

**MORFOLOGÍA DE CARBONIZADOS DE MEZCLAS CARBÓN-BAGAZO
OBTENIDOS EN ATMÓSFERA DE N₂ Y CO₂**

**JAZMÍN ELIANA PAREDES MUÑOZ
LIANA LIZETH SINISTERRA MORENO**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
CALI, COLOMBIA**

2017

**MORFOLOGÍA DE CARBONIZADOS DE MEZCLAS CARBÓN-BAGAZO
OBTENIDOS EN ATMÓSFERA DE N₂ Y CO₂**

Autores

**JAZMÍN ELIANA PAREDES MUÑOZ
LIANA LIZETH SINISTERRA MORENO**

**Propuesta de trabajo de grado como requisito parcial para optar por el título de
Ingeniero Químico**

Director

**EDWARD ANDRÉS GARCÍA SAAVEDRA
Ingeniero Químico, M.Sc.**

Codirector

**JUAN MANUEL BARRAZA BURGOS
Ingeniero Químico, M.Sc., Ph.D.**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

CALI

2017

RESUMEN

En este trabajo se realizó la comparación de la reactividad de carbonizados de mezclas carbón-bagazo, obtenidos en atmósferas de N_2 y CO_2 , por medio de análisis morfológico y termogravimetría. La materia prima corresponde a carbón proveniente de la región de Cundinamarca y el bagazo de un ingenio azucarero de la región suroccidental de Colombia.

Inicialmente se caracterizó la materia prima por medio de análisis próximo, último, petrográfico y distribución granulométrica de las muestras de carbón y bagazo. Las muestras de carbón y bagazo tenían tamaño de partículas inferior a 0.25 mm y se mezclaron en proporciones de 0, 25, 50, 75 y 100%.

El desarrollo experimental se llevó a cabo en un reactor de lecho fluidizado en atmósfera de N_2 y CO_2 , a temperaturas de 900°C y 1100°C con tiempo de residencia constante.

La morfología de los carbonizados se vio afectada por las condiciones de operación de la pirólisis, principalmente por la composición de la mezcla. La atmósfera de CO_2 interactúa con la materia volátil y el carbonizado, comportamiento que se refleja en el factor de desvolatilización, siendo menor en la atmósfera de CO_2 . Por otro lado, el comportamiento en la reacción de combustión de los carbonizados depende de la temperatura y atmósfera de pirólisis.

Palabras clave: *carbonizado, pirólisis, reactividad, morfología, termogravimetría*

DEDICATORIA

“A mis padres por todo su apoyo, preocupación, por todo lo que hacen por mí para demostrarme todo su amor.”

Liana Lizeth

*“A mis padres Alirio Paredes y Oliva Muñoz,
el mejor título que Dios me ha dado es el de ser su hija,
tomen cada uno de mis triunfos como prueba de mi amor por ustedes.”*

Eliana

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios, por darme la salud, la paciencia y la fortaleza para culminar esta etapa, además de sus bendiciones y su infinito amor.

A mi familia, mi madre, mi padre y mi hermano, por todo su apoyo y comprensión.

A mis familiares, amigos, compañeros y personas cercanas que de alguna u otra manera manifestaron todo su apoyo.

A nuestro director Edward Andrés García por la confianza brindada y por su valiosa guía y ayuda, al profesor Juan Manuel Barraza por la codirección de este trabajo, por poner a disposición todo su conocimiento.

A mi compañera Eliana por ser una buena compañera de tesis, por toda su dedicación y esfuerzo.

A los miembros del Grupo de Ciencia y Tecnología del Carbón por ser parte de este proceso, a Lina y Jose por el mutuo apoyo durante el desarrollo experimental.

A todas las personas que hicieron posible este trabajo. Al Laboratorio de Ciencia y Tecnología del Carbón por todos los recursos puestos a disposición. Al Ingenio Mayagüez por brindarnos la materia prima. Al Servicio Geológico Colombiano por los análisis de laboratorio. Al Laboratorio de Combustión y Combustibles por los análisis de termogravimetría.

Liana Lizeth

A Dios por darme su mano durante todo este tiempo, por sostenerme y permitirme caminar a su lado, gracias a su amor todo cobró un nuevo sentido en mi vida.

A mis padres, ellos se esforzaron por ser mi ejemplo, por ser mi apoyo ante cualquier adversidad, el amor que me han brindado es algo invaluable y ese amor me ha permitido culminar con éxito cada meta que me he propuesto.

A todos y cada una de las personas de mi familia, que en su momento me dieron una palabra de aliento y me apoyaron para cumplir mis sueños, en especial a mis abuelitos quienes siempre se

han preocupado por mi bienestar y a mi prima Daniela López, ser su ejemplo a seguir me motivó a salir victoriosa de cada etapa.

A Edward García quien inició siendo mi director y hoy se ha convertido en mi mejor amigo, gracias por su apoyo incondicional, sus sabias palabras me llenaron de fortaleza en momentos difíciles, gracias por su aporte como persona, en él he encontrado una gran motivación y una inspiración para trazarme metas cada vez más grandes, gracias por poner a mi disposición su conocimiento, es mi ejemplo a seguir y considero su presencia en mi vida como el regalo más bonito que me ha dado Dios.

A mi compañera Liana Sinisterra por dar lo mejor de sí misma hasta la culminación de esta meta, gracias por su paciencia su dedicación y entrega.

Al profesor Juan Manuel Barraza por la codirección de este trabajo y por poner a nuestra entera disposición su conocimiento, en general a todos los miembros del GCTC que aportaron sabiamente para llevar a cabo cada uno de los objetivos trazados y que hicieron más ameno el desarrollo experimental, en especial a Katherine Morales y a Karen Martínez fue un verdadero placer compartir tantas experiencias con ustedes.

A todas las entidades que contribuyeron con la realización de este proyecto en especial al Laboratorio de Ciencia y Tecnología del Carbón por todos los recursos y contactos a nuestra disposición. Al Ingenio Mayagüez por el suministro de la materia prima. Al Servicio Geológico Colombiano y al Laboratorio de Combustión y Combustibles por los análisis experimentales realizados.

Eliana

CONTENIDO

	Pág.
1. INTRODUCCIÓN.....	12
2. MARCO TEÓRICO	13
2.1. ANTECEDENTES	13
2.2. MARCO CONCEPTUAL	14
2.2.1. Bagazo.....	14
2.2.2. Carbón.....	15
2.2.3. Pirólisis y formación de carbonizados.	16
2.2.4. Clasificación de carbonizados.....	17
3. METODOLOGÍA.....	21
3.1. ADECUACIÓN DE LA MATERIA PRIMA Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	21
3.1.1. Obtención de la materia prima.	21
3.1.2. Secado.	21
3.1.3. Molienda.	21
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE CARBÓN Y BAGAZO	22
3.2.1. Granulometría.	22
3.2.2. Análisis próximo y último.....	22
3.2.3. Petrografía.	22
3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	22
3.3.1. Obtención de carbonizados.	22
3.3.2. Obtención de probetas.....	24
3.3.3. Adquisición de imágenes.	24
3.3.4. Termogravimetría de combustión de carbonizados.	26

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	27
4.1. MUESTREO Y SELECCIÓN DE LA MUESTRA	27
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA	27
4.2.1. Análisis próximo y análisis último.....	27
4.2.2. Petrografía.	28
4.2.3. Granulometría.	29
4.3. CARACTERIZACIÓN DE CARBONIZADOS	31
4.3.1. Análisis último de los carbonizados.....	31
4.3.2. Análisis de cenizas.	32
4.3.3. Factor R de Desvolatilización.	33
4.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE CARBONIZADOS	35
4.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS CARBONIZADOS	39
4.5.1. Curvas de termogravimetría de combustión de los carbonizados.	39
4.5.2. Curvas de termogravimetría diferencial de combustión de los carbonizados.	41
4.5.3. Modelos de cinéticos de combustión.	43
4.6. CORRELACIONES	46
4.6.1. Energía de activación vs. Morfología de partículas reactivas.	46
5. CONCLUSIONES.....	49
REFERENCIAS	50
ANEXO	54

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Componentes y elementos del bagazo de caña de azúcar.	14
Tabla 2. Clasificación de carbones según el rango.....	15
Tabla 3. Técnicas de conversión termoquímica.	17
Tabla 4. Clasificación morfológica del carbonizado de carbón y bagazo.	18
Tabla 5. Configuración del software LUCIA para la captura de las imágenes.	25
Tabla 6. Análisis próximo, último y poder calorífico de las muestras.	27
Tabla 7. Análisis petrográfico del carbón.....	29
Tabla 8. Análisis último de los carbonizados.	32
Tabla 9. Análisis de cenizas para los carbonizados obtenidos en atmósfera de N ₂	33
Tabla 10. Porcentaje de aditividad de morfologías para los carbonizados obtenidos a diferentes temperaturas, temperatura de desvolatilización y en las diferentes composiciones.....	38
Tabla 11. Temperatura pico y temperatura de quemado de los carbonizados.....	43
Tabla 12. Valores de energía de activación (KJ/mol) obtenidos con los modelos VM y GM.	45

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Reactor de arrastre.	23
Figura 2. Herramienta usada para nivelación de probetas.....	25
Figura 3. Recorrido realizado en la probeta para la captura de imágenes.	26
Figura 4. Porcentaje de retenido en cada tamiz para las muestras carbón y bagazo.	29
Figura 5. Granulometría, porcentaje de pasante para las muestras de carbón y bagazo.	30
Figura 6. Contenido de ceniza del carbón por tamaño de partícula.	31
Figura 7. Factor R de desvolatilización.....	34
Figura 8. Frecuencia de cada tipo de carbonizado obtenidos en N ₂ y CO ₂ , a 900 y 1100°C y en las mezclas de carbón y bagazo.....	36
Figura 9. Porcentaje de partículas reactivas para las mezclas de carbón y biomasa, a diferentes temperaturas y atmósferas de pirólisis.	37
Figura 10. Curva termogravimétrica para los carbonizados de carbón obtenidos en atmósferas de N ₂ y CO ₂ a 900 y 1100°C.	39
Figura 11. Curva termogravimétrica para los carbonizados de bagazo obtenidos en atmósfera de N ₂ y CO ₂ a 900 y 1100°C.	40
Figura 12. Curva termogravimétrica diferencial de carbonizados de carbón obtenidos en atmósferas de N ₂ y CO ₂ a 900 y 1100°C.....	41
Figura 13. Curva termogravimétrica diferencial de carbonizados de bagazo obtenidos en atmósferas de N ₂ y CO ₂ a 900 y 1100°C.....	42
Figura 14. Relación entre energía de activación y frecuencia de partículas reactivas de las muestras de carbonizados.	46

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del medio ambiente es un tema que genera mucha preocupación en la actualidad, por esto se buscan nuevas estrategias para disminuir índices de contaminación como la emisión de dióxido de carbono. El uso de biomasa como combustible se presenta como una solución energética sustentable, promoviendo así el uso de nuevas fuentes de energía sostenible.

