> -7,92x10 <sup>-6</sup> ; 5,74x10 <sup>-5</sup>	-4,85x10 <sup>-5</sup> ; 4,38x10 <sup>-4</sup> -5,74x10 <sup>-5</sup> ; 5,80x10 <sup>-4</sup>	-4,38x10 <sup>-4</sup> ; 4,79x10 <sup>-4</sup> -5,80x10 <sup>-4</sup> ; 8,608x10 <sup>-4</sup>	-4,79x10 <sup>-4</sup> ; 7,4x10 <sup>-4</sup> -8,608x10 <sup>-4</sup> ; 6,437x10 <sup>-6</sup>	In natura Torrefactada
Temperatura de pico	49,2 52,100	- -	302,44 312,65	442,64 446,75	498,46 479,84	In natura Torrefactada
$\frac{d\alpha}{dt}$ de pico	-5,13x10 <sup>-4</sup> -4,18x10 <sup>-4</sup>	- -	-2,33x10 <sup>-3</sup> -2,05x10 <sup>-3</sup>	-9,2x10 <sup>-4</sup> -1,13x10 <sup>-3</sup>	-5,48x10 <sup>-4</sup> -9x10 <sup>-4</sup>	In natura Torrefactada

#### 4.4. Estudio cinético de la combustión

Las figuras 18 y 19 presentan las curvas de conversión experimentales en función de la temperatura obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento. Estas curvas se obtuvieron asumiendo la reacción de descomposición térmica de la borra de café como una reacción global de un solo paso para los procesos de pirólisis oxidativa y combustión respectivamente.

Como se observa en dichas figuras, los valores de conversión referentes a las velocidades más bajas se obtienen a temperaturas menores, esto es debido a que, a menor tasa de calentamiento, más tiempo demora la muestra a determinada temperatura y se descompone una misma cantidad de masa a pesar de ser sometida a menor temperatura.

Los métodos isoconvencionales fueron aplicados de manera independiente para cada etapa mostrada en la figura 16.

Los valores de conversión en estas graficas muestran el respectivo valor de temperatura para cada conversión en ambas etapas, lo cual permite observar de forma implícita el comportamiento de la energía en cada rango de temperatura en los análisis posteriores.

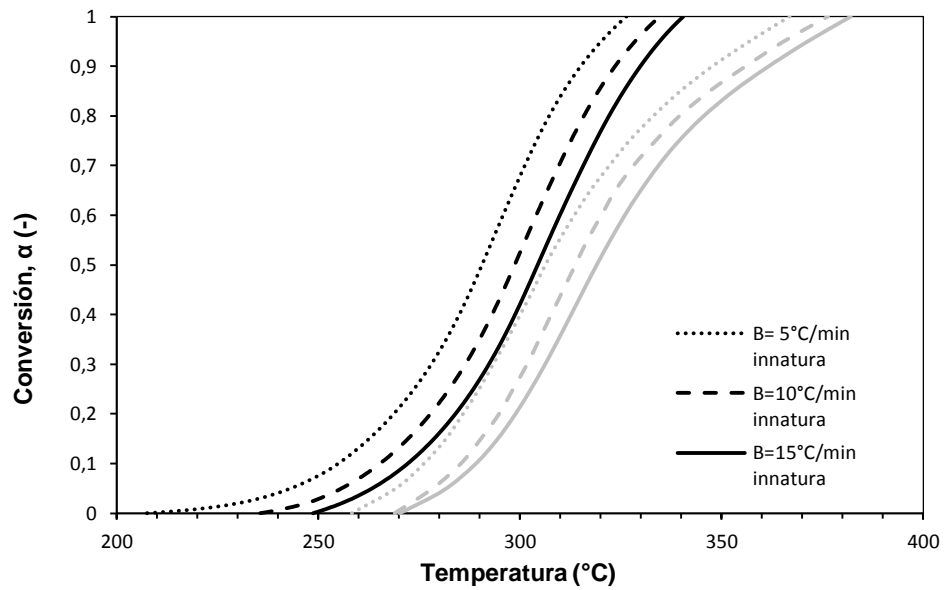


Figura 18. Relación de conversión vs temperatura para la pirolisis oxidativa. in natura; torrefactada a  $275^{\circ}\text{C}$  a 30 min

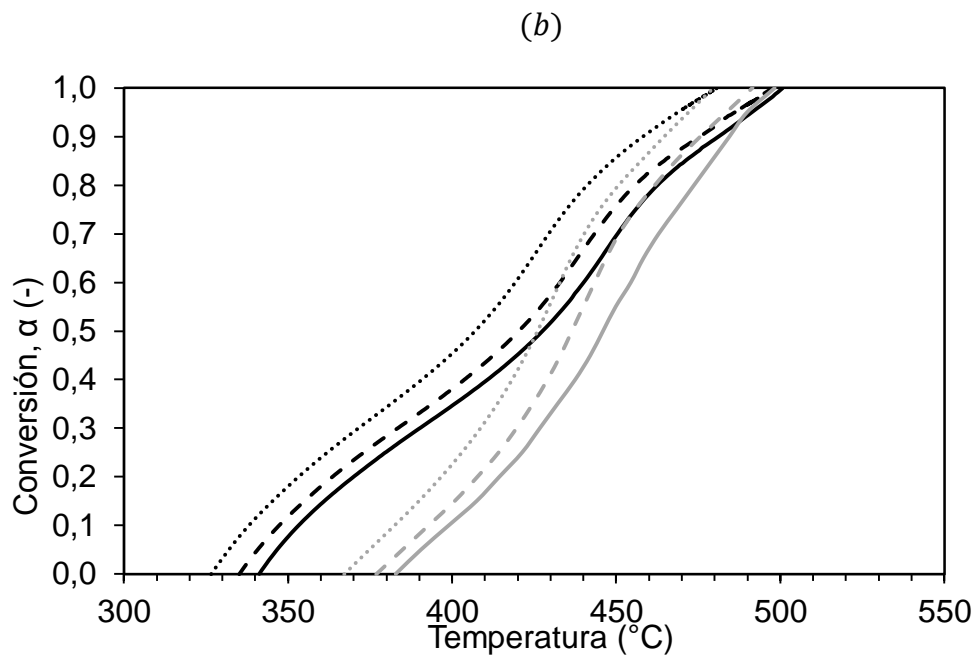


Figura 19. Relación de conversión vs temperatura para la combustión. (a) in natura; (b) torrefactada a  $275^{\circ}\text{C}$  por 30 min

#### 4.5. Métodos Isoconvensionales

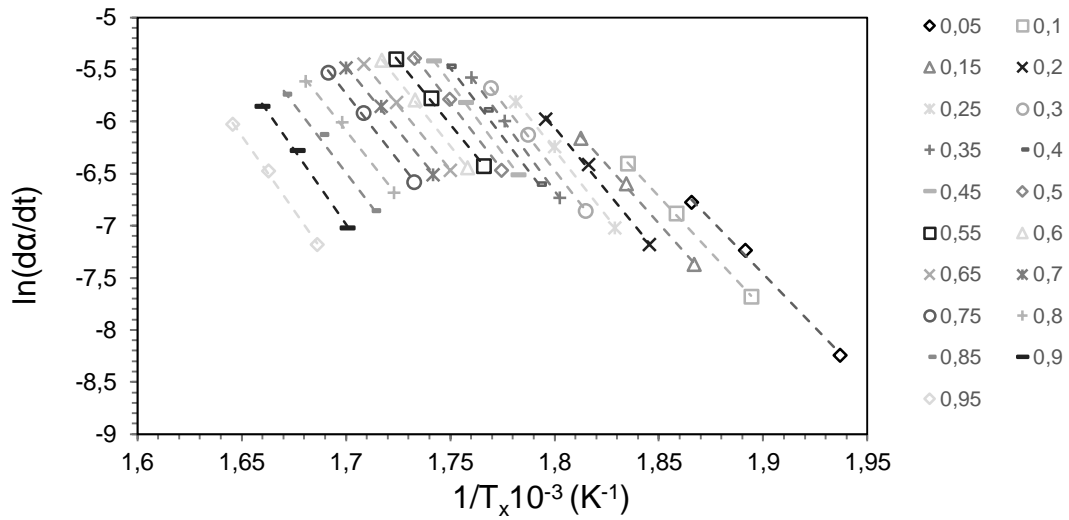
**4.5.1. Método de Friedman, FD:** El cálculo de la energía de activación por el método de (Friedman, 1964) no es lineal, por tanto, su relación no generó rectas paralelas, su procedimiento es tal como se mostró en el apartado 2.7.1.1.

Los apéndices 4 y 5, muestran los valores correspondientes a la inclinación, el coeficiente lineal,  $R^2$ , y la energía de activación en kJ/mol para cada una de las conversiones en el proceso de pirólisis oxidativa para los dos tipos de muestra.

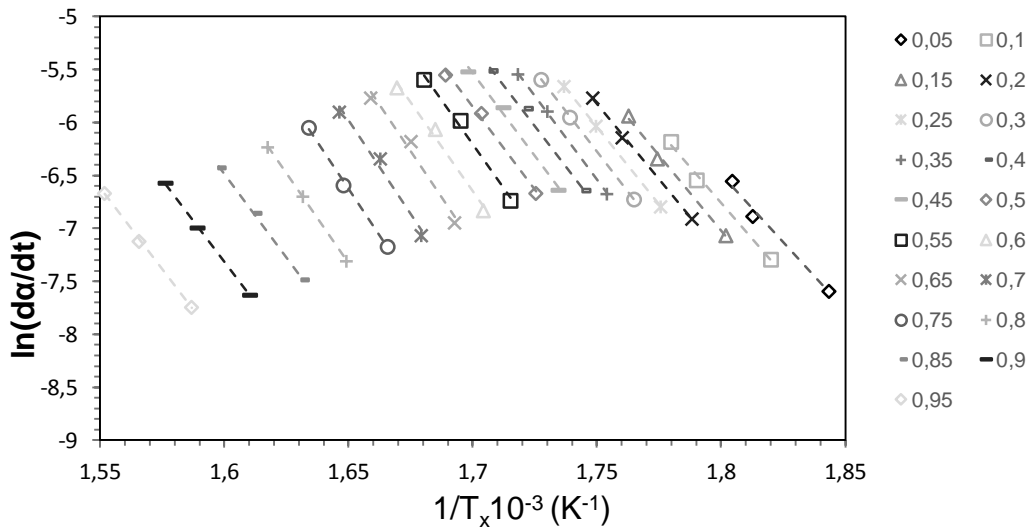
Adicionalmente se ve en los apéndices 6 y 7, los datos para el proceso de combustión de las muestras in natura y torrefactadas respectivamente.

La figura 20 permite ver el comportamiento de  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i}$  en función de  $1/T$  para el proceso de pirólisis oxidativa de la muestra in natura y torrefactada respectivamente. En ambos casos se muestra un pico principal correspondiente a las reacciones primarias conjuntas, se puede observar que para la muestra *in natura* reacciona a menor temperatura que la muestra torrefactada. La figura 21 representa el mismo comportamiento para el proceso de combustión donde el modelo indica los dos picos correspondientes a las reacciones secundarias que se corroboran en las gráficas 45 - 47.

La Figura 26 representa el comportamiento de la energía de activación en función de la conversión  $\alpha$  para los procesos de pirólisis para la muestra in natura y torrefactada respectivamente. Por último, en los resultados de este modelo se muestra el comportamiento de la energía de activación respecto a la conversión  $\alpha$  para el proceso de combustión de las muestras *in natura* y torrefactadas en la figura 27.

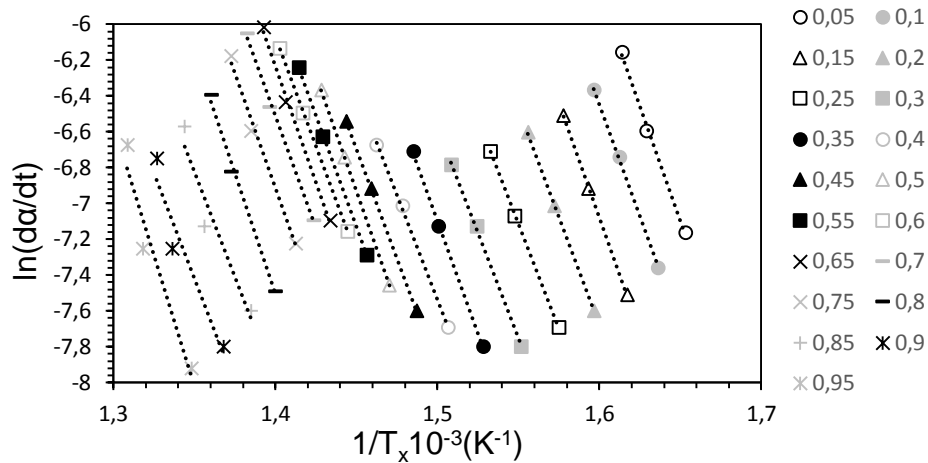


(a)

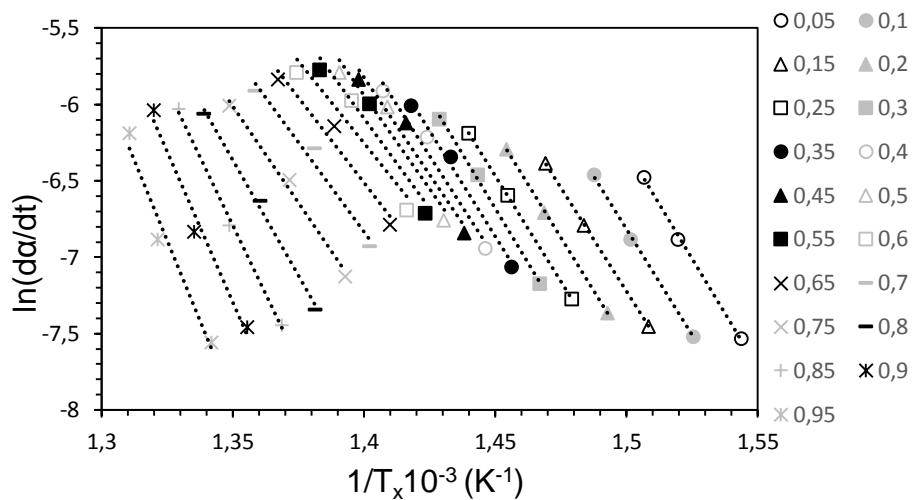


(b)

Figura 20. Relación del logaritmo natural de la variación de la conversión en función de  $1/T$  para  $\alpha$  entre 0,05 a 0,95. Para el proceso de pirolisis oxidativa, según Friedman. (a) in natura; (b) torrefactada a 275°C por 30min



(a)



(b)

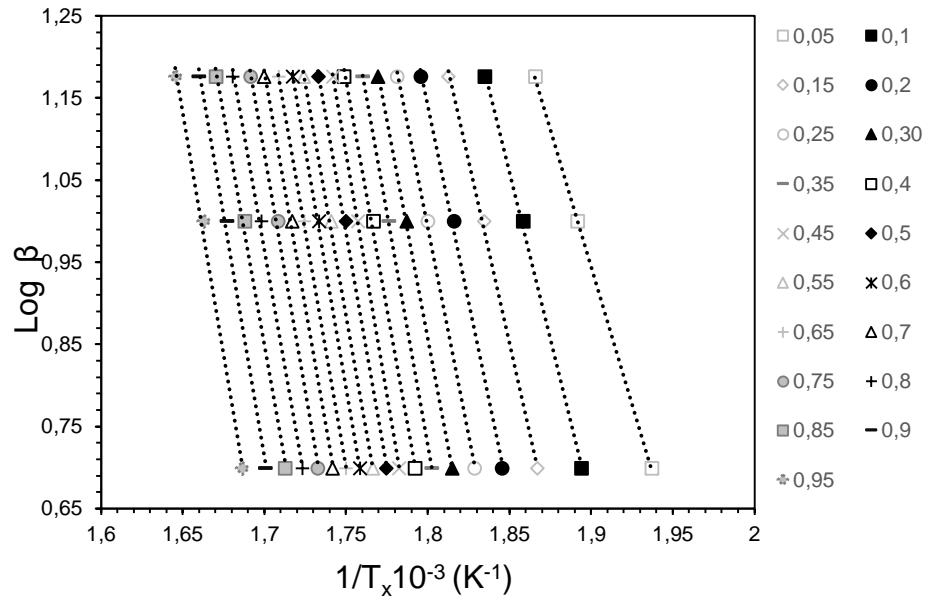
Figura 21. Relación del logaritmo natural de la variación de la conversión en función de  $1/T$  para  $a$  entre 0,05 a 0,95. en el proceso de combustión, según Friedman. (a) in natura; (b) torrefactada a  $275^{\circ}\text{C}$  por 30min.