En la región suroccidental de Colombia, específicamente en los departamentos de Cauca y Valle del Cauca, se tiene una gran demanda energética que no se compensa con la producción de combustibles en la región. Por esta razón, en ocasiones se mezcla carbón proveniente de diferentes zonas del país con la biomasa generada en las actividades industriales, en el caso de los ingenios azucareros, para producir energía. Un manejo inadecuado de los combustibles genera deficiencias durante el proceso de combustión que se traducen en grandes emisiones de CO₂ y otros gases contaminantes como NO_x, (Riaza et al., 2014) también se pueden presentar altos porcentajes de carbono inquemado; todo esto representa pérdidas económicas.

La morfología brinda una descripción indirecta sobre características físicas del carbonizado tales como tamaño, grosor de las paredes y porosidad, así como también proporciona una medida cualitativa de la reactividad. Actualmente en la literatura se encuentran pocas investigaciones que se enfoquen a los efectos que tienen algunas variables tales como temperatura y atmósfera de desvolatilización sobre la morfología de carbonizados procedentes de mezclas carbón-bagazo, además no existe una clasificación estándar para carbonizados de biomasa.

El presente proyecto realiza la comparación de la reactividad de carbonizados obtenidos en atmósfera de CO₂ y N₂, a diferentes temperaturas y en varias proporciones de carbón-bagazo. La reactividad de los carbonizados se analiza por medio de la morfología y análisis termogravimétrico, con el que se obtiene la energía de activación que es inversamente proporcional a la reactividad.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. ANTECEDENTES

La morfología de carbonizados de carbón ha sido estudiado durante varios años, Lester et al., 2010 muestra un criterio de clasificación basados en alguno parámetros físicos, como la porosidad, el espesor de pared y la estructura interna. En cuanto a mezclas de carbones, se cuenta con estudios realizados por García (2013) sobre la caracterización morfológica de carbonizados de mezclas de carbones colombianos. Respecto a la morfología de carbonizados de mezclas carbón-biomasa, se tienen estudios desarrollados por Sanabria & Castro (2015), donde se propone una clasificación morfológica para las mezclas carbón-bagazo.

Sobre la clasificación morfológica de carbonizados de biomasa se tienen pocos antecedentes. En el trabajo de Avila et al. (2011) el proceso de pirólisis se realizó con 10 biomásas diferentes, se llevaron a cabo en un reactor a 1000°C y se clasificaron por medio de la reactividad. De acuerdo con los resultados obtenidos, el tamaño de partícula no afecta significativamente la reactividad, además, los carbonizados de biomasa, en general, presentan características morfológicas que difieren de los carbonizados de carbón, por lo que las clasificaciones morfológicas actuales para el carbonizado de carbón no muestran las características de la biomasa en su totalidad.

En los trabajos realizados por Kastanaki & Vamvuka (2006) se mostró, por medio de análisis termogravimétricos, que la biomasa es más reactiva que el carbón debido a su porosidad y a la estructura altamente desordenada del carbón, además, se observa que las mezclas de carbón con biomasa incrementa la reactividad de cada especie (sinergia), dependiendo del tipo y la proporción de los reactivos.

En las recientes investigaciones de Gil et al. (2015) y Farrow et al. (2015) se llevó a cabo la pirólisis de diferentes biomásas en atmósfera de N₂ y de CO₂, obteniendo como resultado un mayor rendimiento de liberación de volátiles en atmósfera de CO₂ para todas las biomásas.

2.2. MARCO CONCEPTUAL

2.2.1. Bagazo.

El bagazo de caña de azúcar es un residuo agroindustrial orgánico originado en un proceso industrial, considerado como una fuente de energía renovable (X. Castells, 2012 [A]); su aprovechamiento disminuye el impacto de las emisiones de CO₂ atenuando efectos adversos para el medio ambiente. Además, puede tener influencia en la economía de los países productores, puesto que cinco toneladas de bagazo perfectamente adecuadas pueden sustituir una tonelada de petróleo (Antolín & Oliva, 2003).

Tabla 1. Componentes y elementos del bagazo de caña de azúcar.

Componentes	(%)
Celulosa	39
Hemicelulosa	21
Lignina	34
Elementos	(%wt)
C	45
H	6
N	0.3
AAEM*	(ppm)
K	3603
Na	93
Ca	2362
Mg	365
Total AAEM	6424

(*) *Alkali and alkaline earth metals*, metales alcalinos y alcalinotérreos.

El bagazo es un material con una composición, granulometría y forma variable, de baja densidad, que está constituido por fibras lignocelulósicas que forman paredes de celda; el contenido de materia volátil generalmente supera el 80%, mientras que los contenidos de ceniza y carbono fijo suelen ser inferiores al 10% (Sanabria & Castro, 2015); las relaciones H/C y O/H tienden a ser altas en comparación con combustibles de origen fósil (Riaza et al., 2014). La media aproximada de su composición se muestra en la Tabla 1 (Jiang, 2015), sin embargo, esta composición puede cambiar dependiendo del origen y la variedad de la planta.

2.2.2. Carbón.

El carbón es una roca sedimentaria que se halla en distintas variedades que surgen como producto de la evolución y descomposición de diversos materiales orgánicos de naturaleza vegetal en una atmósfera sin oxígeno y en presencia de bacterias anaeróbicas. El proceso de formación del carbón se divide en dos etapas: la diagénesis, donde los restos orgánicos se descomponen, y el metamorfismo, etapa donde los sedimentos sueltos se consolidan debido a las altas temperaturas y presiones. En la Tabla 2 se muestra la clasificación de los carbones de acuerdo al grado de carbonificación alcanzada por el carbón en el proceso de metamorfismo, teniendo carbones de rango inferior (lignito) y de rango alto (antracita). (Danús, Vera, & Fernández, 2010)

La norma ASTM D388, (2017) define un método de clasificación de carbones por medio del análisis próximo y el poder calorífico, de donde se obtienen los porcentajes de carbono fijo materia volátil, humedad y cenizas. También se considera el valor de poder calorífico superior en base inherente de humedad y base libre de materia mineral.

Tabla 2. Clasificación de carbones según el rango.

Tipo	Clase	% Carbono Fijo	%Materia Volátil	Poder Calorífico (BTU/lb)
Antracita	Meta antracita	≥ 98	≤ 2	
	Antracita	92 - 98	2 - 8	
	Semi antracita	86 - 92	8 - 14	
Bituminoso	Bajo volátil	78 - 86	14 - 22	
	Medio volátil	69 - 78	22 - 31	
	Alto volátil A	< 69	> 31	≥ 14000
	Alto volátil B			13000 - 14000
	Alto Volátil C			11500 - 13000
Sub-bituminoso	Clase A			10500 - 11500
	Clase B			9500 - 10500
	Clase C			8300 - 9500
Lignito	Lignito A			6300 - 8300
	Lignito B			< 6300

Los carbones de rango inferior, tales como el lignito y el sub-bituminoso generalmente son menos duros, de color café. Se caracterizan por su alto porcentaje de humedad y bajo contenido de carbono, y por consiguiente, poder calorífico bajo. Los carbones de rango superior

normalmente son más duros, su apariencia es brillante de color negro, contienen más carbono, menor porcentaje de humedad, por lo que producen más energía. (Barrera, Pérez, & Salazar, 2014)

El carbón está constituido por varios componentes microscópicos de origen orgánico los cuales son denominados macerales, estos han sido clasificados en tres grupos: vitrinita, liptinita e inertinita. Los macerales se distinguen por su forma, tamaño, estructura, color, relieve, poder reflector, anisotropía, dureza y fluorescencia. (Gomez, Carmona, & Bustamente, 2007)

2.2.3. Pirólisis y formación de carbonizados.

La pirólisis es la descomposición térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno. (Castells, 2012 [B]) y hace parte de una de las etapas de la combustión convencional. La combustión de carbón y biomasa se divide en varias etapas: (1) liberación de humedad, (2) liberación y quemado de materia volátil y (3) oxidación del carbonizado remanente, esta última suele ser la etapa más lenta.

El carbonizado es el producto de una pirólisis efectuada por encima de los 700°C en atmósfera inerte, donde se libera materia volátil y se producen alquitranes no volátiles. Durante esta etapa los materiales presentan cambios drásticos en la morfología y estructura molecular del sólido remanente debido a reacciones de descomposición endotérmicas, posteriormente se generan reacciones exotérmicas en fase homogénea y heterogénea de ruptura y polimerización de componentes volátiles (Sanabria & Castro, 2015).

Los carbonizados presentan formas características, denominadas morfologías, que dependen de las características del material original como tipo de macerales, rango (en el caso del carbón), tamaño de partícula, contenido y tipo de materia mineral, además depende de variables del proceso como velocidad de calentamiento, temperatura de formación, atmósfera gaseosa y tiempo de residencia (Vargas, Trujillo, & Barraza, 2013).

La biomasa se puede someter a diferentes tipos de conversión termoquímica, entre las que se encuentran la pirólisis rápida, carbonización, torrefacción y gasificación. Las diferencias entre estas conversiones termoquímicas se presentan en la Tabla 3. (Ronsse, F. et al, 2015)

Tabla 3. Técnicas de conversión termoquímica.

	Temperatura	Tiempo de reacción	Presión	Líquido (aceite) (%)	Gases no condensables (%)	Carbonizado (%)
Pirólisis rápida	500°C	s	Atmosférica o vacío	75	13	12
Carbonización	> 400°C	s-h	Atmosférica, hasta 1 MPa	30	35	35
Gasificación	600-1800°C	-	Atmosférica hasta 8 MPa	5	85	10
Torrefacción	< 300°C	< 2h	Atmosférica	5	15	80

La secuencia térmica de la formación del carbonizado se puede describir por medio de 4 etapas (García, 2013):

Etapá 1: A temperaturas por debajo de 150°C se libera el agua y gases adsorbidos.

Etapá 2: Entre 150 y 475°C se liberan especies livianas. Las reacciones principales de esta etapa son la ruptura de enlaces de hidrógeno, vaporización y transporte de fases moleculares covalentemente no enlazadas.

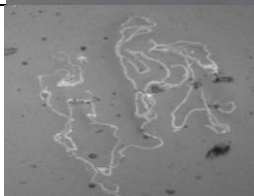
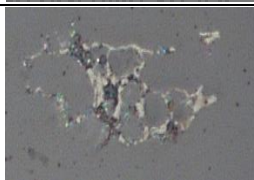
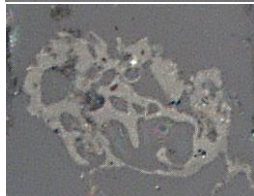
Etapá 3: Conocida como pirólisis primaria, ocurre entre 475 y 700°C. En esta etapa se produce el rompimiento de puentes, fragmentando la red macromolecular, se establecen radicales libres y se presenta la descomposición de grupos funcionales. La degradación de la matriz del carbón y la biomasa comienza con la producción de CO₂, agua de pirólisis y compuestos aromáticos.