**4.5.2. Método de Ozawa-Flynn-Wall (1964, 1965):** La representación del  $\log\beta$  en función de  $1/T$  y su respectivo cálculo de inclinación, permitió el posterior cálculo de la energía de activación durante los procesos de pirolisis oxidativa (figura 26) y combustión (figura 27) tanto para la masa in natura como para la torrefactada.

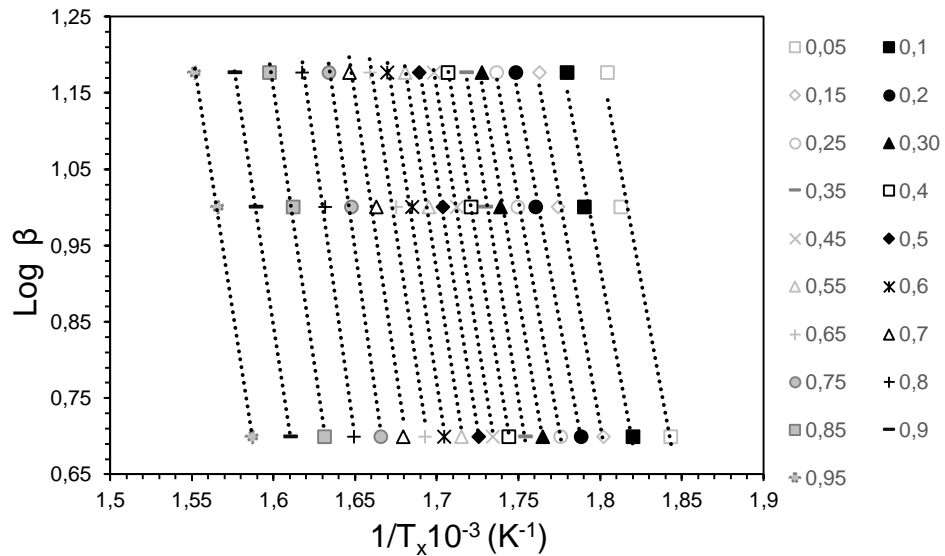
Las figuras 22 y 23, muestran las líneas con pendiente  $m$  a partir del inverso de la temperatura ( $1/T$ ) y el logaritmo de la tasa de calentamiento, dando como resultado rectas paralelas.

En los apéndice 8 y 9, se muestran los valores correspondientes a la inclinación, el coeficiente lineal “b”,  $R^2$  (diferente de R, corresponde al nivel de proximidad de la linealidad en la ecuación) y consecuentemente los valores de la energía de activación para la pirolisis en las muestras in natura y torrefactada. Los apéndices 10 y 11, representan los valores para la combustión.

Observe que la inclinación de las rectas generadas son más verticales en el proceso de pirólisis (figura 22), esto indica que la energía de activación es mayor en esta etapa ya que el valor de la pendiente es directamente proporcional respecto a la energía. A pesar de esto, la pendiente en el proceso de combustión no muestra una inclinación muy variable (figura 23) respecto a la pirólisis, revelando que tiene una energía menor con un decrecimiento no muy significativo hasta la conversión 0,85, como lo muestran las figuras 26 y 27. Por esta razón, para la búsqueda de la función de conversión, el cálculo del factor pre-exponencial y la energía global se asumieron como válidos los valores de conversión que muestran una descripción real de la energía, en el rango (0,05-0,85).

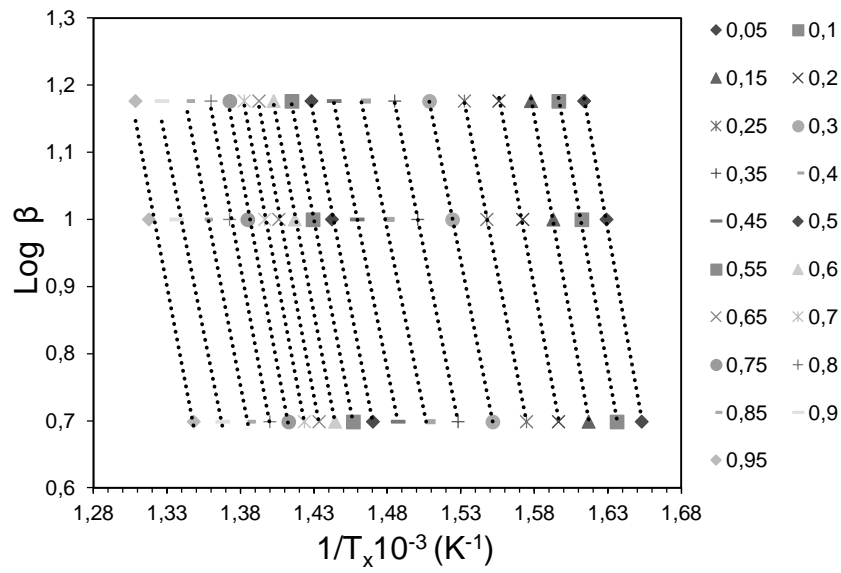


(a)

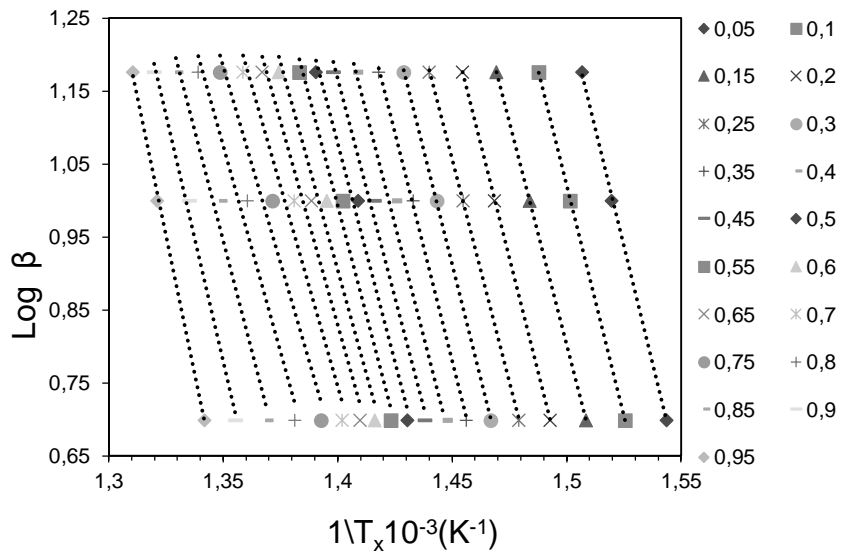


(b)

Figura 22. Relación de la tasa de calentamiento en función de  $1/T$  a partir del modelo de Ozawa. Para el proceso de pirolisis oxidativa, según Ozawa. (a) in natura; (b) torrefactada a  $275^\circ\text{C}$  por 30min



(a)



(b)

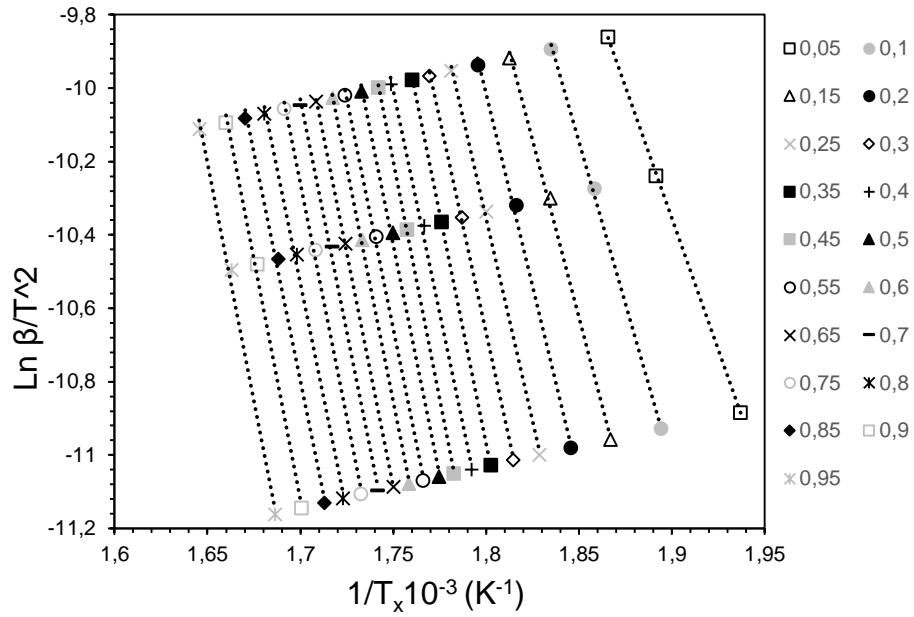
Figura 23. Relación de la tasa de calentamiento en función de  $1/T$  a partir del modelo de Ozawa. Para el proceso de combustión, según Ozawa. (a) in natura; (b) torrefactada a 275°C por 30 m

**4.5.3. Método de Coats-Redfem Modificado, CRM:** La representación del  $\ln \left[ \frac{\beta}{T_{a,i}^2} \right]$  en función del inverso de la temperatura ( $1/T$ ) y su respectivo cálculo de inclinación, fue posible el posterior cálculo de la energía de activación durante los procesos de pirolisis oxidativa y combustión como se muestra en las figuras 24 y 25 respectivamente.

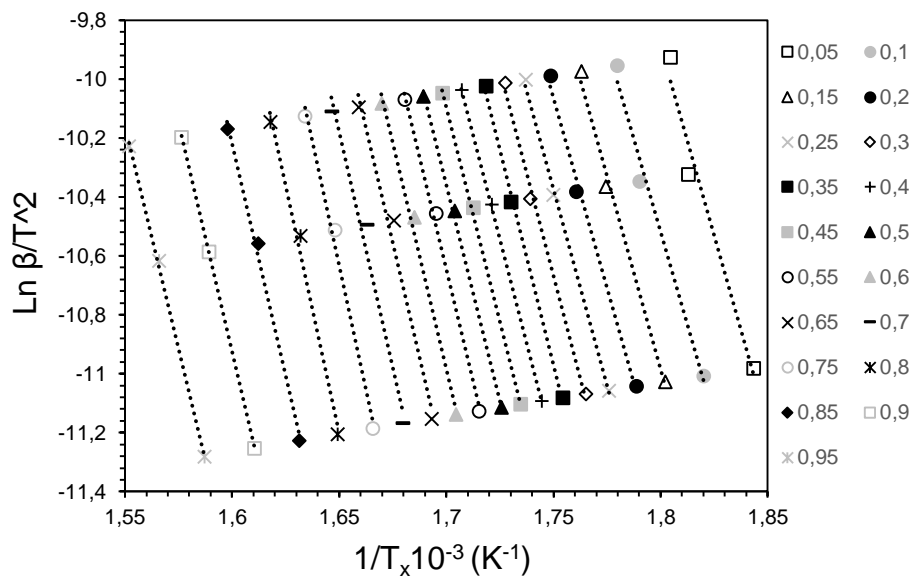
En los apéndices 12 y 13, se muestran los valores correspondientes a la inclinación, el coeficiente lineal “b”,  $R^2$  y los valores de la energía de activación para la pirolisis oxidativa de la muestra in natura y la torrefactada respectivamente. Los apéndices 14 y 15, representan los valores para el proceso de combustión a partir de este modelo.

Se observa en el anexo que los valores del coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) son mayores de 0,98 lo cual indica que el comportamiento es lineal con certeza para cada tasa de conversión y por tal motivo se hizo el ajuste en el método de Vyazovkin a partir del modelo presente.

Se puede apreciar también una correspondencia con el método de Ozawa-Flynn-Wall (1964, 1965) anteriormente mencionado en la inclinación de las rectas en la etapa de pirolisis oxidativa, evidenciando un crecimiento en la energía de activación, comportamiento que confirma la figura 26, así mismo, en la etapa de combustión se muestra un descenso y estabilidad en la energía debido a la uniformidad de la inclinación en las rectas de estos métodos, lo cual corresponde también al comportamiento de la energía mostrado en la figura 27.

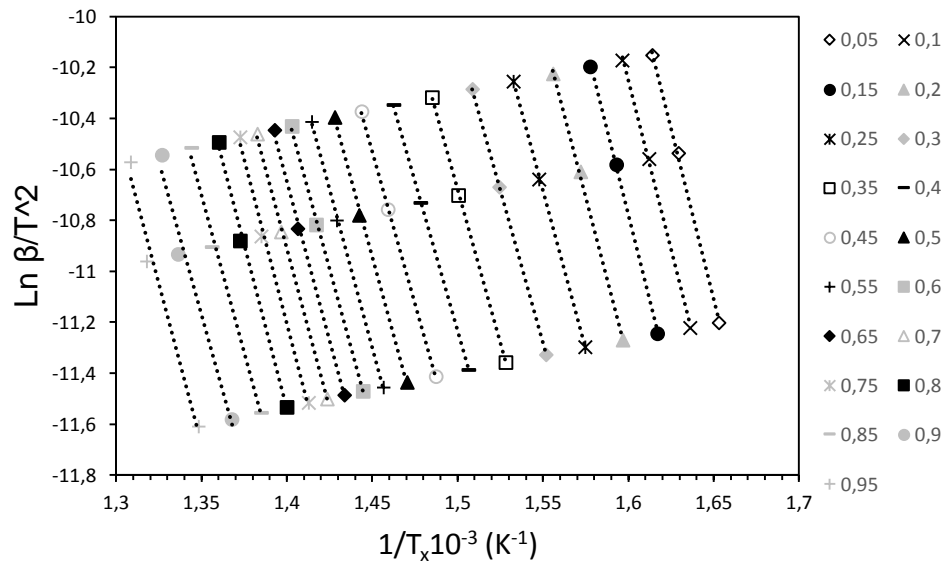


(a)

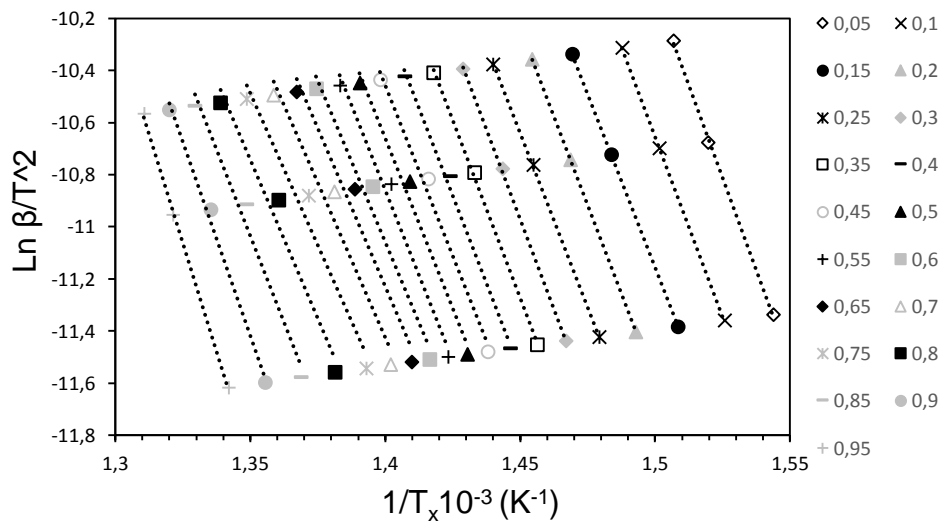


(b)

Figura 24. Relación función de la tasa de calentamiento respecto al inverso de  $T$  a partir del modelo de coast. Para el proceso de pirolisis oxidativa. (a) in natura; (b) torrefactada a  $275^{\circ}\text{C}$ .



(a)



(b)

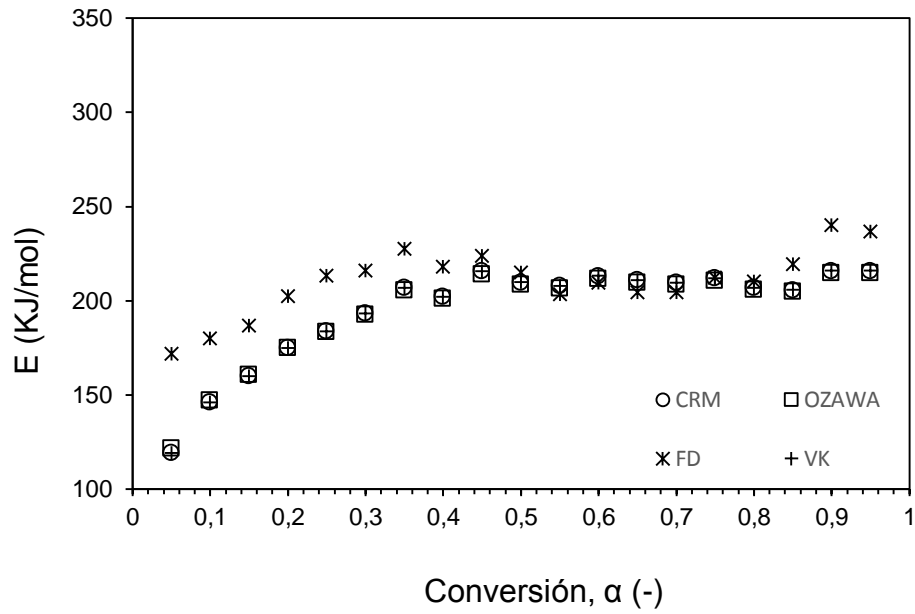
Figura 25. Relación función de la tasa de calentamiento respecto del inverso de  $T$  a partir del modelo de coats. Para el proceso de combustión. (a) in natura; (b) torrefactada a  $275^{\circ}\text{C}$  por 30min.

**4.5.4. Método de Vyazovkin:** Este método fue usado para complementar los modelos isoconvencionales, en el capítulo 3 se explicó el procedimiento y el origen del modelo, siguiendo esas normas y tomando como base el modelo de Coats-Redfern Modificado (Apartado 4.3.2.3), se obtuvieron los datos de energía de activación mostrados en los apéndices 16-19, además, se ilustra su comportamiento respecto a cada conversión en la figura 26 y 27 para los procesos de pirólisis oxidativa y combustión respectivamente.

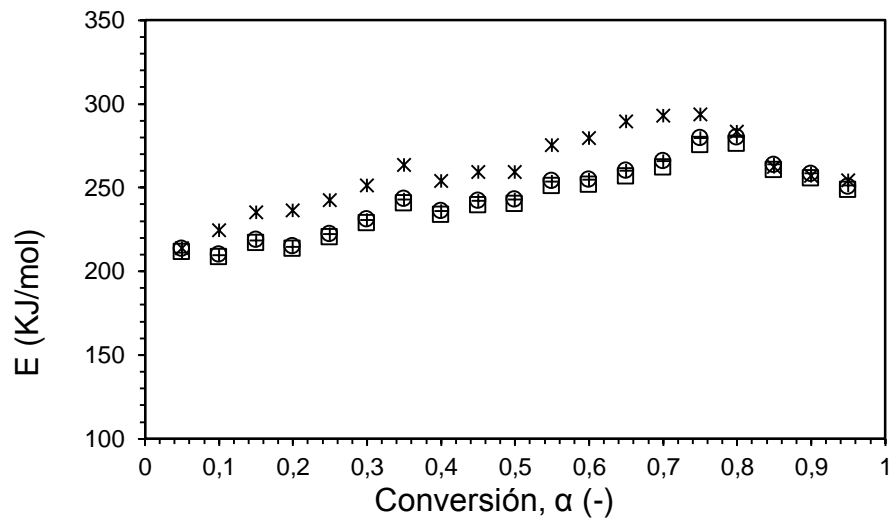
#### **4.6. Comparación del comportamiento energético entre los modelos utilizados**

A partir de los resultados obtenidos por los modelos isoconvencionales, se hizo una comparación del comportamiento de la energía de activación respecto a la conversión experimental al variar el modelo de solución, las figuras 26 y 27 muestra una recopilación de los cuatro modelos en una gráfica conjunta.

Se observa que los modelos isoconvencionales lineales, tales como Viazovkin, Coats-Redfern Modificado y Ozawa-Flynn-Wall, tienen un comportamiento similar a diferencia del modelo de Friedman ya que al ser diferencial tiene discrepancias respecto a los demás en los valores, sin embargo, su comportamiento durante todo el rango de conversión en la etapa de pirólisis oxidativa (Figura 26) muestra poca uniformidad para tratar la descomposición como una única reacción, por tanto se puede concluir que estos modelos son más confiables para altas temperaturas, a partir de la conversión correspondiente a 2,5 aproximadamente. En la etapa de combustión, a partir de la conversión 0,85 se observa un aumento de energía de activación ya que, a partir de este valor, la muestra experimenta una falla de medición de los componentes principales como se muestra en la Figura 46.

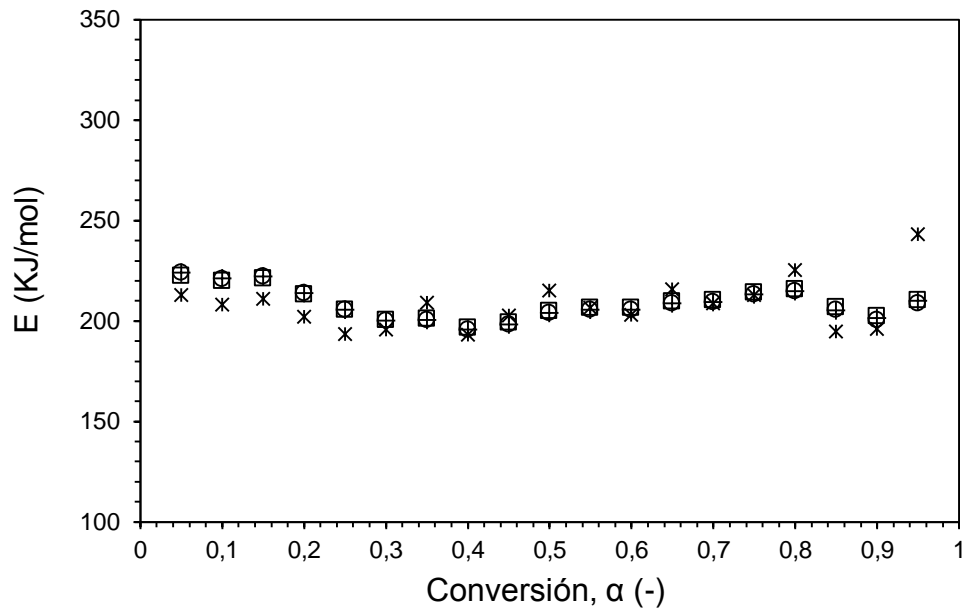


(a)

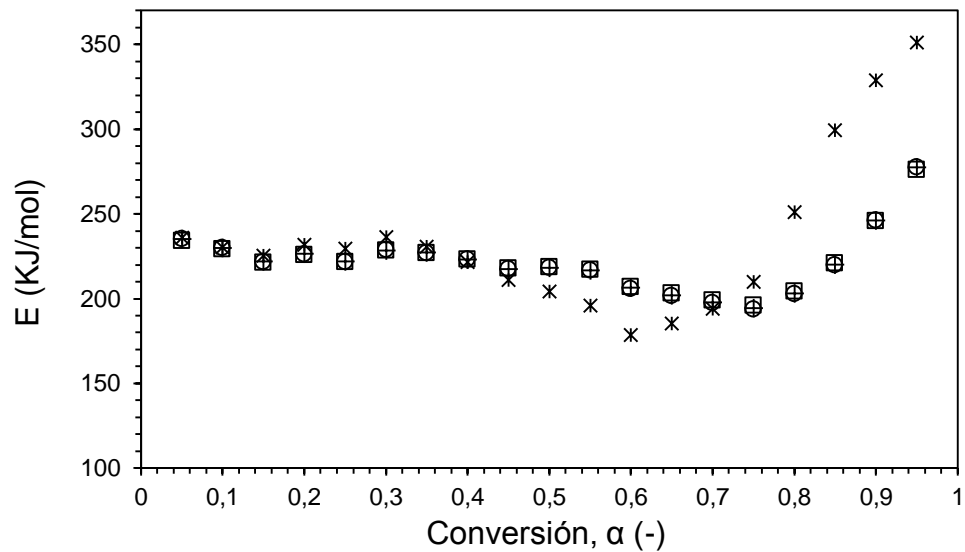


(b)

Figura 26. comparación del comportamiento de la energía en función de la conversión para el proceso de pirólisis oxidativa entre los modelos utilizados. (a) in natura; (b) torrefactada a 275°C por 30min.



(a)



(b)

Figura 27. comparación del comportamiento de la energía en función de la conversión para el proceso de combustión entre los modelos utilizados. (a) in natura; (b) torrefactada a 275°C por 30min

#### 4.7. Determinación de la función de conversión

Los *master plots* fueron calculados a partir de la Ecuación 2.27 siendo que los  $g(\alpha)$  representa los *master plots* teóricos y  $p(\alpha)$  los experimentales.

Debido a que los *masters plots* experimentales exigen un conocimiento previo de los valores de energía de activación, se tomó como base el modelo isoconvencionales de (Vyazovkin, y otros, 2011)), estudiado anteriormente para las conversiones en el rango entre 0,05 y 0,85 para la muestra torrefactada e *in natura*, debido al aumento exagerado de la energía de activación a partir de la conversión en 0,85 para la etapa de combustión explicado en el apartado 4.3.

El método de Vyazovkin fue escogido por la recomendación de la literatura, prueba que tiene más precisión que los otros métodos (Vyazovkin, y otros, 2011) éste fue realizado a partir del modelo de Coats-Redfem Modificado, CRM debido a que fue quien presentó un mejor ajuste ( $R^2 > 0,99$ ).

Las temperaturas asociadas a las conversiones fueron obtenidas a partir de los datos termogravimétricos para las tasas de 5, 10 y 15°C/min.

**4.7.1. Función de conversión en la pirólisis oxidativa muestra *in natura*:** Para la etapa de pirólisis oxidativa en el estudio de la muestra *in natura*, presentaron menor desviación entre los modelos propuestos lo que muestra la Tabla 16.

Tabla 16. Modelos de menor desviación, pirólisis oxidativa, muestra *in natura*.

Tasa de calentamiento	función de conversión	F2	D2	D3	D4
	Conversión				
5°C/min	0,05-0,85	7,520	3,820	9,284	2,449
	0,05-0,45	6,173	3,218	5,142	3,870
	0,45-0,85	10,897	5,533	13,49	3,490
10°C/min	0,05-0,85	7,8139	3,677	9,620	2,567
	0,05-0,45	4,166	5,251	7,130	5,887
	0,45-0,85	11,361	5,260	13,953	3,558
15°C/min	0,05-0,85	5,692	4,999	7,484	2,699
	0,05-0,45	2,478	7,523	9,393	8,157
	0,45-0,85	8,284	7,152	10,769	3,630
PROMEDIO y desviación estándar	0,05-0,85	7,008±1,149	4,166±0,725	8,796±1,148	2,572±0,124
	0,05-0,45	4,272±1,849	5,330±2,153	7,222±2,126	5,971±2,144
	0,45-0,85	10,181±1,658	5,982±1,022	12,74±1,721	3,559±0,070

En el cálculo de la desviación entre los datos teóricos y experimentales se muestra en la tabla que la opción más cercana es el modelo “D4”, a pesar de esto, el modelo que mejor se acomoda para la validación de la energía global (apartado 4.5), corresponde a la ecuación de conversión “F2”. Para corroborar visualmente la información dada anteriormente, las figuras 28 y 29, muestran el comportamiento de las funciones teóricas y experimentales a cada tasa de calentamiento correspondientes a los modelos de reacción de orden n y difusión respectivamente.

Los apéndices 20, 22, 24 y 26, muestran todos los otros modelos con desviaciones mayores respecto al comportamiento de los modelos experimentales para la pirólisis oxidativa de la muestra *in natura*.