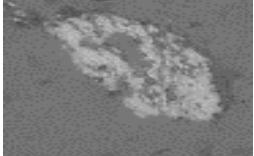
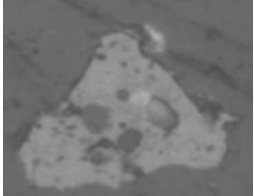
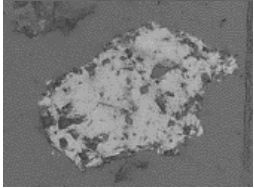
Etapá 4: Llamada también pirólisis secundaria. Ocurre a temperaturas mayores de los 700°C. Se producen alquitranes aromáticos y gases, que experimentan condensación y forman parte del carbonizado. Hay formación de H₂ y CH₄.

2.2.4. Clasificación de carbonizados.

En la Tabla 4 (Sanabria & Castro, 2015) se presenta un resumen de la clasificación morfológica del carbonizado de carbón y bagazo.

Tabla 4. Clasificación morfológica del carbonizado de carbón y bagazo.

Grupo	Tipo de carbonizado	Características	Textura Óptica	
Partículas Reactivas	Arreglo Cenoférico	Cenosfera de pared delgada bagazo “ <i>Tenuisphere</i> ”	Partículas esféricas con porosidad mayor al 70%. Más del 50% de la Pared es menor a 3µm.	
		Cenosfera de pared gruesa bagazo “ <i>Crassisphere</i> ”	Partículas esféricas con porosidad mayor al 40%. Más del 50% de la Pared es mayor a 3µm.	
	Arreglo en Red de Bagazo	Red de pared delgada bagazo “ <i>Tenuinetwork B</i> ”	Partículas con Pared menor a 3µm y formas alargadas. Es la unión de varios filamentos.	
		“Filamento”	Partícula con pared menor a 3µm que no presenta tendencia a una forma geométrica	
	Arreglo en Red	Red de pared delgada “ <i>Tenuinetwork</i> ”	Partículas con porosidad mayor al 70%. Más del 50% de la Pared es menor a 3µm.	
		Red de pared gruesa “ <i>Crassinetwork</i> ”	Partículas con porosidad mayor al 40%. Más del 50% de la Pared es mayor a 3µm.	

Grupo		Tipo de carbonizado	Características	Textura optica
Partículas no Reactivas	Material no fundible	Mezcla de poros y sólidos (domina los poros) “ <i>Mixed Porous</i> ”	Partículas de forma irregular con porosidad mayor al 60%	
		Mezcla de poros y sólidos (domina los sólidos) “ <i>Mixed Dense</i> ”	Partículas de forma irregular con porosidad entre 40-60%	
		Internoide “ <i>Internoid</i> ”	Partículas sólidas, irregulares con porosidad menor al 40%	
		Sólido/Fusinoide “ <i>Solid/Fusinoid</i> ”	Estructura celular heredada de la fusinita, partícula sólida con porosidad menor o igual al 5%	
		Mineroide “ <i>Mineroid</i> ”	Partícula con contenido de ceniza mayor al 50%.	

En el sistema de clasificación morfológica de carbonizados de carbón se tienen en cuenta parámetros tales como porosidad, espesor de pared y estructura interna, agrupando la clasificación en ocho categorías: cenosfera de pared delgada y pared gruesa, red de pared delgada y pared gruesa, mezcla porosa y mezcla densa e inertoide (Lester et al., 2010).

Los prefijos *tenui-* y *crassi-* se emplean para clasificar la pared, que significan delgado y grueso, respectivamente. Las partículas que son de forma esférica generalmente tienen un nombre terminado en *-sphere*, mientras que las partículas que presentan una red de poros se les denota con el nombre de *-network*.

Esta clasificación tiene en cuenta, principalmente, el porcentaje de material fundible, el cual es muy bajo en los carbones del país, por lo que García, (2013) realizó una clasificación morfológica para los carbonizados de carbón procedentes de Colombia. Sanabria & Castro, (2015) realizaron los correspondientes análisis morfológicos para mezclas de carbón y bagazo.

3. METODOLOGÍA

3.1. ADECUACIÓN DE LA MATERIA PRIMA Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

3.1.1. Obtención de la materia prima.

La materia prima fue suministrada por un ingenio azucarero de la región. Siguiendo la norma ASTM D2234, (2003) se tomaron incrementos a la entrada de una de las calderas de la compañía, garantizando una muestra representativa de 8 kg de carbón y 6 kg de bagazo. Seguidamente se empleó la técnica de cuarteo para fraccionar la muestra; el cuarteo consiste en dividir una muestra en cuatro partes iguales, se retiran dos y las dos restantes se dividen nuevamente hasta obtener una muestra representativa de la cantidad de material deseada. Se obtuvieron 1200 g de bagazo y 1200 g de carbón para realizar las respectivas mezclas usadas durante las pruebas experimentales y para los análisis de caracterización inicial, el material restante se almacenó como muestra testigo.

3.1.2. Secado.

La muestra de bagazo se sometió a un proceso de secado en un horno a una temperatura de 60°C, durante 8 horas. Esto con el fin de preservar la muestra en buen estado y lograr un proceso de molienda adecuado.

3.1.3. Molienda.

Se tomaron 800 g de carbón y se sometieron a una molienda por etapas, inicialmente se trabajó en una trituradora de mandíbulas, luego se utilizó un molino de cuchillas y, por último, se empleó un molino de bolas hasta obtener un tamaño de partícula menor a 0.25 mm, una muestra de igual cantidad de bagazo fue sometida a un proceso de molienda en un molino forrajero, que trabaja bajo los principios de corte e impacto siendo más eficiente para el procesamiento de materiales lignocelulósicos. La molienda de ambos materiales se realizó en la planta piloto de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad del Valle.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE CARBÓN Y BAGAZO

3.2.1. Granulometría.

Los análisis granulométricos de carbón y bagazo se realizaron por separado, conforme con las normas ASTM D4749, (2012) y ASTM C 136, (2010). Se depositaron 100 g de cada muestra sobre una serie de tamices *Tyler* de mallas 4, 10, 16, 35, 60, 120, 200, 325, 400 y fondo, en una máquina tamizadora por vibración durante 10 minutos.

3.2.2. Análisis próximo y último.

El análisis próximo se realizó siguiendo la norma ASTM D3172, (2013) en el laboratorio del Grupo de Ciencia y Tecnología del Carbón de la Universidad del Valle (GCTC), para determinar la humedad superficial, la humedad residual, el porcentaje de cenizas, la materia volátil y el carbono fijo, tanto del carbón y el bagazo como de los carbonizados. El análisis elemental se efectuó según la norma ASTM D5373, (2010) por el Servicio Geológico Colombiano para determinar el contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las muestras de carbón, bagazo y carbonizados.

3.2.3. Petrografía.

El análisis petrográfico fue realizado a una muestra de carbón de 250 g en el laboratorio por el Servicio Geológico Colombiano. Se sometió la muestra a un proceso de molienda hasta obtener un tamaño de partícula entre 0.595 y 0.707 mm, como lo establece la norma ASTM D2797, 2011; seguidamente, se preparó la probeta y se adecuó para la visualización, identificación y conteo de los macerales.

3.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.3.1. Obtención de carbonizados.

La desvolatilización de las muestras se llevó a cabo en un reactor de arrastre localizado en el laboratorio GCTC. El reactor utilizado, mostrado en la Figura 1, es un horno vertical de marca

Carbolite que cuenta con un tubo de cerámica de 2.5 cm de radio y 35 cm de largo. La zona isotérmica del reactor es de 18 cm de largo.



Figura 1. Reactor de arrastre.

A través del tubo circulan los gases que proporcionan la atmósfera inerte que fluidizan las partículas de la muestra a pirolizar. En la parte inferior del tubo se localiza un erlenmeyer con desprendimiento lateral donde se recoge el material carbonizado, el desprendimiento lateral permite la salida de los gases que se liberan. En la parte superior del tubo se encuentra un sistema de alimentación que cuenta con un motor y un control de velocidad de marca Siemens.

El reactor cuenta también con un controlador, que programa la velocidad de calentamiento, la temperatura deseada, entre otras cosas; para este caso se programó la temperatura de 900°C o 1100°C. Con frecuencia se verificó que las termocuplas estuvieran conectadas correctamente para que la temperatura mostrada por el controlador fuera la misma del tubo.

Al reactor se alimentaron muestras de 50 g de mezcla de carbón y bagazo de manera constante, a una velocidad de 0.02 g/s y con un tamaño de partícula inferior a 0.25 mm. El carbón y el bagazo se mezclaron en proporciones de 0, 25, 50, 75 y 100% (P/p). La atmósfera inerte fue proporcionada por N₂ o CO₂, con un flujo volumétrico correspondiente a 85.5 cm³/s. Una pequeña cantidad de O₂, correspondiente a 5%(v/v), se agregó al flujo de gas inerte con el

objetivo de evitar taponamientos en el tubo a causa de los compuestos volátiles pesados que se liberan durante la pirólisis (García, 2013).

3.3.2. Obtención de probetas.

Para la preparación de las probetas se tomaron 0.2 g de carbonizado, se depositaron en un molde con 2 g de mezcla de resina y endurecedor marca Leco, referencia LC Epoxy 812-522. La mezcla se realizó en una proporción de 10 g de resina por 1.4 g de endurecedor, de manera lenta y cuidadosa durante cerca de 10 minutos, para evitar al máximo la formación de burbujas. El curado de las probetas se llevó a cabo durante 24 horas, pasado este periodo de tiempo se agregaron 3 g de mezcla de resina con el propósito de obtener una probeta manejable durante el proceso de lijado y pulido.

Para el análisis morfológico se debe contar con probetas de buena calidad, es decir, que no tenga rayones, fisuras o poros. Por esta razón, una vez mezclada la resina y la muestra, se sometieron a vacío durante 15 minutos, en intervalos de 5 minutos, con el fin de extraer las burbujas de aire que pudieran quedar en el interior de la probeta.