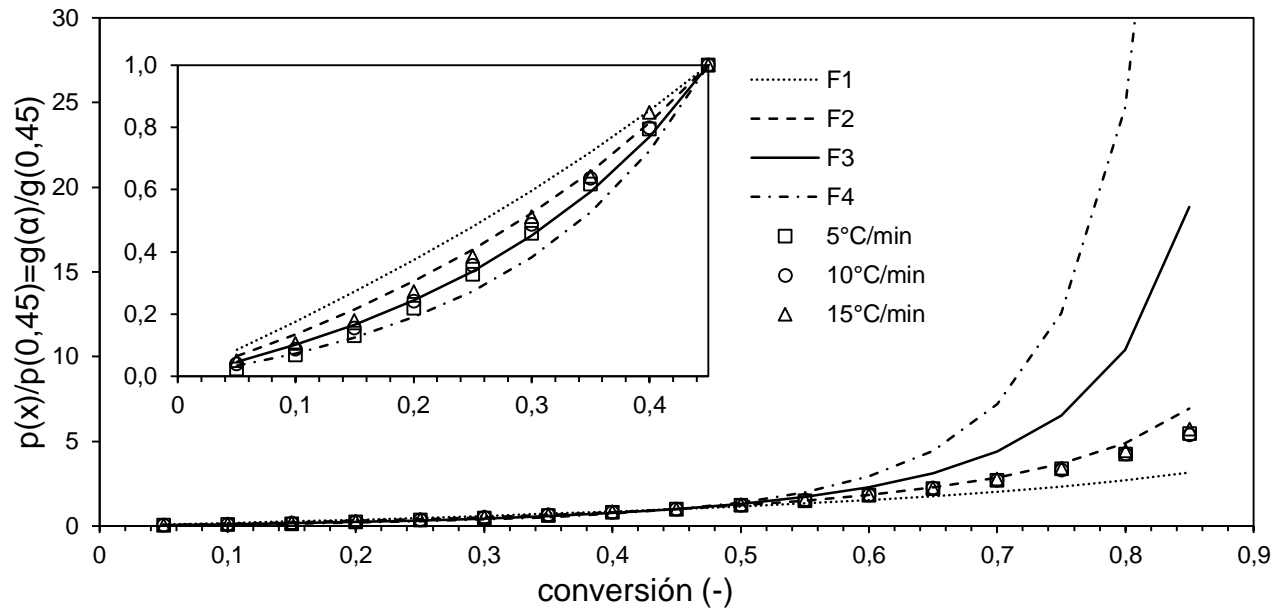


Figura 28. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de reacción de orden  $n$  en pirólisis oxidativa muestra in natura.

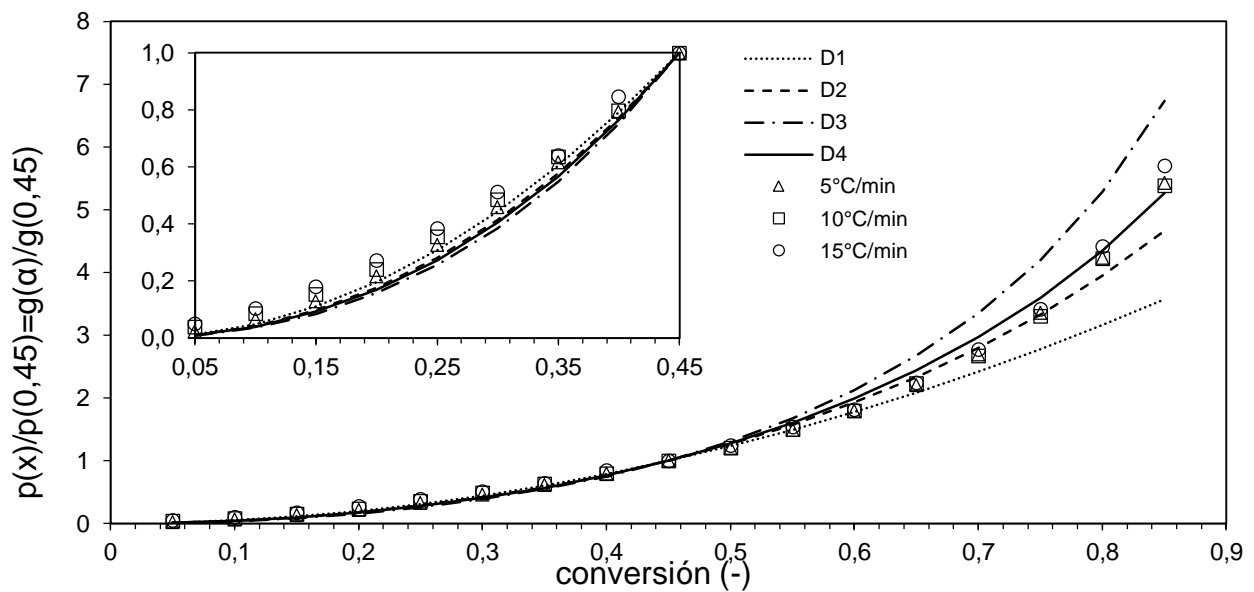


Figura 29. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de difusión en pirólisis oxidativa muestra in natura.

**4.7.2. Función de conversión en la pirólisis oxidativa muestra torrefactada:** La tabla 17 muestra los valores de desviación para los modelos más próximos de los cuales se calculó el promedio y su desviación estándar para la selección del modelo que describa la cinética de descomposición de forma más próxima.

Esta tabla muestra que el modelo más acertado para describir la etapa de pirólisis es “F3” correspondiente al modelo de reacción de orden 3, cuyo promedio en la desviación para las tres velocidades de calentamiento es  $(3,7295 \pm 1,577)$  en la descripción general.

En el análisis posterior se obtuvieron buenos resultados con este modelo, por tanto, se mantuvo como función de conversión para esta etapa.

*Tabla 17. Modelos de menor desviación, pirólisis oxidativa.*

Tasa de calentamiento	función de conversión Conversión	R5	F3	ZH
5°C/min	0,05-0,85	12,397	5,5487	7,9459
	0,05-0,45	23,245	3,7284	5,6639
	0,45-0,85	18,039	8,0867	11,58
10°C/min	0,05-0,85	10,242	2,7413	5,8875
	0,05-0,45	20,69	0,8285	8,5984
	0,45-0,85	14,894	3,9959	8,5713
15°C/min	0,05-0,85	10,367	2,8986	5,9633
	0,05-0,45	22,209	2,7546	6,855
	0,45-0,85	15,07	4,2231	8,686
PROMEDIO y desviación estándar	0,05-0,85	11,002±1,209	3,7295±1,577	6,5989±1,167
	0,05-0,45	22,048±1,285	2,4372±1,475	7,0391±1,475
	0,45-0,85	16,001±1,767	5,4352±2,299	9,6125±1,705

Para corroborar visualmente la veracidad de la tabla 17, se muestra en las Figuras 30 y 31, las gráficas del comportamiento experimental y teórico de las funciones de conversión cuyos datos teóricos y experimentales son más próximos.

Los apéndices 21, 23, 25 y 27, muestran todos los otros modelos con desviaciones mayores respecto al comportamiento de los modelos experimentales para la etapa de pirólisis oxidativa en la muestra torrefactada.

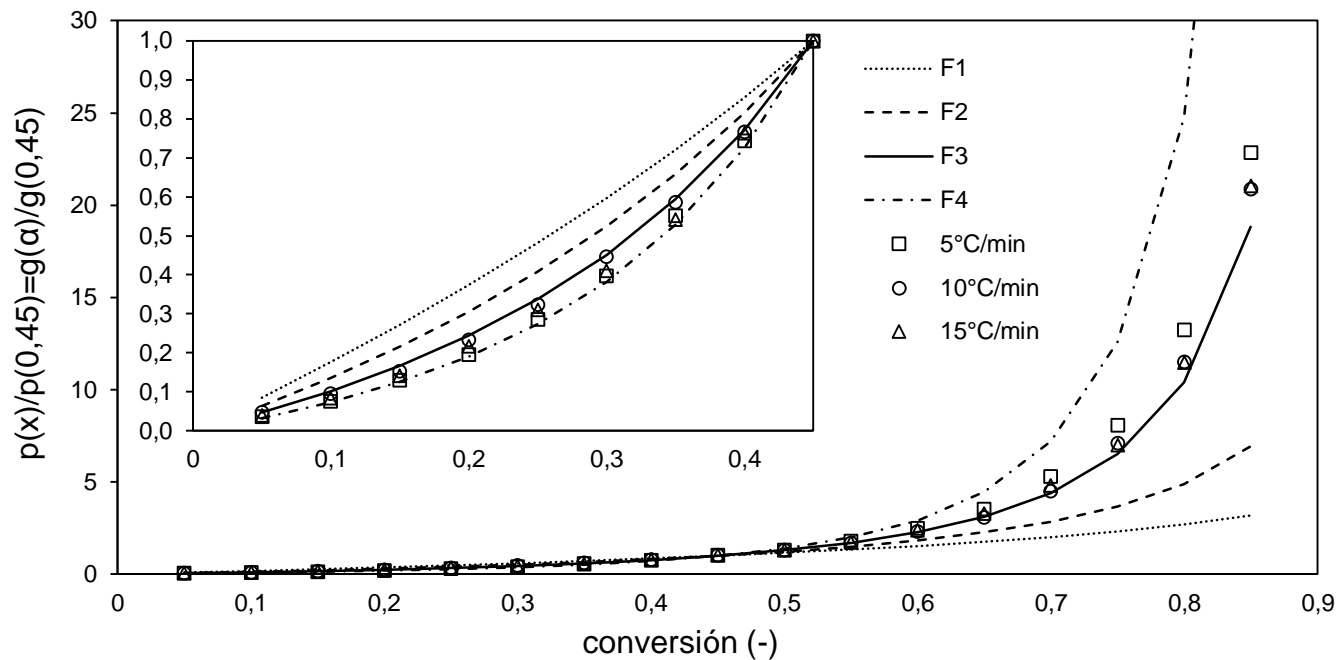


Figura 30. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelo de reacción de orden en pirólisis oxidativa muestra torrefactada.

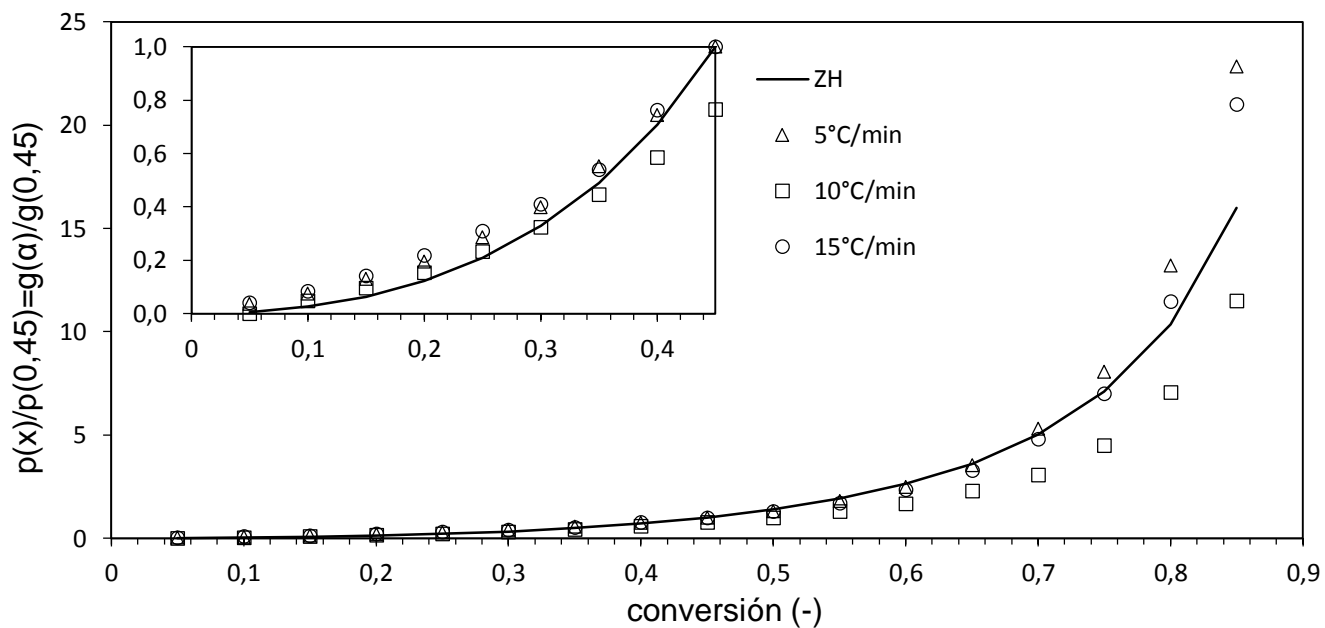


Figura 31. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,45-0,85) modelo de difusión ZH en pirólisis oxidativa muestra torrefactada.

**4.7.3. Función de conversión en la etapa de combustión muestra in natura:** En el análisis de la muestra *in natura* durante la etapa de combustión se observa gran proximidad con los comportamientos de difusión y reacción de orden tres. El modelo de difusión “ZH” es quien tiene menor porcentaje de desviación como muestra la tabla 18, por lo tanto, es el que se tomó como referencia para los análisis posteriores.

*Tabla 18. modelos de menor desviación, combustión, muestra in natura.*

Tasa de calentamiento	función de conversión	F3	ZH
	Conversión		
5°C/min	0,05-0,85	7,3895	2,541
	0,05-0,45	17,768	9,032
	0,45-0,85	10,696	3,647
10°C/min	0,05-0,85	6,476	1,949
	0,05-0,45	17,951	9,170
	0,45-0,8	9,358	2,768
15°C/min	0,05-0,85	9,156	4,468
	0,05-0,45	17,917	9,127
	0,45-0,85	13,278	6,476
PROMEDIO y desviación estándar	0,05-0,85	7,674±1,362	2,986±1,317
	0,05-0,45	17,879±0,097	9,110±0,070
	0,45-0,85	11,110±1,992	4,297±1,937

Para validar la información de la tabla 18, se ilustra en las figuras 32 y 33 las gráficas del comportamiento de los datos teóricos respecto a los experimentales para las funciones de conversión “F3” y “ZH”. Las gráficas de las demás funciones de conversión se encuentran en los apéndices 28, 30, 32 y 34.

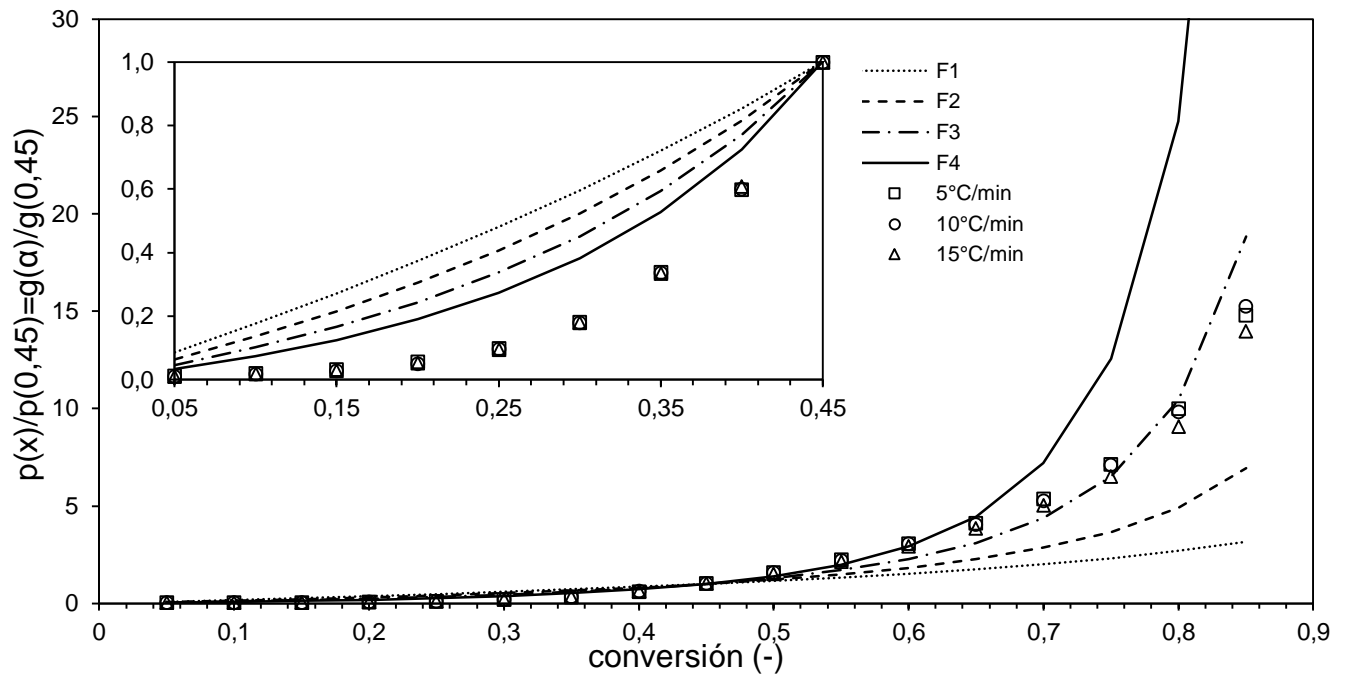


Figura 32. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de reacción de orden en combustión, muestra in natura.

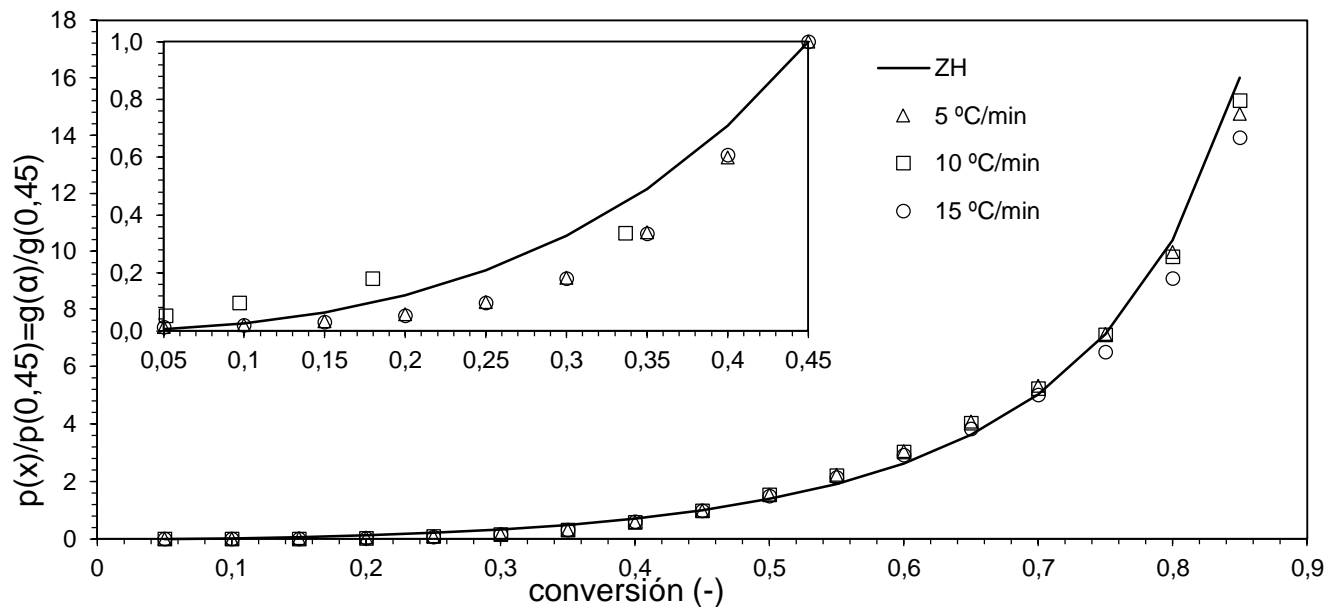


Figura 33. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de difusión en combustión muestra in natura.

**4.7.4. Función de conversión en la etapa de combustión muestra torrefactada.** La tabla 19 muestra los valores de desviación para los modelos más válidos de los cuales se calculó el promedio y su desviación estándar para la selección del modelo que describa la cinética de descomposición de forma más próxima. Esta tabla muestra que el modelo más acertado para describir la etapa de pirólisis combustión es “F2” correspondiente al modelo de reacción de orden dos. Además, las funciones correspondientes a la difusión D1, D2, D3, D4, describen muy bien la descomposición en los rangos de conversión entre 0,45 y 0,85. En los apéndices 31, 33, 35 y 37, se muestran todos los otros modelos teóricos con desviaciones mayores respecto al comportamiento de los modelos experimentales.

*Tabla 19. modelos de menor desviación, combustión, muestra torrefactada.*

Tasa de calentamiento	función de conversión	F2	D2	D3	D4
	Conversión				
5°C/min	0,05-0,85	1,57571	7,951241	4,715182	5,656447
	0,05-0,45	5,574498	4,096707	6,144384	4,762117
	0,45-0,85	2,120317	11,57263	6,804187	8,211013
10°C/min	0,05-0,85	3,092357	6,9761	5,96425	4,830523
	0,05-0,45	4,443217	4,991331	6,784389	5,591447
	0,45-0,85	4,445934	10,13487	8,619666	6,979023
15°C/min	0,05-0,85	1,840615	8,447498	2,697771	5,693388
	0,05-0,45	6,724213	3,033981	4,50689	3,484803
	0,45-0,85	2,454827	12,30454	3,865064	8,280466
PROMEDIO y desviación estándar	0,05-0,85	2,169561±0,810	7,791613±0,748	4,459068±1,648	5,393453±0,487
	0,05-0,45	5,580642±1,140	4,040673±0,979	5,811888±1,174	4,612789±1,061
	0,45-0,85	3,007026±1,257	11,33735±1,103	6,429639±2,399	7,823501±0,732

Para corroborar visualmente la información dada, las figuras 35 y 36 muestran el comportamiento de las funciones teóricas y experimentales a cada tasa de calentamiento.

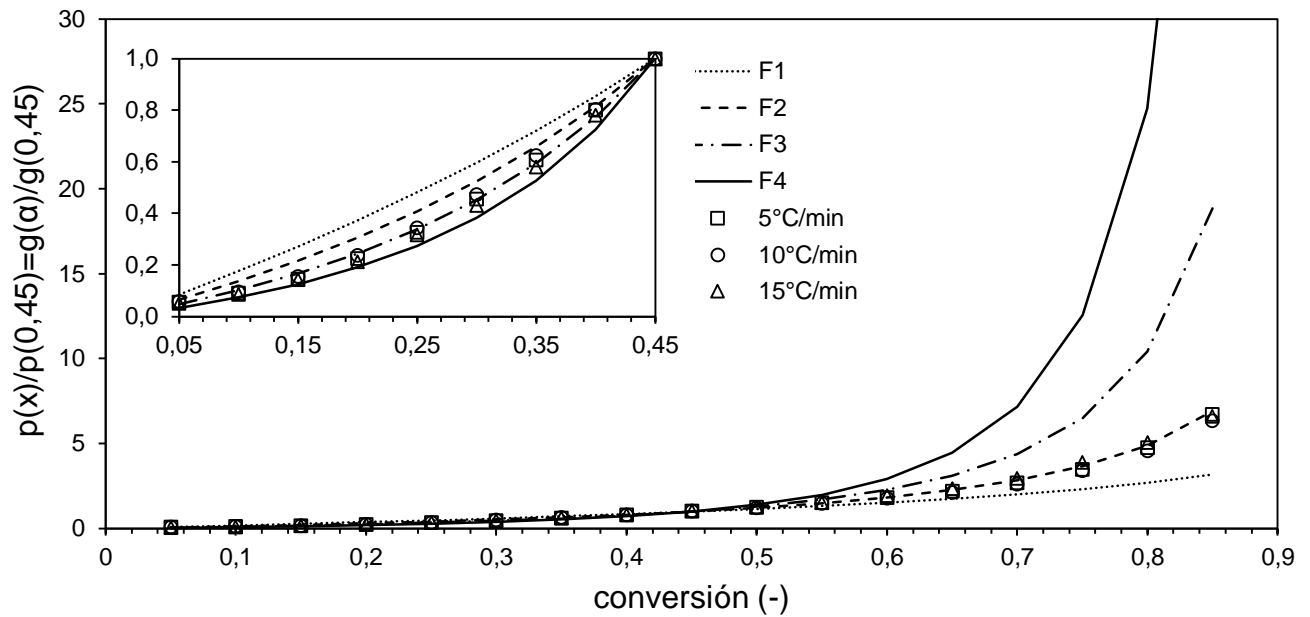


Figura 34. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de función de orden n en combustión muestra in natura.

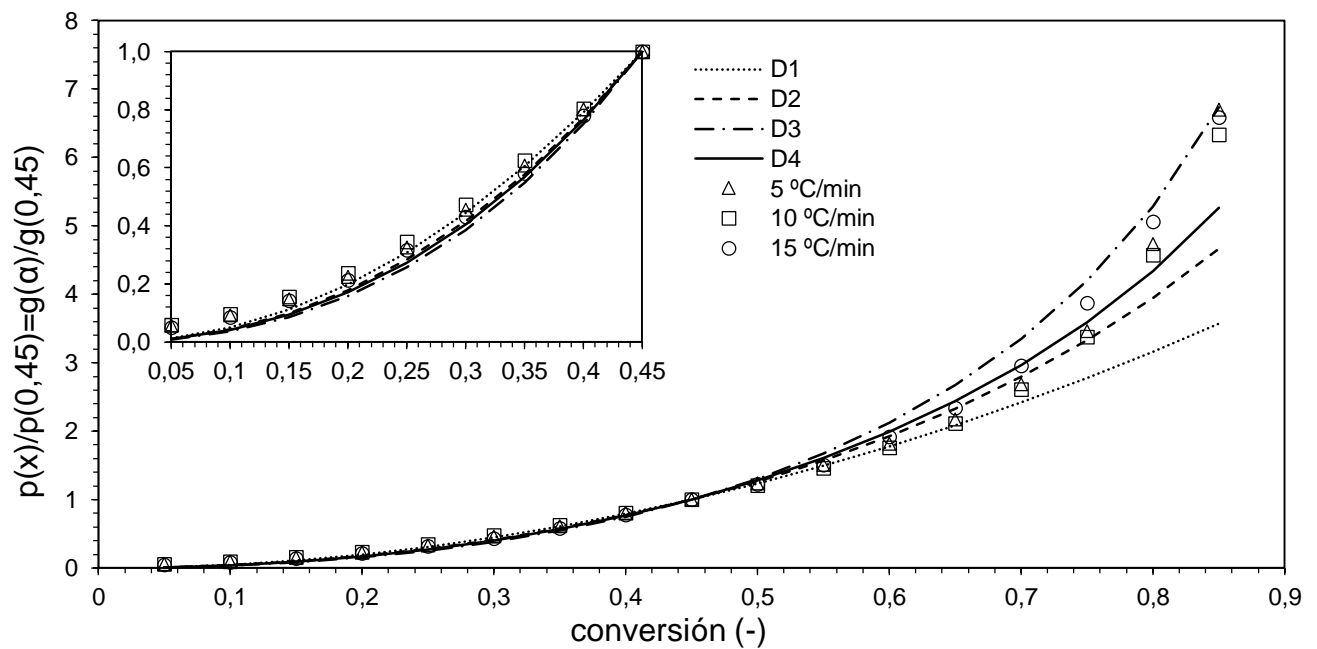


Figura 35. Funciones de conversión (0,05-0,85) y (0,05-0,45), modelos de difusión en combustión muestra in natura.

#### 4.8. Determinación del factor pre-exponencial (A) y energía de activación global (E)

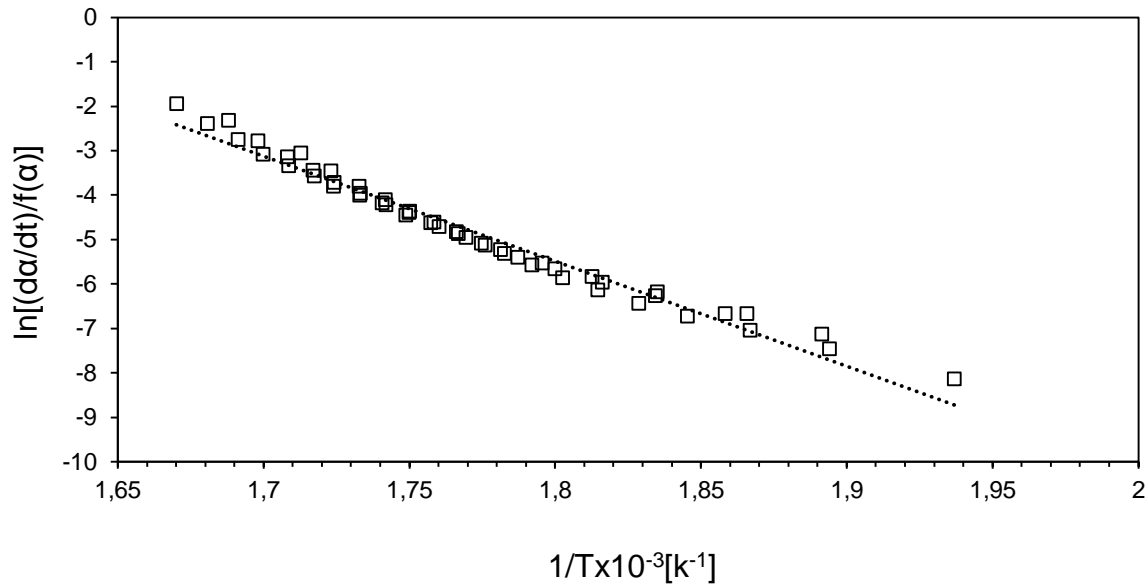
Una vez definidas las funciones de conversión para cada etapa de descomposición, fue posible determinar con base en la Ecuación 2.29 el factor pre exponencial “A” y la energía de activación “E”:

$$\ln \left( \frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} \right) = \ln A - \frac{E}{R.T}$$

El factor pre-exponencial es definido por el coeficiente lineal de la recta “b” el cual corresponde al  $\ln(A)$ .