La probeta curada se sometió a un proceso de lijado y pulido. La parte inferior de la probeta se nivela con una lija 120. En la parte superior de la probeta se utilizó la lija 400 durante 1 minuto y las lijas 600 y 1200 durante 30 segundos cada una. El pulido se realizó con suspensiones de alúmina de tamaño 1.0, 0.3 y 0.05 micrómetros; las suspensiones de 1.0 y 0.3 micras se usaron en intervalos de tiempo de 30 segundos, mientras que la suspensión de 0.05 micras se empleó durante 1 minuto. Durante el lijado constantemente se agregó agua sobre las lijas para retirar las partículas que se desprendían de la probeta, en el caso del pulido, se agregaba agua sobre los paños para que el proceso con las suspensiones fuera más eficaz. Este procedimiento se llevó a cabo en una pulidora marca Struers LaboPol-5, a una velocidad de 250 rpm para el proceso de lijado y de 300 rpm para el pulido. En el ANEXO se encuentra este procedimiento con más detalle.

3.3.3. Adquisición de imágenes.

Las imágenes se capturaron en un microscopio metalográfico marca Nikon Eclipse LV100, acoplado con una platina motorizada, con una cámara USB DS, usando el software LUCIA 5.3.

Antes de adquirir la imagen se realizó la nivelación para que el enfoque del microscopio fuera homogéneo sobre toda la superficie de la probeta. Con este fin se empleó una lámina metálica rectangular, plastilina y una herramienta para nivelar, mostrada en la Figura 2.



Figura 2. Herramienta usada para nivelación de probetas.

Las imágenes se obtuvieron con luz blanca, usando un objetivo correspondiente a 20x para las muestras de carbón y mezclas y 50x para las muestras de bagazo, configurando el software LUCIA como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Configuración del software LUCIA para la captura de las imágenes.

Característica	Valor
Calidad de Formato	1600x1200
Exposición	1/20 s
Ganancia	2.00x
Contraste	Alto
Nitidez	Alta
Balance RGB	
Rojo	0.74
Verde	0.89
Azul	1.79

Para obtener un análisis de carbonizados con significancia estadística, se tomaron 120 fotografías por probeta, recorriéndola de izquierda a derecha, como se muestra en la Figura 3. García, (2013).

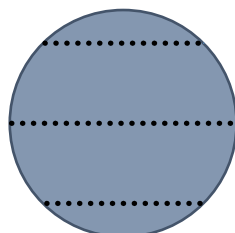


Figura 3. Recorrido realizado en la probeta para la captura de imágenes.

La clasificación de los carbonizados se realizó de manera manual, teniendo en cuenta el grosor de pared, la porosidad y la esfericidad, de acuerdo con la clasificación propuesta por Sanabria & Castro, (2015) que se muestra en la Tabla 4.

3.3.4. Termogravimetría de combustión de carbonizados.

El estudio termogravimétrico de los carbonizados, se llevó a cabo en un equipo TA Q600 marca TA Instruments Co, usando una muestra entre 5 y 15 mg. El análisis se realizó con una tasa de calentamiento de 20°C/min desde temperatura ambiente hasta 900°C y un flujo de aire de 100 ml/min.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. MUESTREO Y SELECCIÓN DE LA MUESTRA

El estudio morfológico de los carbonizados de las mezclas carbón-bagazo obtenidos en diferentes condiciones de desvolatilización se llevó a cabo sobre muestras de carbón procedente de Cundinamarca y bagazo de caña de azúcar.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA

4.2.1. Análisis próximo y análisis último.

Con base en los resultados de análisis próximo, último y poder calorífico, mostrados en la Tabla 6, se puede inferir que el carbón posee las características indicadas para un buen desempeño en calderas. El contenido de carbono fijo es cercano al 50% y el contenido de ceniza se encuentra en un valor promedio, comparado con otros carbones del país. De acuerdo con la norma ASTM D388-17, este carbón es de tipo bituminoso, clase alto volátil A, de carácter aglomerante.

Tabla 6. Análisis próximo, último y poder calorífico de las muestras.

	Carbón		Bagazo	
	B. húmeda	B. seca	B. húmeda	B. seca
Análisis próximo (%p/p)				
Humedad	2.56	-	5.68	-
Materia volátil	36.76	37.73	80.76	85.62
Carbono fijo*	49.30	50.60	6.45	6.83
Ceniza	11.38	11.68	7.11	7.54
MV/CF		0.77		12.42
Análisis último (%p/p)				
C	71.62	73.50	31.18	33.06
H	5.17	5.02	5.28	4.93
N	1.69	1.73	0.53	0.56
O*	7.86	5.73	40.0	37.04
S	1.45	1.49	0.03	0.03
H/C		0.82		1.79
O/C		0.06		0.45
Poder calorífico (BTU/lb)		12 670		5 623

* calculado por diferencia

El valor del poder calorífico está relacionado principalmente con la cantidad de carbono fijo y materia volátil aunque no existe una proporcionalidad definida entre ellos. Los resultados reportados en la Tabla 6 muestran que el carbón contiene aproximadamente siete veces la cantidad de carbono fijo y la mitad de materia volátil que posee el bagazo, que se refleja en el valor del poder calorífico del carbón que es aproximadamente el doble que el del bagazo.

El aumento de la relación MV/CF disminuye la temperatura de inicio de combustión y de desvolatilización mientras se incrementa la tasa de pérdida de masa durante la combustión, indicando una mayor reactividad para el bagazo. La liberación de materia volátil durante la combustión tiende a ser más rápida en materiales con menor proporción de carbono fijo (Barrera Zapata et al., 2014) como resultado se obtienen carbonizados más porosos.

El carbón tiene mayor contenido de carbono elemental comparado con el bagazo, mientras que el porcentaje de hidrógeno es muy similar, como consecuencia, la relación H/C para el bagazo es aproximadamente dos veces la del carbón. Una relación H/C demasiado alta impacta negativamente un proceso de combustión, pues parte de la energía se consume en la formación de vapor de agua, sin embargo, representa una disminución significativa de emisiones de CO₂. El bagazo presenta una relación atómica O/C alta en comparación con la del carbón; estudios han mostrado que existe una relación entre la reactividad máxima del carbonizado y la relación atómica O/C del material precursor donde a mayor contenido de oxígeno mayor reactividad de los carbonizados. (Rojas & Barraza 2013).

4.2.2. Petrografía.

Los macerales de un carbón influyen en la morfología de los carbonizados, cada grupo maceral reacciona de manera diferente ante los cambios de temperatura. La liptinita contiene alto contenido de hidrógeno y por lo general, no contribuye a la formación de carbonizados pero favorece la liberación de materia volátil, mientras los procedentes de la vitrinita, caracterizada por un alto contenido de oxígeno, son comúnmente porosos. La inertinita tiene un alto contenido de carbono fijo y bajo contenido de oxígeno e hidrógeno, derivando carbonizados poco reactivos clasificados como inertoides (Gomez Rojas, 2006). En carbones de alto rango, la vitrinita produce carbonizados de tipo red y cenosferas de pared gruesa, mientras que en carbones de bajo rango se generan carbonizados tipo red de pared delgada. (Rojas & Barraza, 2007).

En la Tabla 7 se muestra la composición petrográfica del carbón, donde se puede observar que el carbón está compuesto por el maceral vitrinita en su mayoría, como el carbón es bituminoso de clase alto volátil A, se espera que se produzcan carbonizados de tipo red y cenosferas de pared gruesa principalmente.

Tabla 7. Análisis petrográfico del carbón.

	Maceral (% ^v / _v)
Vitrinita	65,6
Liptinita	24,8
Inertinita	9,7

4.2.3. Granulometría.

El análisis granulométrico, en la Figura 4, muestra que más del 60% del carbón posee un tamaño de partícula mayor a 4.76 mm. Un menor tamaño de partícula favorece la combustión, pues se genera una mayor superficie de contacto entre el combustible y el comburente, sin embargo debido al diseño de las calderas de la región, se requiere que al menos el 60% del carbón tenga un tamaño mayor a 6 mm, el resultado indica que el carbón posiblemente no está cumpliendo las especificaciones de tamaño de partícula.

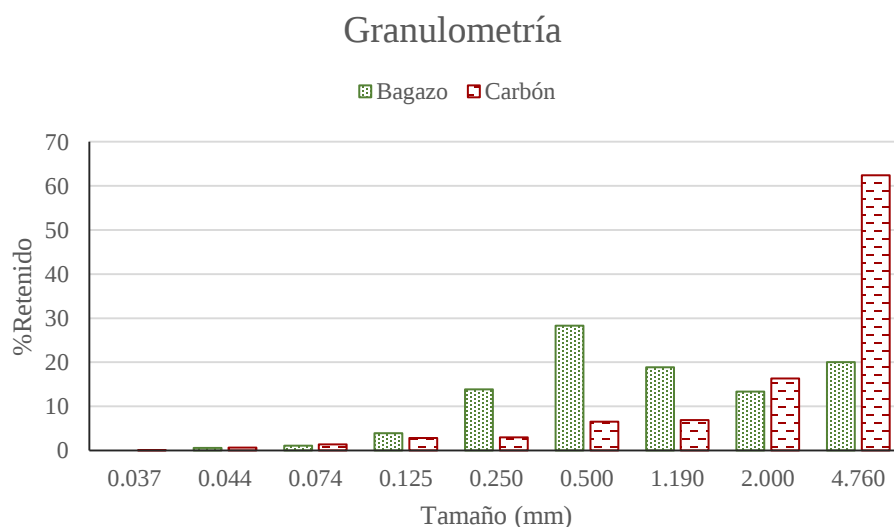


Figura 4. Porcentaje de retenido en cada tamiz para las muestras carbón y bagazo.

Por su parte, el bagazo no muestra una tendencia clara en el tamaño de partícula, al ser un material fibroso su distribución a través de los tamices no es homogénea, es decir, puede ocurrir tanto vertical como horizontalmente.

En la Figura 5 se presenta la fracción acumulada pasante, donde se puede observar que el 80% del bagazo poseen un tamaño de partícula menor a 4.76 mm, en contraste, el 38% de la muestra de carbón tiene un tamaño inferior a 4.76 mm, el bagazo presenta tamaños de partículas más finos que los del carbón, característica que favorece la reactividad de la combustión.

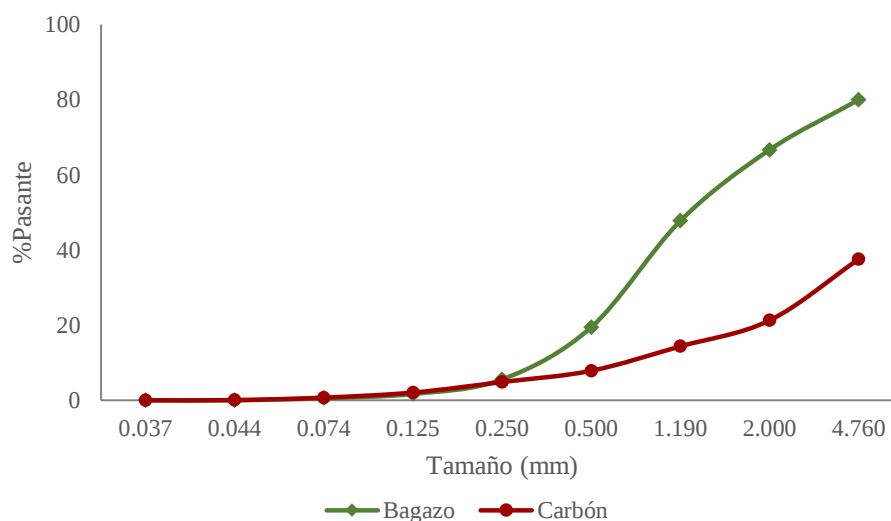


Figura 5. Granulometría, porcentaje de pasante para las muestras de carbón y bagazo.