La energía de activación se calcula partiendo de que la pendiente de la recta “m” equivale a  $(-E/R)$ , pendiente que se calcula a partir de la relación lineal que hay ente el logaritmo natural de la tasa de conversión en el tiempo sobre la función  $f(\alpha)$  respecto al inverso de la temperatura en Kelvin como se muestra en el apartado 2.9.

**4.8.1. factor pre-exponencial y energía de activación global para la etapa de pirólisis oxidativa para muestra in natura.**



*Figura 36. Linealización de la tasa de reacción en función del inverso de la temperatura en la etapa de pirólisis oxidativa, muestra in natura.*

Se realizó el cálculo de linealización a partir de la ecuación de conversión “F2”, seleccionada en el apartado 4.4.1.

A partir de la figura 36 se determinó la pendiente “m”, correspondiente a la linealización de los datos con un coeficiente de correlación lineal  $R^2 > 0,96$ . y el coeficiente lineal “b”, con los cuales se realizó el cálculo del factor pre-exponencial y la energía de activación global como lo muestra la tabla 20. Seguidamente, se hizo una comparación respecto al promedio de la energía de activación calculada a partir de los datos experimentales usando el método de Vyazovkin.

Tabla 20. Parámetros cinéticos determinados para la etapa de pirólisis oxidativa en muestra in natura.

M	B	R <sup>2</sup>	A	Eg (J/mol)	Eexp(J/mol)	%ERROR
-23621,576	37,032	0,974	1,2E+16	196389,78	192937,196	1,758

#### 4.8.2. Factor pre-exponencial y energía de activación global para la etapa de pirólisis oxidativa para muestra torreficada.

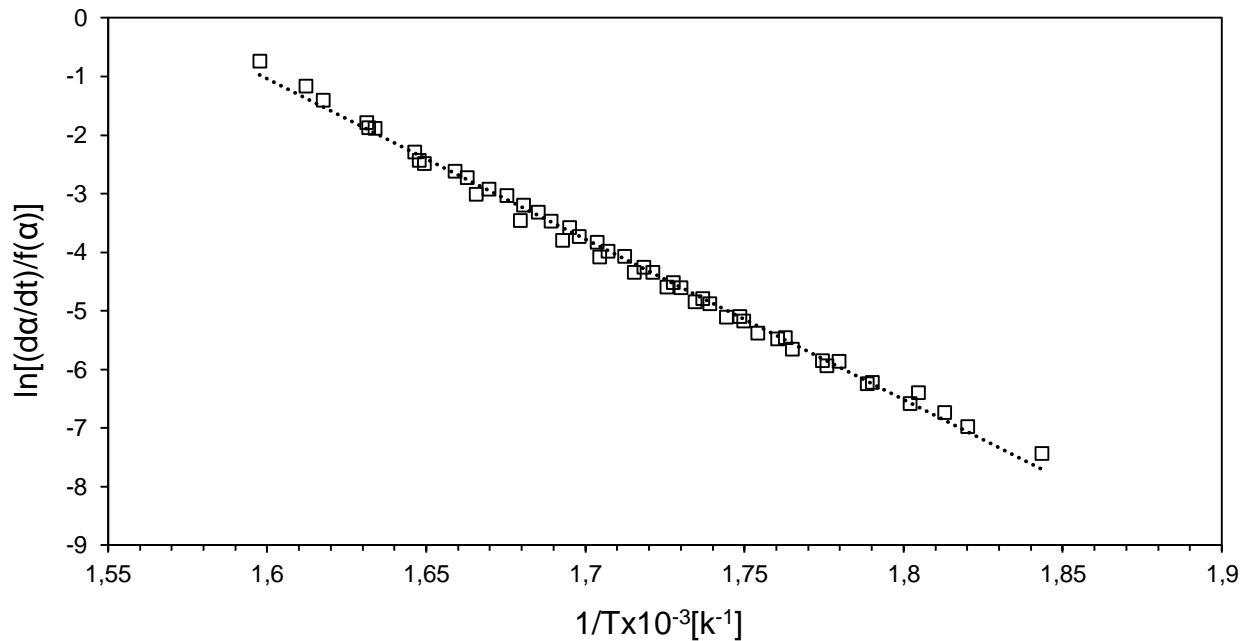


Figura 37. Linealización de la tasa de reacción en función del inverso de la temperatura en la etapa de pirólisis oxidativa en muestra torrefactada a 275°C por 30min.

Se realizó el cálculo de linealización a partir de la ecuación de conversión “F3”, seleccionada en el capítulo 4.4.2.

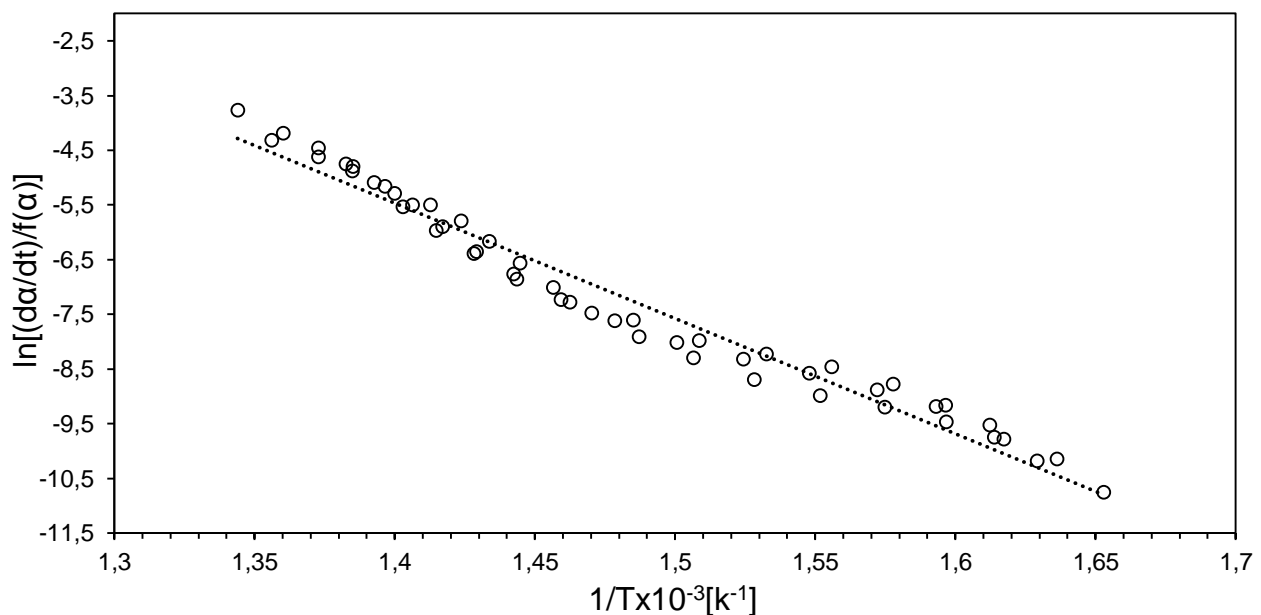
A partir de la figura 37 se determinó la recta de pendiente “m”, con un coeficiente de correlación lineal  $R^2 > 0,99$ . y el coeficiente lineal “b”, con los cuales se realizó el cálculo del

factor pre-exponencial y la energía de activación global como muestra la tabla 21. Seguidamente, se hizo una comparación respecto al promedio de la energía de activación calculada a partir de los datos experimentales usando el método de Vyazovkin para esta etapa. El cálculo de error, entre las dos energías indican que los resultados teóricos son confiables para continuar con el modelamiento cinético de descomposición

*Tabla 21. Parámetros cinéticos determinados para la etapa de pirólisis oxidativa en muestra torrefactada.*

M	B	R <sup>2</sup>	A	Eg (J/mol)	Eexp(J/mol)	%ERROR
-27389,33	42,788	0,995	3,82E+18	227714,891	242929,607	6,68

#### **4.8.3. factor pre-exponencial y energía de activación global para la etapa de combustión para muestra in natura.**



*Figura 38. Linealización de la tasa de reacción en función del inverso de la temperatura en la etapa de combustión en muestra in natura.*

Se realizó el cálculo de linealización a partir de la ecuación de conversión “ZH”, seleccionada en el capítulo 4.4.3.

A partir de la figura 38 se determinó la recta de pendiente “m”, con un coeficiente de correlación lineal  $R^2 > 0,96$ , y el coeficiente lineal “b”, con los cuales se realizó el cálculo del factor pre-exponencial y la energía de activación global como muestra la tabla 22. Seguidamente, se hizo una comparación respecto al promedio de la energía de activación calculada a partir de los datos experimentales usando el método de Vyazovkin para la etapa de combustión en la muestra *in natura*.

Tabla 22. Parámetros cinéticos determinados para la etapa de pirólisis oxidativa en muestra torrefactada.

M	B	R <sup>2</sup>	A	Eg (J/mol)	Eexp(J/mol)	ERROR
-21071,165	24,031	0,967	3,E+10	175185,67	208744,14	19,155

#### 4.8.4 factor pre-exponencial y energía de activación global para la etapa de combustión para muestra torrefactada.

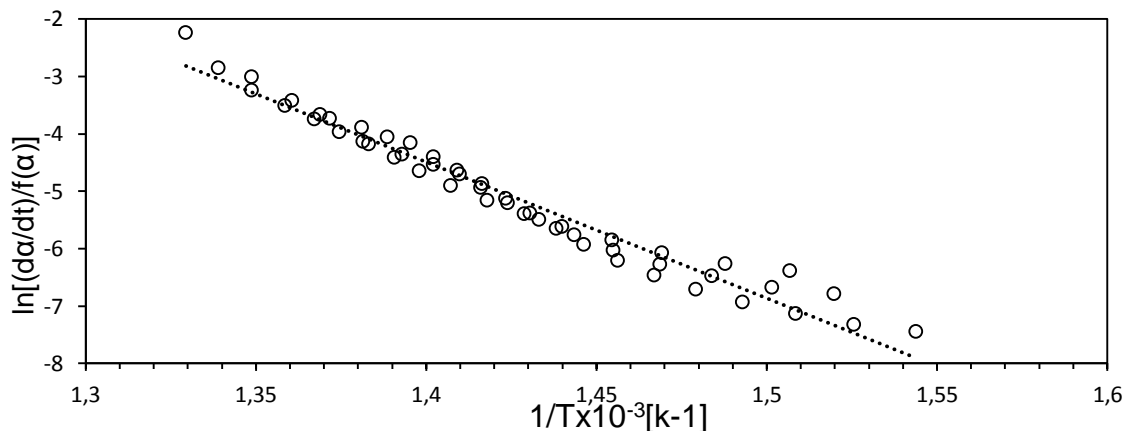


Figura 39. Linealización de la tasa de reacción en función del inverso de la temperatura en la etapa de combustión en muestra torrefactada a 275°C por 30min

Se realizó el cálculo de linealización a partir de la ecuación de conversión “F2”, seleccionada en el apartado 4.4.4.

A partir de la figura 39 se determinó la recta de pendiente “m”, con un coeficiente de correlación lineal  $R^2 > 0,96$ . y el coeficiente lineal “b”, con los cuales se realizó el cálculo del factor pre-exponencial y la energía de activación global como muestra la tabla 23. Seguidamente, se hizo una comparación respecto al promedio de la energía de activación calculada a partir de los datos experimentales usando el método de Vyazovkin para la etapa de combustión en la muestra torrefactada.

*Tabla 23. Parámetros cinéticos determinados para la etapa de combustión.*

<b>M</b>	<b>B</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>A</b>	<b>Eg (J/mol)</b>	<b>Eexp(J/mol)</b>	<b>ERROR</b>
<b>-23695,34</b>	28,681	0,9644	3,E+12	197003,071	217036,303	10,168

#### **4.9. Validación de ajuste**

Como se mostró en el apartado 3.7, se realizó la validación de las funciones de conversión basado en el método numérico de Runge-Kutta de cuarto orden partiendo de los datos de energía de activación y factor pre-exponencial obtenidos en el capítulo 4.5 para cada una de las etapas en ambas muestras.

El realizó un análisis de  $h=3$  para el proceso teórico debido a que los datos experimentales fueron analizados cada tres segundos. Las figuras 40 – 43 muestran la sobre posición de entre las curvas experimentales y teóricas.

La tabla 24 muestra el valor de desviación para cada tasa de calentamiento en las dos etapas de combustión lo cual se complementa con las figuras mencionadas anteriormente.

Tabla 24. desviación Runge-Kutta

	Pirólisis Oxidativa			Combustión		
	5°C/min	10°C/min	15°C/min	5°C/min	10°C/min	15°C/min
%AD <i>in natura</i>	7,03648201	1,459461226	0,66413721	2,47194136	2,47070032	2,56542101
%AD Torrefactada	2,35179348	2,519736287	2,49543821	0,52003319	0,53822849	0,6004971

Una vez calculada la desviación entre los datos teóricos y experimentales se puede verificar numéricamente la validez de las ecuaciones de conversión seleccionadas para describir la cinética de descomposición.

A pesar de los buenos resultados, debido a la necesidad de hacer una caracterización lignocelulósica para la muestra *in natura*, se optó por realizar análisis más avanzado a partir esquema de reacciones paralelas basado en el método numérico de integración Runge-Kutta de cuarto orden (Capítulo 2.10).