En la Figura 6 se observa que el contenido de ceniza del carbón aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula del mismo, esto sucede porque la materia mineral se concentra en las fracciones de carbón de tamaño de partícula más pequeño (Rojas & Barraza, 2007). Lo anterior sugiere que tener un tamaño de partícula fino en la combustión no necesariamente favorece el proceso, ya que generan alta cantidad de cenizas, además, considerando que las partículas finas de carbón pueden rodear las partículas más grandes, se pueden presentar obstrucciones en la combustión de las partículas de mayor tamaño.

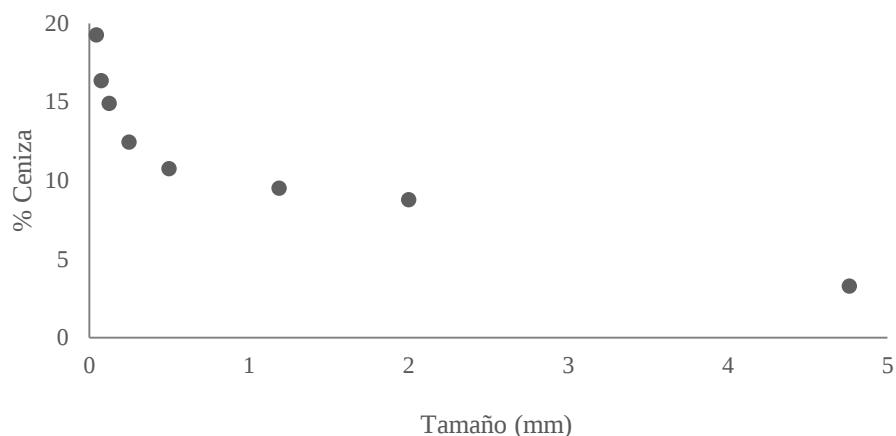


Figura 6. Contenido de ceniza del carbón por tamaño de partícula.

4.3. CARACTERIZACIÓN DE CARBONIZADOS

4.3.1. Análisis último de los carbonizados.

En la Tabla 8 se puede observar que los carbonizados obtenidos en la atmósfera de CO_2 tienen un valor de poder calorífico y un porcentaje de carbono mayor a los obtenidos en la atmósfera de N_2 . El aumento de la cantidad de carbono de las muestras obtenidas en CO_2 puede indicar que existe algún tipo de interacción entre la materia volátil y la atmósfera ocasionando que, posiblemente, los poros se taponen, impidiendo que los compuestos más pesados salgan del carbonizado.

Los carbonizados de carbón tienen un poder calorífico un poco menor comparado con las muestras de carbón originales, cuyo poder calorífico es de 12 670 BTU/lb, mientras que el bagazo aumenta su poder calorífico después del proceso de desvolatilización en atmósfera de CO_2 , con el poder calorífico también aumenta el contenido de carbono. Este hecho demuestra que las interacciones existentes del CO_2 con el carbón y el bagazo son diferentes.

Tabla 8. Análisis último de los carbonizados.

Muestra	Atmósfera	Temperatura (°C)	%C	%H	%N	H/C	Poder Calorífico (BTU/lb)
Carbón	N ₂	Original	73,50	5,02	1,73	0,82	12 670
		900	70,09	3,07	1,28	0,53	11 586
		1100	69,18	3,74	1,29	0,65	11 502
	CO ₂	900	72,86	4,31	1,38	0,71	12 489
		1100	75,39	3,71	1,31	0,59	12 546
		Original	33,06	4,93	0,56	1,79	5 623
Bagazo	N ₂	900	26,78	3,58	0,27	1,60	5 199
		1100	26,62	2,51	0,43	1,13	5 479
	CO ₂	900	37,09	4,17	0,32	1,35	7 200
		1100	40,67	2,80	0,49	0,83	7 110

La relación atómica H/C de los carbonizados de carbón señala que la muestra más reactiva es aquella obtenida en atmósfera de CO₂ a 900°C, mientras que para el bagazo la muestra más reactiva se obtiene en atmósfera de N₂ a la misma temperatura. Por otro lado, todas las muestras de bagazo son más reactivas que las muestras de carbón, esto se debe a que la relación de materia volátil/carbono fijo del bagazo es mayor que la del carbón.

4.3.2. Análisis de ceniza.

Los valores para el contenido de cenizas presentados en la Tabla 9, muestran que los porcentajes de cenizas de los carbonizados de carbón y sus mezclas se encuentran alrededor del 20%. Sin embargo, para los carbonizados de bagazo obtenidos en atmósfera de N₂ estos valores ascienden hasta 55%. El alto contenido de cenizas de los carbonizados de bagazo puede ser consecuencia del gran porcentaje de materia volátil que posee el bagazo, que al ser liberado, concentra la materia mineral del mismo; esto demuestra la razón por la que el poder calorífico de estas muestras es bajo. Por otra parte, en la atmósfera de CO₂ los porcentajes de ceniza de los carbonizados de bagazo son menores, lo que indica que el CO₂ inhibe la salida de materia volátil.

Tabla 9. Análisis de cenizas para los carbonizados obtenidos en atmósfera de N₂.

Cenizas (B. seca)(%P/p)			
Carbón original		11.68	
Bagazo original		7.54	
Carbón (%P/p)	Temperatura (°C)	N ₂	CO ₂
100	900	19.01	14.98
	1100	20.34	13.73
75	900	18.90	
	1100	20.43	
50	900	19.00	18.17
	1100	20.96	20.11
25	900	26.86	
	1100	25.70	
0	900	51.89	35.27
	1100	55.68	48.83

4.3.3. Factor R de Desvolatilización.

El factor de desvolatilización R es una medida relativa que representa la capacidad de liberación de materia volátil, se mide con la relación del cociente entre la materia volátil liberada por el proceso de pirólisis V_L y la cantidad de materia volátil reportada en el análisis próximo MV.

$$R = \frac{V_L}{MV} \quad \text{Ec. 1}$$

El contenido de ceniza se puede usar como un trazador para determinar la materia volátil que se libera en el proceso de pirólisis; asumiendo que la cantidad de ceniza en el carbón inicial es igual al contenido de ceniza en el carbonizado se realiza un balance en base libre de pérdidas de masa para determinar el valor de la materia volátil liberada durante la pirólisis V_L . (García, 2013)

$$V_L = \frac{100 * (C_{char} - C_{carbón})}{C_{char}(100 - C_{carbón})} * 100 \quad \text{Ec. 2}$$

Donde $C_{carbón}$ y C_{char} son el porcentaje de ceniza del carbón sin procesar y del carbonizado, respectivamente.

En la Figura 7 se ilustran los valores obtenidos para el factor R calculados por medio de las ecuaciones 1 y 2, basados en los análisis de cenizas de los carbonizados mostrados en la Tabla 9.

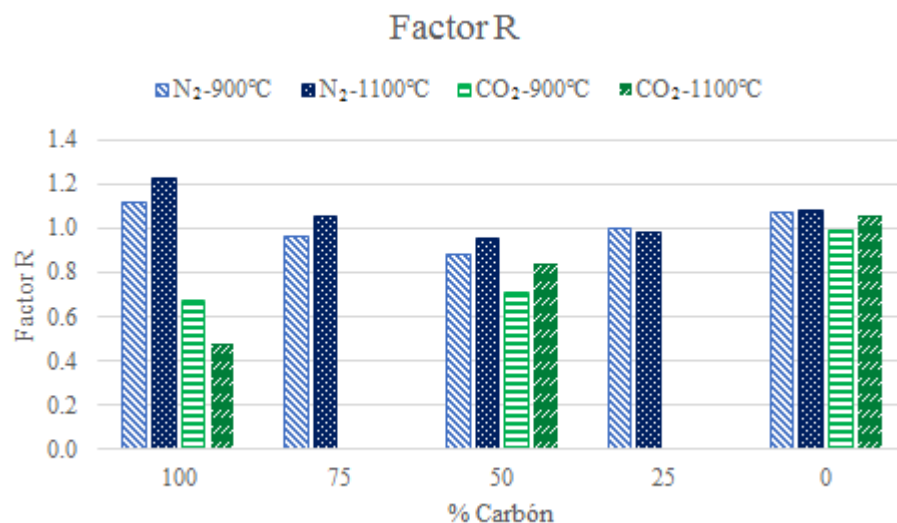


Figura 7. Factor R de desvolatilización.

El factor R muestra una tendencia parabólica para los carbonizados obtenidos en atmósfera de N₂, donde los valores más bajos de factor R se encuentran en las mezclas de 50% carbón. Esta tendencia puede ser consecuencia del contenido de materia volátil del bagazo, a medida que aumenta la proporción de bagazo en la mezcla, desfavorece el proceso de desvolatilización, pero a partir de 50% la pirólisis de las mezclas mejora un poco.

Para los carbonizados obtenidos en atmósfera de CO₂ el factor R presenta un comportamiento creciente con respecto a la disminución de carbón, la atmósfera de CO₂ interacciona con las muestras, desfavoreciendo la liberación de materia volátil. Esta obstrucción en la pirólisis es más evidente en las muestras de carbón, ya que este tiene menor contenido de materia volátil.

Los carbonizados obtenidos a 1100 °C tienen un valor de factor R ligeramente mayor, en la mayoría de los casos, lo que indicaría que los compuestos más pesados, como los alquitranes, se liberan con mayor facilidad a temperaturas altas. En el caso de la pirólisis del carbón en la atmósfera de CO₂ se observa que a 1100°C el factor R es menor que en la atmósfera de N₂, lo

que sugiere que los compuestos más pesados son los que se ven más afectados por la atmósfera de CO₂.