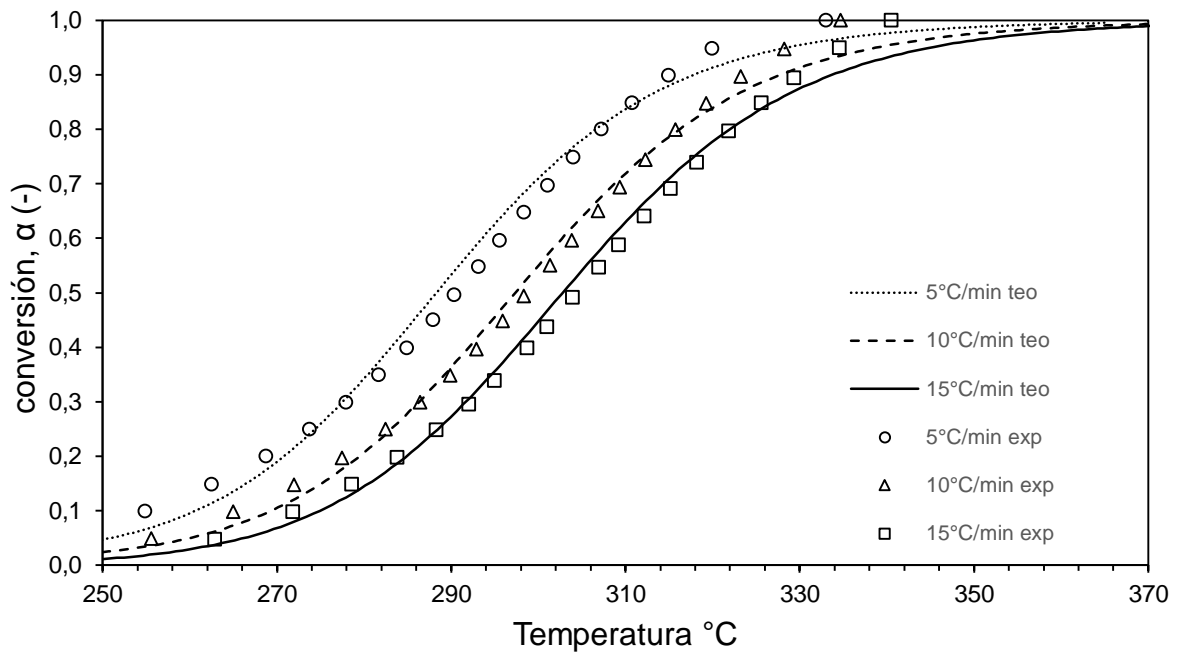


Figura 40. Pirólisis oxidativa, muestra in natura

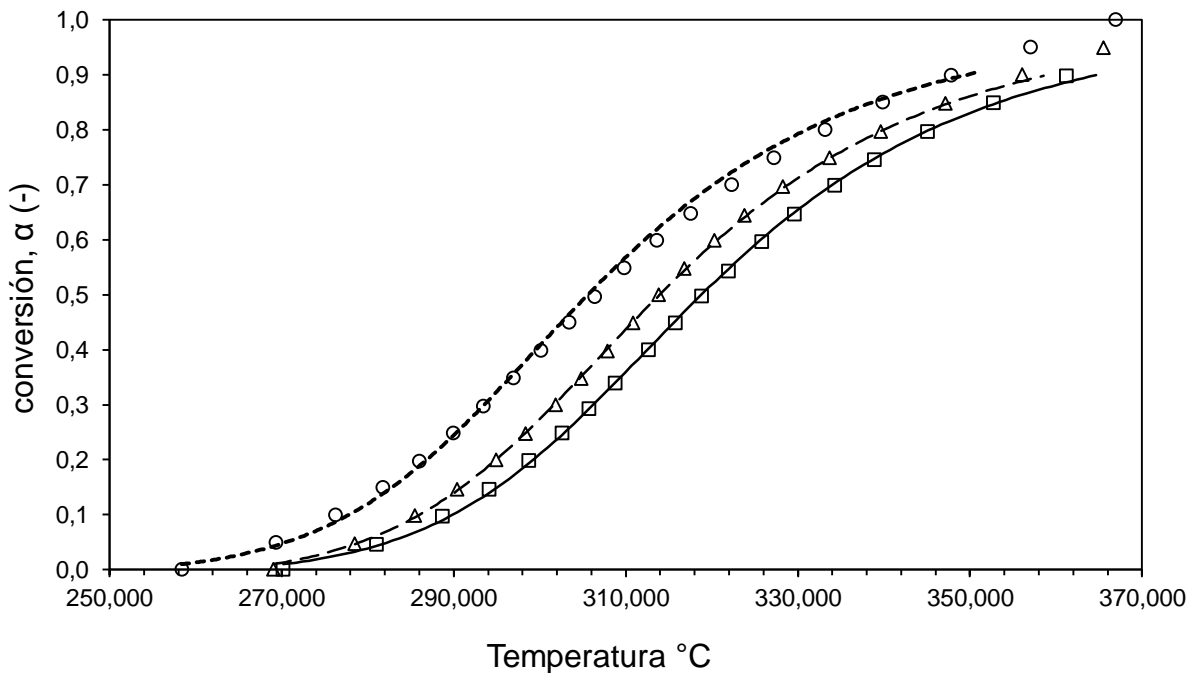


Figura 41. Pirólisis oxidativa, muestra torrefactada

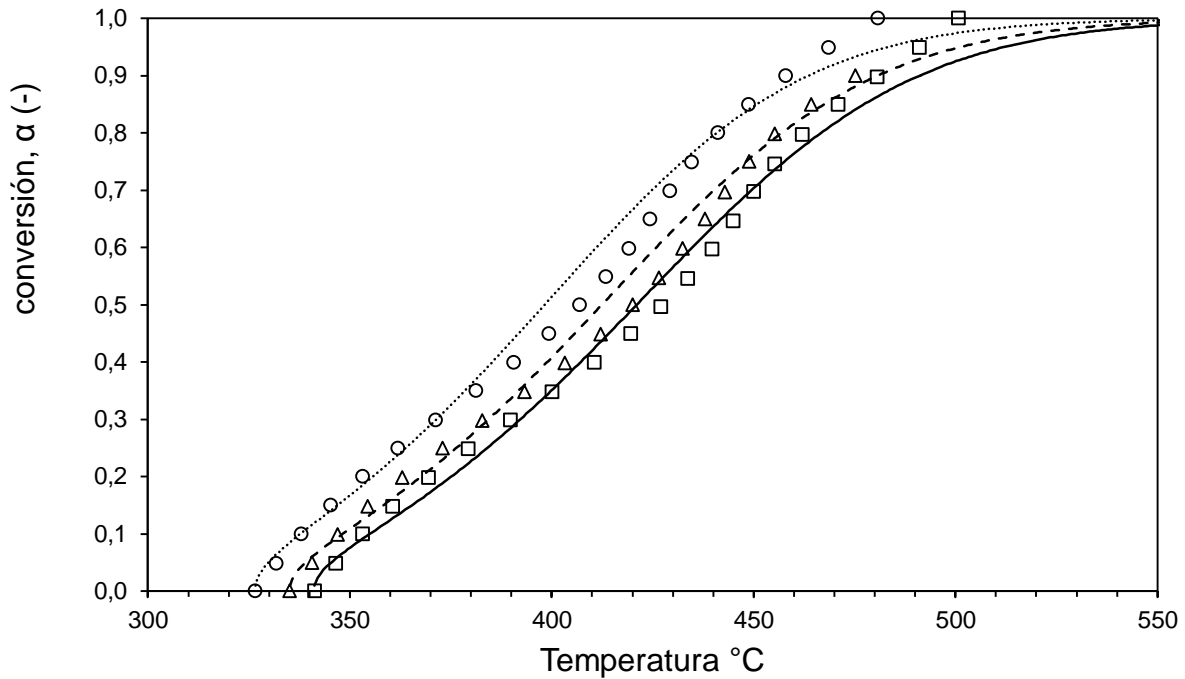


Figura 42. Combustión, muestra in natura

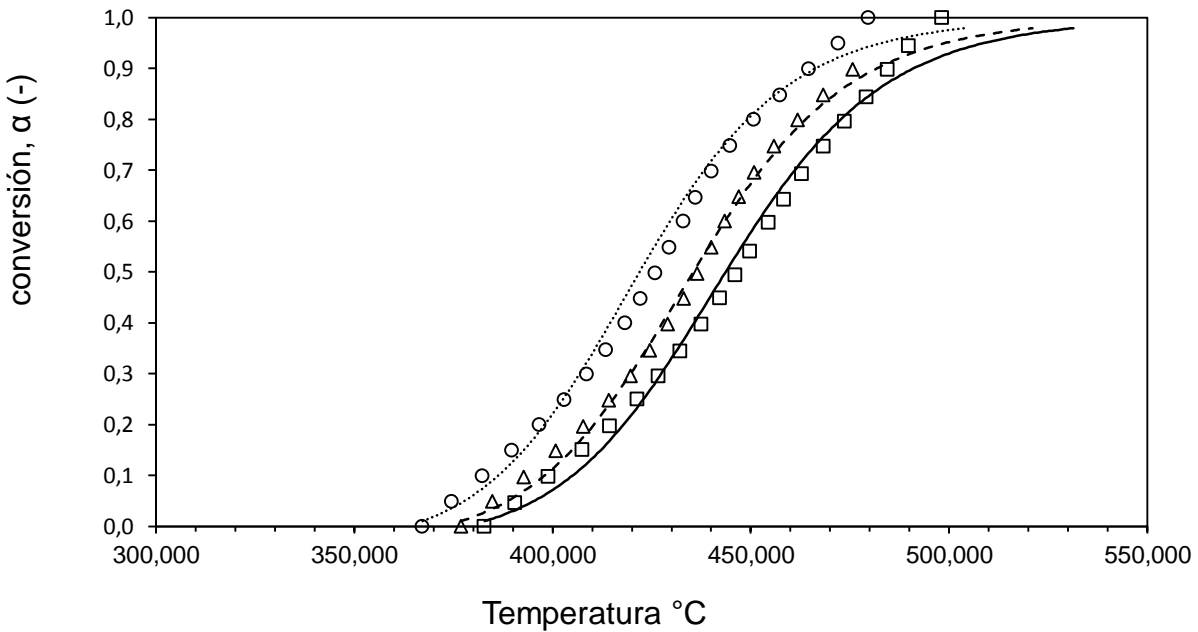


Figura 43. Combustión, muestra torrefactada

#### 4.10. Esquema de Reacciones Independientes y Paralelas (ERIP)

Utilizando la función de conversión  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$  se analizaron seis reacciones independientes correspondientes a Hemicelulosa, Celulosa y Lignina junto con sus reacciones secundarias.

Las figuras 44– 46 muestran el comportamiento del análisis de descomposición teórico y experimental para cada una de las velocidades de calentamiento 5, 10 y 15°C/min respectivamente.