4.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE CARBONIZADOS

Los carbonizados obtenidos fueron caracterizados morfológicamente a través del análisis de las imágenes obtenidas con ayuda de un microscopio metalográfico. Las partículas se categorizaron de acuerdo con la clasificación propuesta por Castro & Sanabria, 2015, mostrada en la Tabla 4 de la sección 2.2.4. Dichas categorías son: cenosfera de pared delgada (TS), cenosfera de pared gruesa (CS), red de pared delgada (TN), red de pared gruesa (CN), red de pared delgada de bagazo (TB), filamento de bagazo (F), mezcla de poros y sólidos donde domina los poros (MP), estas categorías corresponden a las partículas reactivas, por su parte, las partículas que se consideran no reactivas son mezcla de poros y sólidos donde domina la parte sólida (MD), inertoide (I), sólido/fusinoide (S/F) y mineral (M) son las partículas no reactivas.

En la Figura 8 se presenta la frecuencia relativa de cada tipo de morfología de los carbonizados obtenidos a partir de mezclas de carbón y bagazo, 0, 25, 50, 75 y 100%, en atmósfera de N₂ y CO₂, a 900°C y 1100°C. La categoría de mineral (M) no está presente en las gráficas, ya que en todas las muestras el porcentaje de partículas minerales presentes resultó menor a 0.5%. Los resultados mostrados son el promedio del conteo de partículas de dos ensayos realizados a las mismas condiciones.

Las muestras de carbón contienen mayor proporción de carbonizados del tipo cenosfera de pared gruesa, seguido por las partículas de red de pared gruesa, independiente de la temperatura y la atmósfera de pirólisis, el comportamiento es esperado debido a la petrografía del carbón. En la atmósfera de CO₂ y temperatura de 1100°C las partículas cenosféricas de pared gruesa representan cerca del 34% de la muestra, del grupo de partículas reactivas, las que menos frecuente en las muestras de carbón son las de red de pared delgada. A 900°C en atmósfera de CO₂ se producen partículas no reactivas con mayor proporción, mientras que en la atmósfera de N₂, las partículas no reactivas no muestran una dependencia clara con la temperatura.

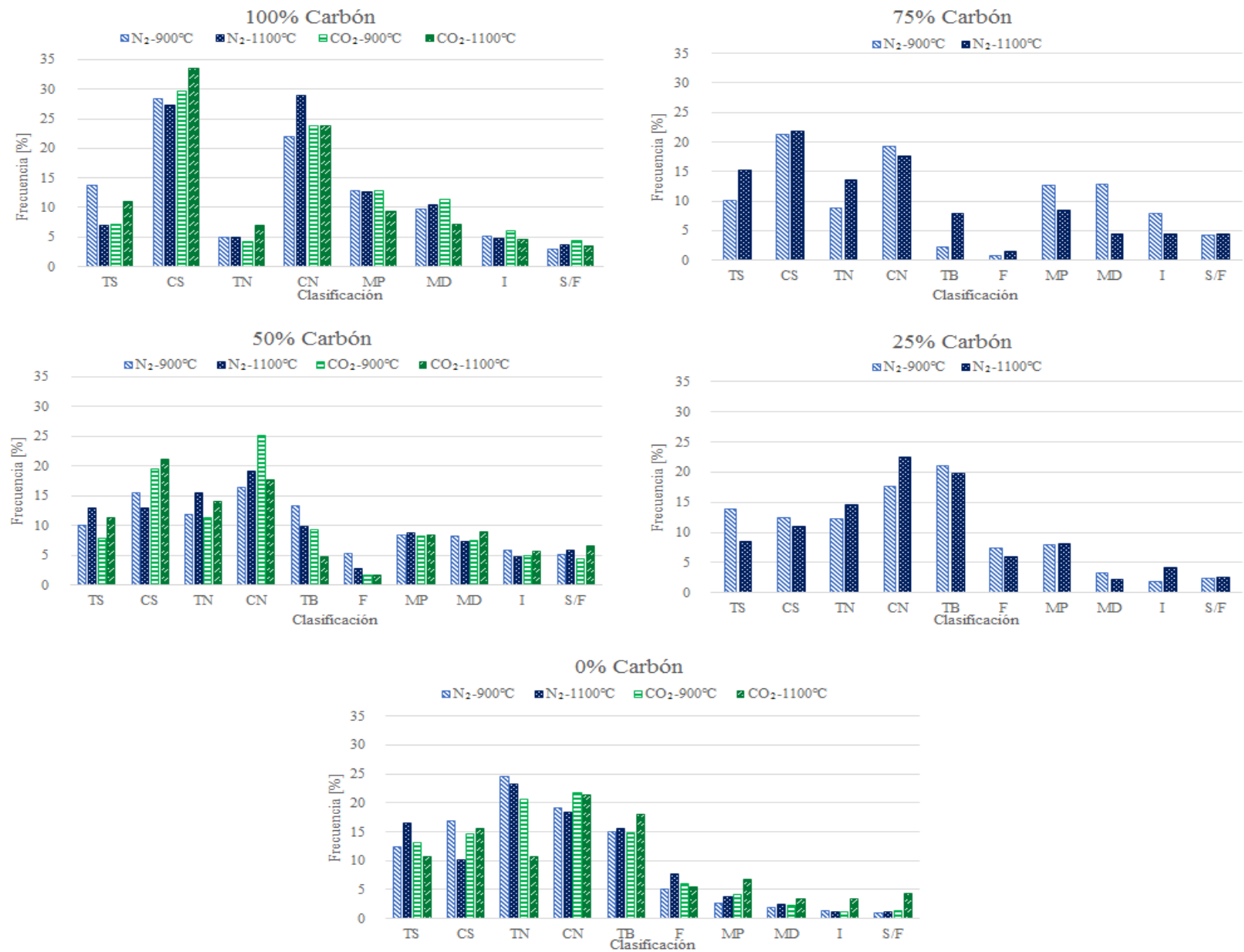


Figura 8. Frecuencia de cada tipo de carbonizado obtenidos en N₂ y CO₂, a 900 y 1100°C y en las mezclas de carbón y bagazo

Los carbonizados provenientes de mezclas de 75% carbón, a 900°C, presentan el mayor porcentaje de partículas no reactivas. La frecuencia de aparición de partículas no reactivas decrece a partir de 25% de composición de carbón en mezcla, debido a que el bagazo produce partículas más porosas, y por lo tanto, con mayor reactividad.

La morfología más común para las de muestras bagazo es la de tipo red. En atmósfera de N₂ se obtienen partículas del tipo red de pared delgada con una frecuencia promedio de 24% y en atmósfera de CO₂ las partículas más frecuentes son las de red de pared gruesa que representa el 22%. Las partículas no reactivas se producen con mayor frecuencia en atmósfera de CO₂ a 1100°C.

En general, la morfología no se vio influenciada por la atmósfera de pirólisis ni por la temperatura. Las partículas reactivas más frecuentes son aquellas que tienen pared gruesa, entre las partículas consideradas como no reactivas, la más frecuente en todos los casos son las mezclas de poros y sólidos donde domina la parte sólida, cuya frecuencia está alrededor del 7%.

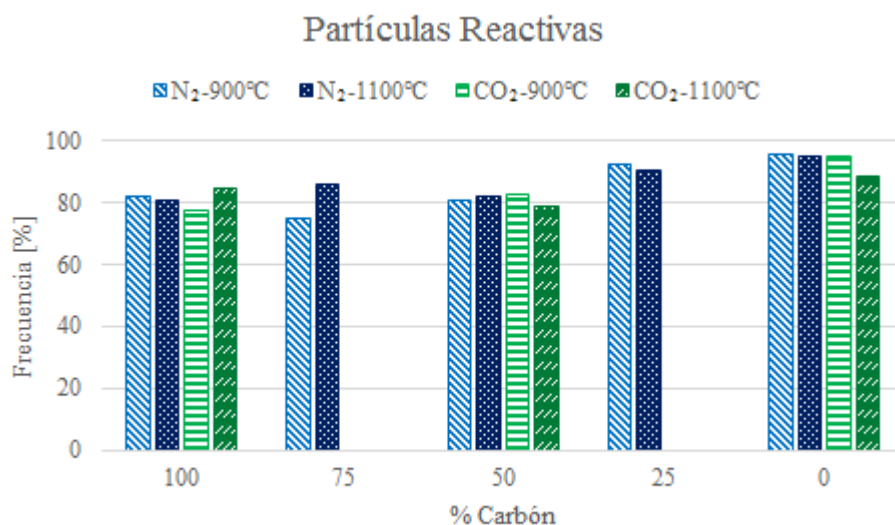


Figura 9. Porcentaje de partículas reactivas para las mezclas de carbón y biomasa, a diferentes temperaturas y atmósferas de pirólisis.

En las muestras de carbón la frecuencia de partículas reactivas es muy cercana al 80%, mientras que las muestras de bagazo generan el mayor porcentaje de partículas reactivas siendo cercano al 90%, como se puede apreciar en la Figura 9. Este es el comportamiento esperado, ya que la

relación de materia volátil/carbono fijo del bagazo es mucho mayor que la del carbón, por lo que el bagazo produce carbonizados más porosos. Por otro lado, no se muestra una relación directa de la temperatura y la atmósfera de desvolatilización con la producción de partículas de morfología reactiva.

La aditividad de las partículas reactivas de los carbonizados de las mezclas de carbón-bagazo se evaluó mediante una diferencia entre el valor de la frecuencia morfológica experimental y su valor teórico. La definición de la aditividad está dada por:

$$A_M = h_M - [x * h_{carbón} + (1 - x) * h_{bagazo}] \quad \text{Ec. 3}$$

Donde A_M es la aditividad de morfologías, h_M es la frecuencia de partículas reactivas experimental de la mezcla, $h_{carbón}$ y h_{bagazo} son las frecuencias de partículas reactivas de las muestras de carbón y bagazo puras, respectivamente y x corresponde a la fracción de carbón en la mezcla.

Los valores de A_M pueden ser menores, iguales o mayores a cero. El primer caso indica que la frecuencia de morfología experimental es menor a la esperada, por lo que la interacción es negativa en la formación de carbonizados de tipo reactivo, caso contrario sucede cuando estos valores son mayores a cero; cuando A_M es igual a cero, la mezcla no muestra ninguna interacción en la formación de carbonizado.

Tabla 10. Porcentaje de aditividad de morfologías para los carbonizados obtenidos a diferentes temperaturas, temperatura de desvolatilización y en las diferentes composiciones.

%Carbón	N ₂		CO ₂	
	900°C	1100°C	900°C	1100°C
100	0.00	0.00	0.00	0.00
75	-10.41	1.76		
50	-8.32	-6.09	-3.56	-7.78
25	3.58	-0.91		
0	0.00	0.00	0.00	0.00

En la Tabla 10 se puede apreciar que, a medida que la proporción de bagazo aumenta en la mezcla, la aditividad es más pequeña, esto se relaciona con la cantidad de materia volátil que

presenta el bagazo, cuando la mezcla se compone principalmente de bagazo, su materia volátil es la que domina en el proceso de desvolatilización.

En general, el carbón y el bagazo presentan interacciones negativas en la producción de carbonizados, aunque en la mezcla de 75% carbón, en atmósfera de N_2 y a $1100^{\circ}C$ se obtuvo un valor de aditividad mayor a 0, aunque es un valor pequeño, por lo que se puede afirmar que mezclar carbón y bagazo no favorece la formación de partículas de morfología reactiva.

4.5. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS CARBONIZADOS

4.5.1. Curvas de termogravimetría de combustión de los carbonizados.

En la Figura 10 se presentan las curvas termogravimétricas de combustión para los carbonizados obtenidos a partir de carbón. Los carbonizados obtenidos a $900^{\circ}C$ en atmósfera de CO_2 reaccionan a menor temperatura que la muestra de carbonizados obtenidos en N_2 a la misma temperatura.

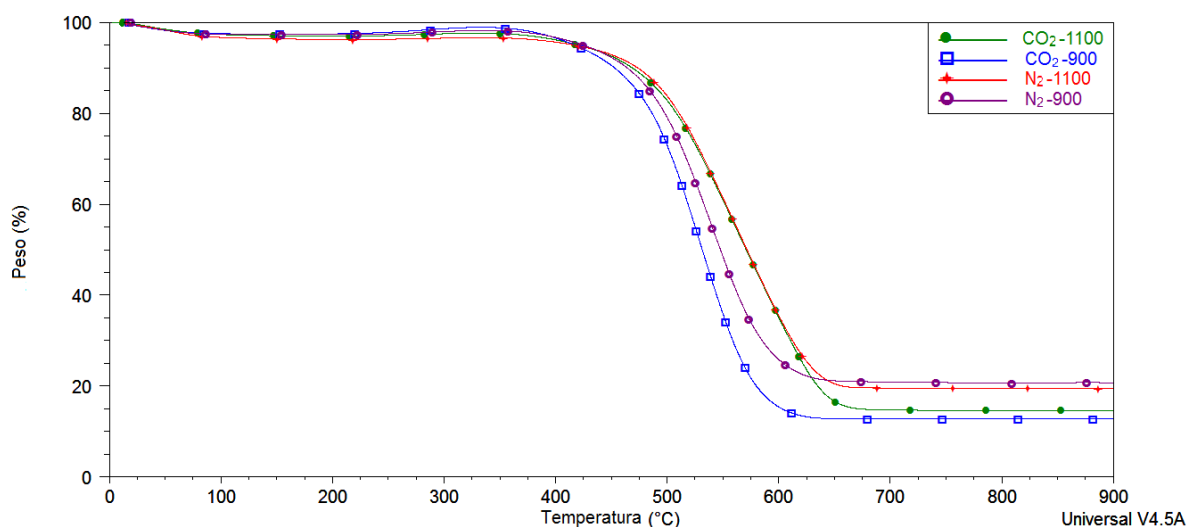


Figura 10. Curva termogravimétrica para los carbonizados de carbón obtenidos en atmósferas de N_2 y CO_2 a 900 y $1100^{\circ}C$.

El comportamiento de la combustión de los carbonizados depende principalmente de la temperatura de pirólisis, los carbonizados correspondientes a $1100^{\circ}C$ para las dos atmósferas tienen el mismo comportamiento, con la diferencia de que el carbonizado obtenido en la

atmósfera de CO_2 tiene menor contenido de ceniza por lo que presenta mayor pérdida de peso. Se puede inferir que a una temperatura de pirólisis alta, la atmósfera de CO_2 no interfiere de manera significativa en la reactividad de la combustión de los carbonizados.

El comportamiento de la combustión de las muestras de bagazo presenta mayores diferencias entre sí. En la Figura 11 se puede apreciar que la combustión de los carbonizados obtenidos a 1100°C en la atmósfera de N_2 tiene un comportamiento similar a la combustión de los carbonizados obtenidos a la misma temperatura en la atmósfera de CO_2 . Como el contenido de ceniza de los carbonizados obtenidos en N_2 es mayor, la combustión de esta muestra es más rápida en comparación con la muestra de CO_2 obtenida a la misma temperatura.

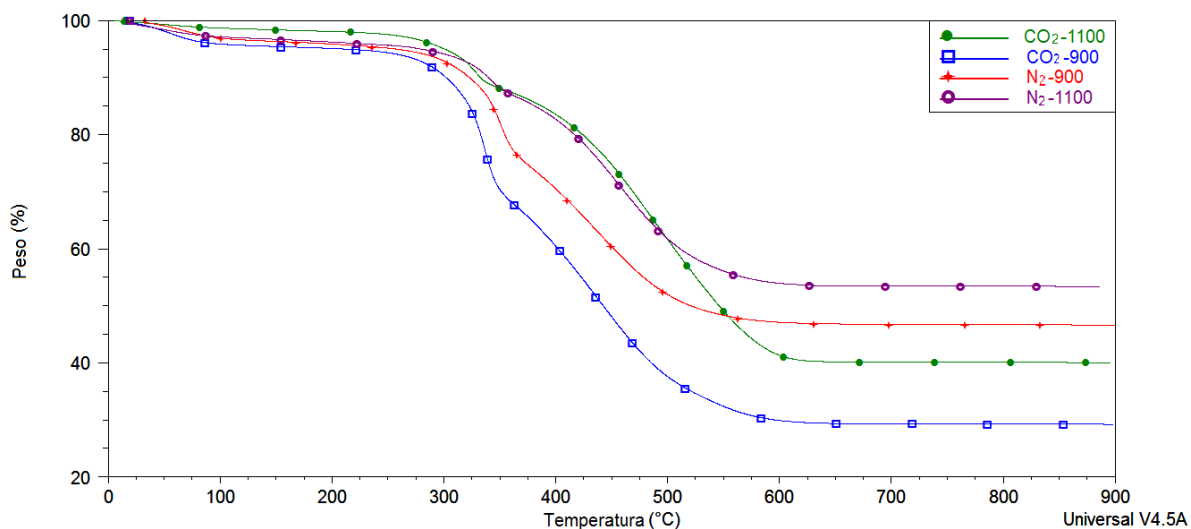


Figura 11. Curva termogravimétrica para los carbonizados de bagazo obtenidos en atmósfera de N_2 y CO_2 a 900 y 1100°C .

Los carbonizados obtenidos a 900°C en atmósfera de CO_2 reaccionan a menor temperatura, reflejando el mismo comportamiento de los carbonizados de carbón. En comparación con los carbonizados obtenidos en N_2 a 900°C , los carbonizados de CO_2 obtenidos a la misma temperatura presentan un factor de desvolatilización R menor, lo que significa que durante la pirólisis se libera menos materia volátil que en la atmósfera de N_2 . Por esta razón los carbonizados obtenidos en atmósfera de CO_2 son más reactivos durante la combustión.

4.5.2. Curvas de termogravimetría diferencial de combustión de los carbonizados.

Las curvas de la derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura permiten estimar el valor del porcentaje de descomposición en una temperatura, y así apreciar los picos de temperatura donde se da la mayor descomposición.

En la Figura 12 se muestra las curvas de termogravimetría diferencial para las muestras de carbón donde se puede apreciar que en la fase inicial hay un aumento de masa, que se debe a un fenómeno de condensación de agua (Melgar, et. al, 2008), este fenómeno se percibe con mayor claridad en las curvas correspondientes a las muestras obtenidas a 1100°C, ya que al estar sometidas a mayor temperatura, probablemente tengan mayor predisposición a adquirir humedad. Después de la fase inicial se puede observar una pérdida de humedad alrededor de los 70°C. Entre los 450 y 600°C se presentan los picos de temperatura de las muestras.

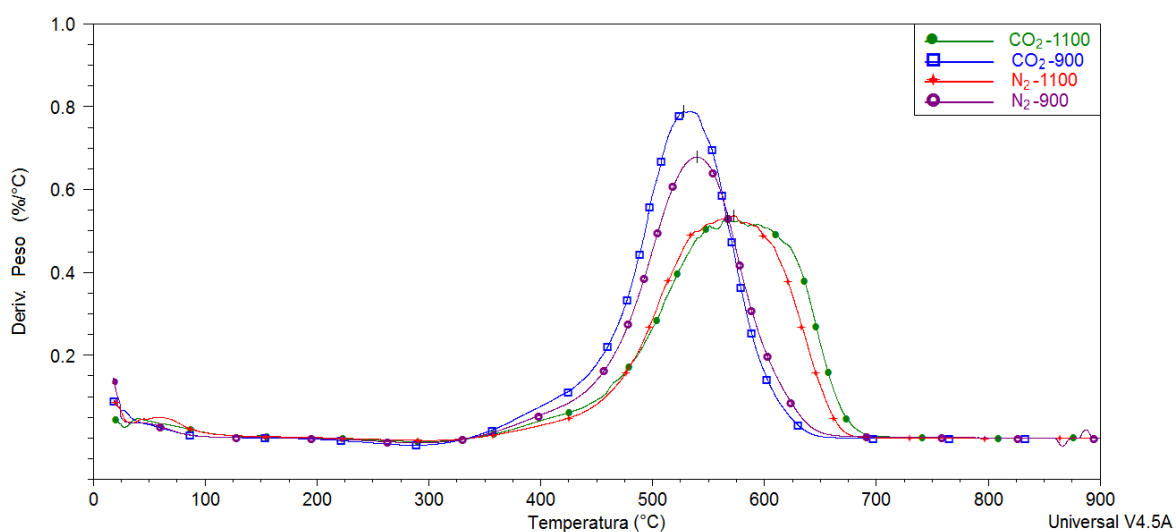


Figura 12. Curva termogravimétrica diferencial de carbonizados de carbón obtenidos en atmósferas de N₂ y CO₂ a 900 y 1100°C

Los carbonizados de carbón se componen principalmente de partículas de pared gruesa, tanto red como cenosfera. Comparando las muestras obtenidas en las dos atmósferas a 900°C, en N₂ es donde se encuentra con mayor frecuencia partículas de tipo pared delgada; esto debido a que en N₂ se libera mayor contenido de materia volátil. En este orden de ideas, los carbonizados de CO₂ quedan con mayor cantidad de materia volátil, lo que aporta a la reactividad en la

combustión a pesar de ser la muestra que genera partículas de morfología reactiva con menor frecuencia.

Las curvas de termogravimetría diferencial para las muestras de bagazo, ilustradas en la Figura 13, revelan un comportamiento diferente a las del carbón. El fenómeno de condensación de agua y la pérdida de humedad se observan en temperaturas menores a 100°C. Después de 300°C se observa que las curvas tienen dos picos de temperaturas, una de ellas alrededor de 350°C y la otra alrededor de los 450°C, las muestras obtenidas a 900°C presentan una curva muy pronunciada en el primer pico de temperatura, mientras que las de 1100°C presentan mayor pérdida de peso en el segundo pico de temperatura. El primer pico es producido por la degradación térmica de celulosa y la hemicelulosa, el segundo pico se manifiesta por la degradación de la lignina (Urien, 2013). En este orden de ideas, las curvas de termogravimetría diferencial indican que los carbonizados obtenidos a 900°C están compuestos mayormente por celulosa y hemicelulosa, mientras que los obtenidos a 1100°C tienen mayor contenido de lignina, por lo que su combustión se da a mayores temperaturas.