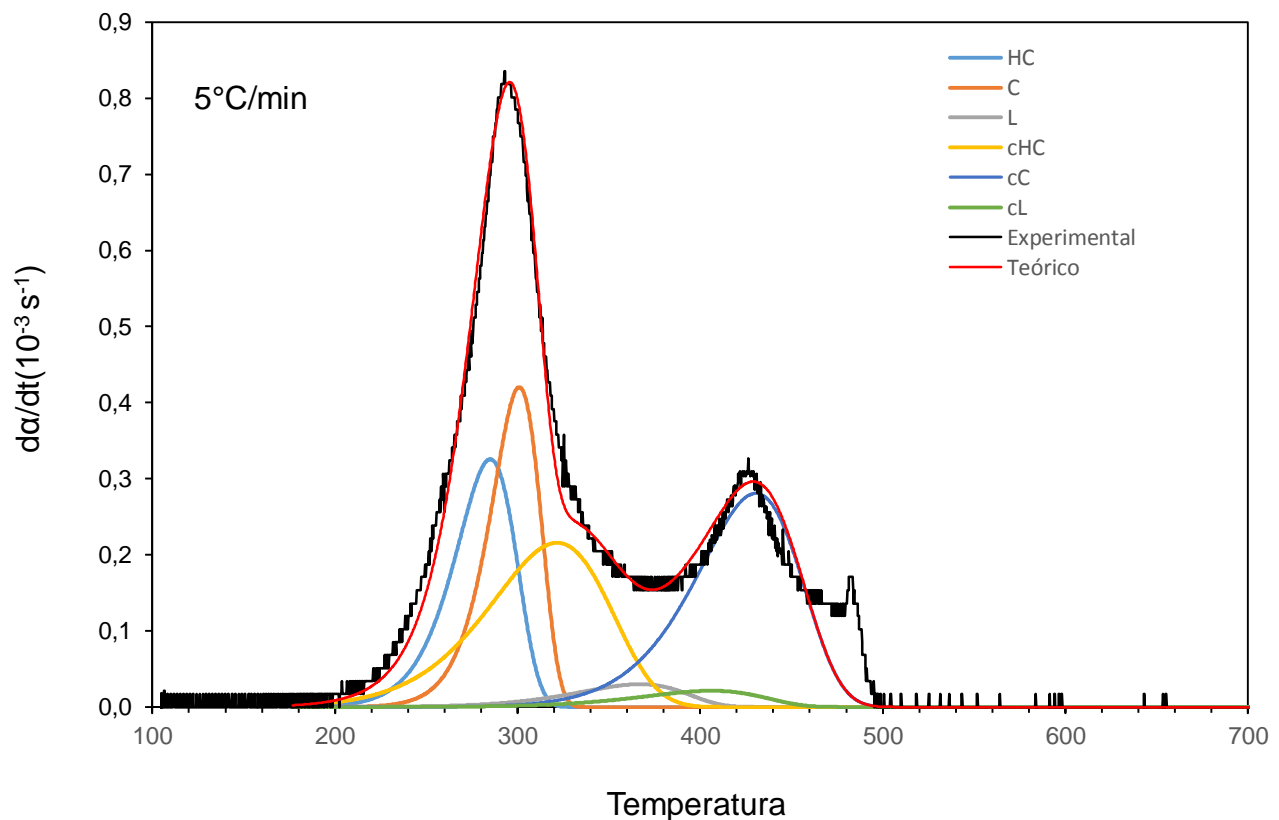


Figura 44. Esquema de reacciones paralelas para 5°C/min

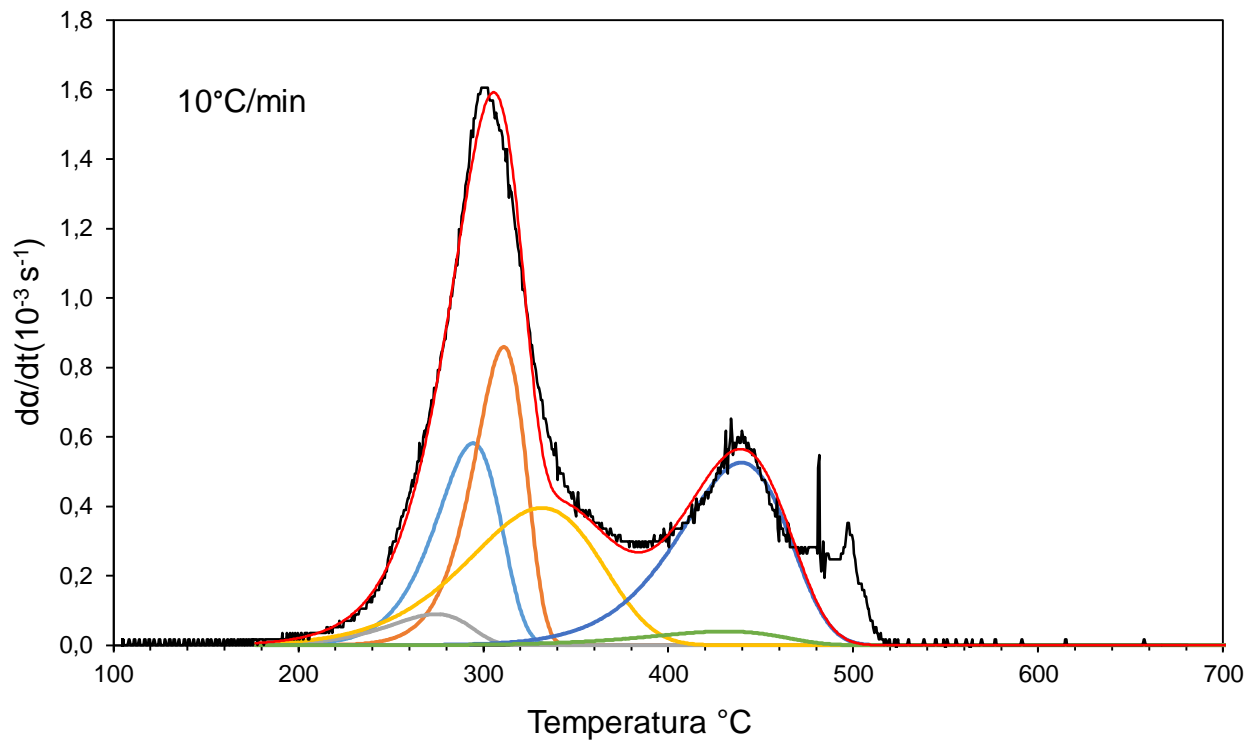


Figura 45. Esquema de reacciones paralelas para 10°C/min

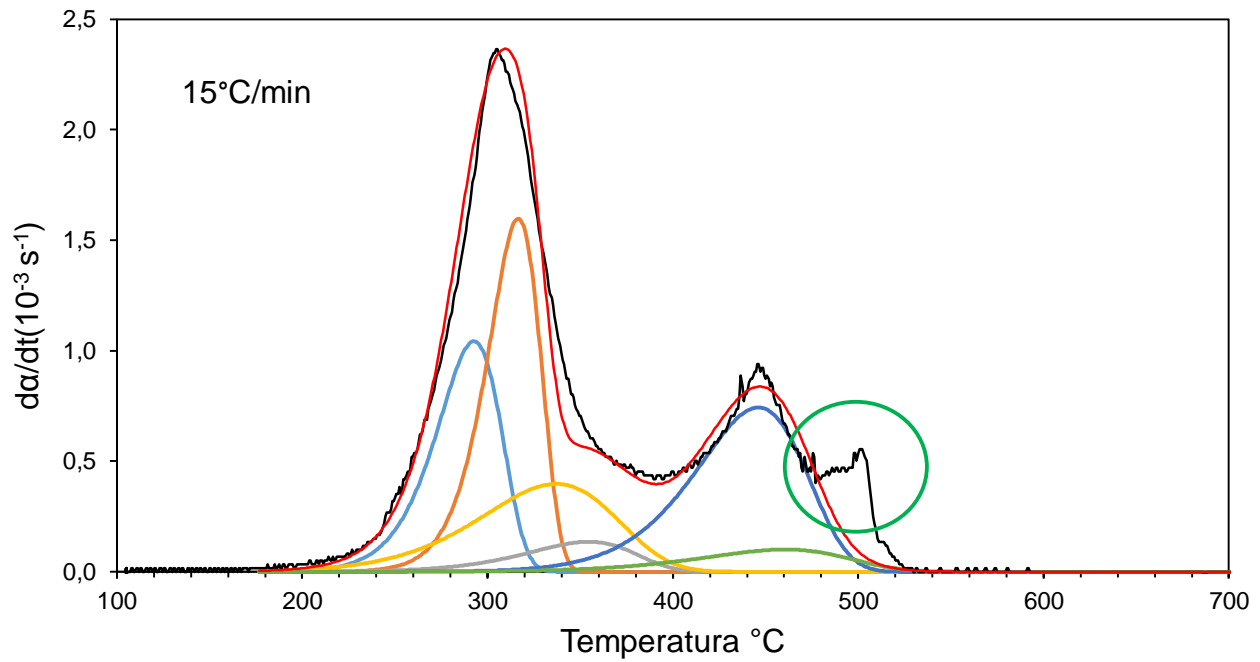


Figura 46. Esquema de reacciones paralelas para 15°C/min

Los valores de energía de activación mostrados en la Tabla 25, para cada uno de los componentes principales están dentro de los límites establecidos por la literatura para hemicelulosa, celulosa y lignina, Entre (100 – 180), (180 – 220), (1 – 100) KJ, respectivamente. Basado en el esquema propuesto por el laboratorio de combustión de la escuela de ingeniería mecánica, a cargo del doctor Yesid Rueda Ordoñez y orientado por el estudiante de maestría Raúl Serrano.

Los valores de energía fueron idealizados inicialmente a partir de los resultados obtenidos en el comportamiento del modelo isoconvencional de Vyazovkin para la muestra *in natura*, según los correspondientes a las temperaturas de descomposición de cada componente propuesta por la literatura (apartado 4.2).

los datos registrados en este documento refieren al promedio y minimización de desviación entre datos teóricos y experimentales en las tres velocidades de calentamiento (Tabla 25).

Tabla 25. parámetros cinéticos

<b>Parámetros cinéticos</b>					
<b>Componente</b>	<b>log A</b>	<b>A</b>	<b>E</b>	<b>n</b>	<b>Fración</b>
	<b>s<sup>-1</sup></b>	<b>s<sup>-1</sup></b>	<b>J/mol</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>HC</b>	11,90	7,95E+11	151000,00	1	0,170
<b>C</b>	15,85	7,01E+15	199870,00	1	0,207
<b>L</b>	6,81	6,52E+06	100000,00	3	0,107
<b>Carbón HC</b>	4,66	4,56E+04	81666,67	1	0,197
<b>carbón C</b>	8,08	1,20E+08	140000,00	1	0,237
<b>carbón L</b>	4,30	2,00E+04	100000,00	3	0,087

La suma de los componentes primarios y secundarios muestra el porcentaje total de cada uno de los componentes principales mostrados en la Tabla 12, es decir HC + carbón HC corresponde al porcentaje de Hemicelulosa en la muestra, de igual forma para Celulosa y Lignina.

Finalmente, el pico indicado por un círculo verde en la figura 46, se repite en las tres velocidades, se cree que corresponde a alguna falla de medición debido a la temperatura en que se genera, esto como consecuencia, no permite que la desviación entre los datos experimentales y teóricos sea pequeña, si se estudia el valor de desviación hasta la temperatura inmediatamente anterior del pico, se observa una mejora notable en la igualdad de  $\frac{d\alpha}{dt}_{exp}$  respecto a la  $\sum \frac{d\alpha}{dt}_{teo}$ . Se puede afirmar se deba a esta falla el aumento de energía mostrado en los modelos isoconvencionales al final de la combustión (Figura 27).

#### 4.11. Relación Aire Combustible

Para determinar la relación aire combustible se hicieron dos pruebas variando la cantidad de aire suministrado.

Tabla 26. análisis de gases

Cant. Muestra	Apertura de válvula	vel. Flujo (m/s)	CO	CO2	HC	O2
110g	30°	3	0	0	20,49	20
110g	90°	4.5	0	0	38	20

A partir de las pruebas realizadas con el analizador QRO-401 (4/5GAS) se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 26.

Dado que el analizador presenta problemas en el equipo para leer completamente los productos, identificado por la medición nula de cantidad de CO<sub>2</sub>, el cálculo de la masa de aire de forma estequiométrica no es viable ya que hay muchas variables que afectan el balance, por tal razón se optó por otra alternativa donde se mide directamente la relación aire combustible a la entrada de la cámara de combustión.

La velocidad de flujo fue calculada usando un termo anemómetro de referencia WK026 del laboratorio de sistemas térmicos de la universidad industrial de Santander.

Para determinar la masa de aire se tiene que:

$$Q = Vel * \frac{\pi}{4} * d^2$$

Donde la velocidad medida fue de 3m/s y 4.5m/s para las posiciones 1 y 4 respectivamente y el diámetro del tubo de salida es de 0,043m.

$$Q_{\left[\frac{L}{min}\right]} = Q * 1000 * 60$$

Se calculó el caudal en litros por minuto debido a las condiciones posteriores donde R = 0,08205746 $\left[\frac{atm.L}{mol.K}\right]$ ; el tiempo de la prueba fue de 5 minutos y la presión a la entrada 1atm, la temperatura del ambiente se registró como 299,2K.

$$PV = nRT$$

Una vez obtenido el valor de n se calcula la masa de aire de la siguiente forma:

$$n = \frac{m_{aire}}{M_{aire}}$$

Donde  $M_{\text{aire}}$  corresponde al peso molecular del aire correspondiente a 28,96g/mol.

Obteniendo entonces:

$$m_{\text{aire1}} = 1542g ; m_{\text{aire4}} = 2313g$$

La cantidad de combustible suministrado a la cámara fue de 110g, por tanto:

$$AC = \frac{m_{\text{aire}}}{m_{\text{comb}}}$$

$$AC_1 = 14,02$$

$$AC_4 = 21,03$$

Para el primer caso se registró una temperatura en la cámara de combustión con pico en 50°C y con un flujo mayor, en el segundo caso se registró una temperatura máxima de 64°C, con una relación de aire mayor generó una mayor temperatura en la cámara, por tanto, se puede decir que es más efectivo el segundo caso. A pesar de esto, dados los resultados se concluye que en ninguno de los casos es viable reutilizar la borra de café como combustible como una forma de aprovechamiento útil.

## 5 Conclusiones

A partir del estudio de descomposición térmica caracterización de la borra de café se puede concluir que:

- El poder calorífico de la muestra *in natura* no tiene una diferencia muy significativa respecto al de la muestra torrefactada, esto se debe a que la muestra *in natura* en sí, ya había sido tostada antes de su comercialización, a pesar de esto, se ve una mejora en sus características y un incremento en la energía de activación.
- La termogravimetría tuvo tres etapas principales: deshidratación (30-110°C), pirólisis oxidativa (240-360°C) donde se analizaron las reacciones primarias y la etapa de combustión (360-550) donde tuvieron lugar las reacciones secundarias, por esta razón en la pirólisis oxidativa se obtiene el pico más alto ya que es donde hay mayor pérdida de masa.
- Para el estudio la energía de activación por medio de modelos isoconvencionales se consideraron las etapas de pirólisis oxidativa y combustión de forma independiente.
- En las conversiones iniciales, no hay uniformidad en los valores de energía de activación, por tal razón se puede decir que hay mayor confiabilidad de los modelos para la descripción como única reacción a temperaturas más elevadas.
- La descripción lograda por los modelos de reacción teóricos satisface el comportamiento experimental.
- El pico registrado en la termogravimetría, corresponde a un fallo en la toma de datos termogravimétricos identificado por el porcentaje de O<sub>2</sub> y el valor nulo de CO<sub>2</sub> lo cual es imposible en la combustión.

- Los resultados experimentales de la combustión no son los esperados debido a las condiciones del equipo con el que se realizaron los análisis.
- La temperatura máxima de cámara de combustión obtenida fue de 64°C a pesar de mantener la ignición del material hasta por un minuto.
- Se considera que la borra de café como materia prima es buen combustible debido a su alto poder calorífico y se deben mejorar las condiciones de análisis experimental para obtener datos coherentes con su comportamiento energético.

Sugerencias para trabajos futuros

- A partir de los resultados obtenidos se sugiere la politización de la muestra torrefactada con el fin de analizar sus propiedades térmicas y buscar mejores resultados.
- Analizar el aprovechamiento de la materia prima partiendo del conocimiento de su composición estructural.

### Referencias bibliográficas

- Basu, P. (2010). *Biomass gassification and pyrolysis, practical design and theory*.
- Brebu, M., & Vasile, C. (2010). Thermal Degradation of Lignin—Review. *Cellulose Chemistry and Technology*.
- Cengel, Y., & Boles, M. (2006). *Termodinámica*. DF, México: McGraw–Hill Interamericana.
- Clavijo, S. (26 de Noviembre de 2018). Panorama cafetero 2018-2019. *La república*. Obtenido de <https://www.larepublica.co/analisis/sergio-clavijo-500041/panorama-cafetero-2018-2019-2797742>
- De Lucas Herguedas, A. I., & Del Peso Taranco, C. (2012). *Biomasa, biocombustibles y sostenibilidad*. Madrid, Palencia, España: Centro Tecnológico Agrario y Agroalimentario. Obtenido de <http://sostenible.palencia.uva.es/system/files/publicaciones/Biomasa%20%20Biocombustibles%20y%20Sostenibilidad.pdf>
- Demirbas, A. (2001). *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*. (2, Ed.) Conversion & Management. Obtenido de [https://scihub.tw/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://scihub.tw/10.1016/S0196-8904(00)00137-0)
- Friedman, H. (1964). Cinética de degradación térmica de plásticos formadores de carbón por termogravimetría. Aplicación a un plástico fenólico. *Journal of Polymer Science Parte C: Simposios sobre polímeros*, 6(1). doi:doi.org/10.1002/polc.5070060121

Mckendry , P. (2002). Energy Production from Biomass (part 1): Overview of Biomass. 2002, 83, 37-46. *Bioresource Technology*, 37-46.

Mohan, D., Pittman , J., & Steele, P. H. (2006). *Pyrolysis of wood- Biomass for bio-oil: a critical review* . Energy & Fuel.

Nhuchhen, D., Basu, & Acharva. (2014). A comprehensive review on biomass torrefaction. *Internacional Journal of renewable energy & biofuels*.

Organización Internacional de Café. (2019). Coffee Market Rallies to a 12-month High. Obtenido de <http://www.ico.org/documents/cy2019-20/cmr-1119-e.pdf>

Parikh, J. (2006). Correlación para calcular la composición elemental a partir del análisis próximo de materiales de biomasa. *Journal of Research Elsevier*.

Pérez Maqueda, L., & Criado. (2000). JM Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. doi:<https://doi.org/10.1023/A:1010115926340>

Ramos, T. (2013). Gasificación de biochar de bagazo de manzana y borra de café con CO<sub>2</sub>: Estudio cinético.

Razera, I. (2006). Fibras lignocelulósicas como agentes de refuerzos de composiciones de la matriz fonólica y lignofenólicas. *Instituto de química de San Carlos* , 189.

Rueda Ordóñez, Y. J., & Tannous, K. (2016). Thermal decomposition of sugarcane straw, kinetics and heat of reaction in synthetic air. *Bioresource technology*, 211, 231-239.

- Rueda Ordóñez, O., & Tonnous, K. (2013). Thermogravimetric study and kinetic analysis of sugarcane straw. In Proceedings of the 22nd International Congress of Mechanical Engineering.
- Sbirrazzuoli, N., Vincent, L., Mejía, A., & Guigo, N. (2009). Integral, differential and advanced isoconversional methods - Complex mechanisms and isothermal predicted conversion-time curves. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*.
- Shen, D., Zhang, L., Xue, J., Guan, S., & Xiao, R. (2015). Thermal degradation of xylan-based hemicellulose under oxidative atmosphere. *Carbohydrate Polymers*, 363-371.
- Tito Ferro, D., Beatón Soler, P., & Zanzi, R. (2009). Torrefacción de biomasa densificada. *Tecnología Química*. Obtenido de <https://www.redalyc.org/pdf/4455/445543761022.pdf>
- Vyazovkin. (1997). Advanced isoconversional method. *Journal of thermal analysis*, 49, 1493.
- Vyazovkin, S., Burnhamb, A., Criado, J., Pérez Maqueda, L., Popescu, C., & Ictac, N. (2011). Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*, 520, 1-19.
- Vyazovkin, S., Chissafis, K., Di Lorenzo, M., Konga, N., Pijolat, M., Roduit, B., . . . Suñol, J. (2014). Kinetics committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. *Thermochimica*, 590, 1-23.
- White, J., Cantallo, W., & Legendre, B. (2011). Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. doi:10.1016/j.jaap.2011.01.004