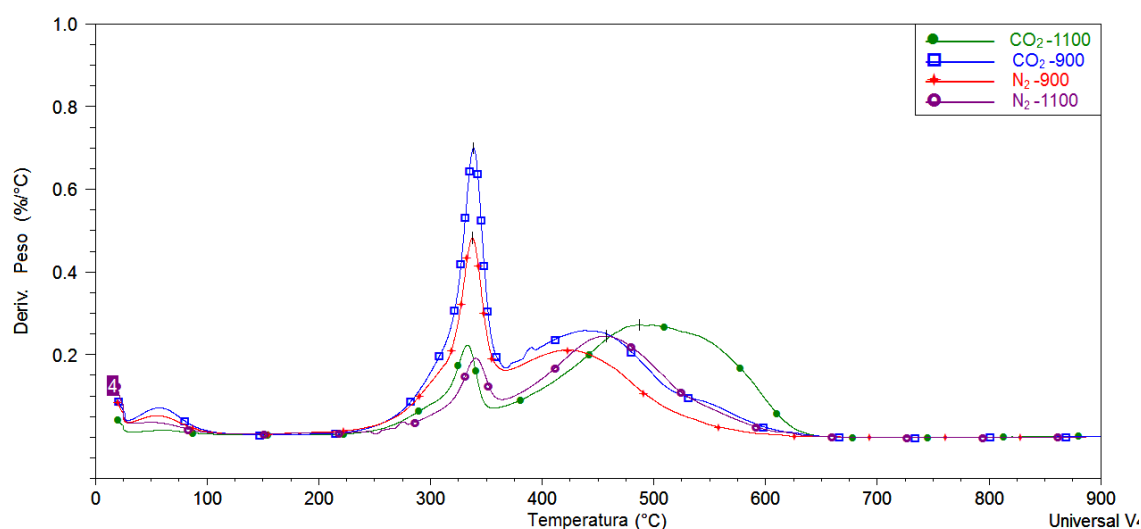


Figura 13. Curva termogravimétrica diferencial de carbonizados de bagazo obtenidos en atmósferas de N₂ y CO₂ a 900 y 1100°C

La temperatura pico es donde se presenta la mayor pérdida de masa y la temperatura de quemado (BT, por sus siglas en inglés) es donde el valor de la derivada es 0.01 (Sang Woo, 2012), estas temperaturas se muestran en la Tabla 11 para las muestras de carbonizados de carbón y bagazo,

obtenidos a 900°C y 1100°C en atmósfera de N₂ y CO₂. Valores de temperaturas pico y de quemado menores son un indicio de que el material es más reactivo.

Tabla 11. Temperatura pico y temperatura de quemado de los carbonizados.

Muestra	Temperatura (°C)	PT (°C) (Temperatura pico)		BT (°C) (Temperatura de quemado)	
		N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂
Carbón	900	539.42	528.12	654.90	642.11
	1100	572.27	567.08	674.08	688.46
Bagazo	900	337.65	338.58	593.36	626.92
	1100	457.36	486.67	615.73	634.92

Las temperaturas pico de las muestras de bagazo comparadas con las de carbón son menores, lo que indica que el bagazo es más reactivo que el carbón, como lo revela la relación atómica H/C de los carbonizados. Las muestras obtenidas a 900°C presentan temperaturas picos menores que aquellas obtenidas a 1100°C; la temperatura de quemado tiene el mismo comportamiento.

Las muestras obtenidas en la atmósfera de CO₂ presentan las menores temperaturas pico en la muestras de carbón con respecto a las muestras de atmósfera de N₂, mientras que en el caso del bagazo ocurre el efecto contrario, esto indica que las interacciones del CO₂ con el carbón y el bagazo son diferentes. Los resultados de factor R muestran que la atmósfera de CO₂ impide la desvolatilización de las muestras de carbón en mayor medida que con el bagazo, por esta razón, los carbonizados de carbón quedan con mayor contenido de materia volátil lo que lo hace más reactiva con respecto a los carbonizados obtenidos en N₂.

4.5.3. Modelos de cinéticos de combustión.

Se usaron dos modelos para estudiar la reactividad de los carbonizados obtenidos, modelo volumétrico (VM) y modelo granular (GM), siguiendo lo descrito por (M V Gil et al., 2012) . La tasa de reacción global se puede representar por medio de la expresión cinética mostrada en la ecuación 4

$$\frac{dX}{dt} = k(\rho_g, T)f(X) \quad \text{Ec. 4}$$

Se puede asumir que la presión parcial del gas combustible permanece constante durante el proceso, la velocidad de reacción del carbonizado puede describirse mediante la ecuación de Arrhenius (Ec. 5), puesto que depende exclusivamente de la temperatura

$$k = k_o e^{-E/RT} \quad \text{Ec. 5}$$

El modelo volumétrico (Ec. 6) asume una reacción homogénea a través de la partícula y un decrecimiento de la superficie de reacción con la conversión

$$\frac{dX}{dt} = k_{VM}(1 - X) \quad \text{Ec. 6}$$

El modelo granular asume que la partícula es una red porosa, conformada por una serie de granos uniformes no reactivos y que la reacción ocurre sobre la superficie de los granos y se representa mediante la ecuación 7

$$\frac{dX}{dt} = k_{GM}(1 - X)^{2/3} \quad \text{Ec. 7}$$

La ecuación 8 describe la relación de calentamiento constante a través del tiempo.

$$T = T_o - \alpha t \quad \text{Ec. 8}$$

Para hallar el valor de la energía de activación y del factor de frecuencia k_o con base en los resultados experimentales de pérdida de masa con respecto al tiempo se integran cada una de las ecuaciones para cada modelo con la variación de la temperatura a través del tiempo y la ecuación de Arrhenius. Finalmente se obtienen expresiones para el modelo volumétrico (Ec.9), modelo granular (Ec.10).

$$X = 1 - \exp \left[\frac{RT^2}{\alpha E} k_o e^{-\frac{E}{RT}} \right] \quad \text{Ec. 9}$$

$$X = 1 - \left[1 - \frac{RT^2}{3\alpha E} k_o e^{-\frac{E}{RT}} \right]^3 \quad \text{Ec. 10}$$

Para hallar los parámetros de cada modelo se empleó el paquete *SOLVER* del programa Excel™ usando un método de ajuste de mínimos cuadrados no lineal, con la finalidad de minimizar la función objetivo.

Tabla 12. Valores de energía de activación (KJ/mol) obtenidos con los modelos VM y GM.

Muestra	Temperatura (°C)	Modelo Volumétrico (VM)		Modelo Granular (GM)	
		N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂
Carbón	900	106.56	104.82	127.35	118.29
	1100	93.87	91.05	120.64	114.20
Bagazo	900	58.13	82.83	89.20	131.61
	1100	62.94	100.38	99.86	136.15

Los valores de energía de activación presentan comportamientos similares para los dos modelos usados, a pesar de que los valores son diferentes entre sí, como se puede observar en la Tabla 12. En la literatura se reportan valores de energía de activación para carbonizados de carbón en un rango entre 109 y 248 KJ/mol (Gil et al., 2012), (Liu, 2004), (Niu, 2009), el modelo que mantiene todos los valores de carbón dentro de ese intervalo es el Modelo Granular.

El comportamiento de la energía de activación es parecido al de la temperatura pico. Los carbonizados de bagazo poseen valores de energía de activación más bajos comparados con los de carbón en el modelo volumétrico, aunque en el modelo granular la energía de activación de los carbonizados de bagazo son mayores que los de carbón; esto no es lo que se espera, ya que las muestras de bagazo sean más reactivas que las de carbón.

En la atmósfera de CO₂ los valores de energía de activación son más altos que los de la atmósfera de N₂ para las muestras de bagazo, mientras que para las muestras de carbón la energía de activación es más alta en las muestras obtenidas en atmósfera de N₂, comportamiento que coincide con el de las temperaturas pico.

4.6. CORRELACIONES

4.6.1. Energía de activación vs. Morfología de partículas reactivas.

En esta sección se analiza las relaciones que existen entre la energía de activación de la reacción de combustión de los carbonizados y la frecuencia de partículas reactivas presentes en la muestra. La energía de activación se calculó por medio del Modelo Volumétrico, mostrado en la sección 4.5.3. Las categorías de morfologías reactivas son las cenosfera de pared gruesa y de pared delgada, red de pared gruesa y de pared delgada y mezcla de poros y sólido donde dominan los poros.

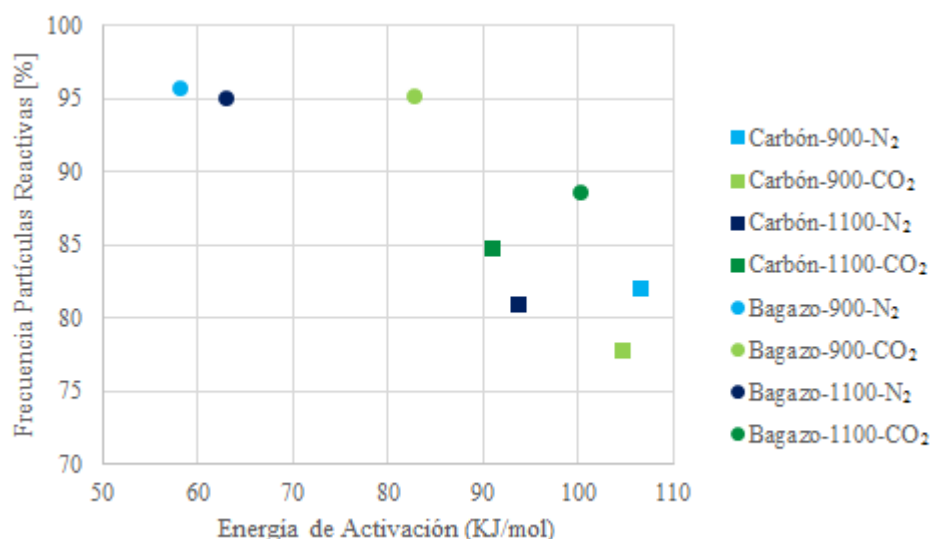


Figura 14. Relación entre energía de activación y frecuencia de partículas reactivas de las muestras de carbonizados.

En la Figura 14 se relacionan la frecuencia de partículas reactivas vs la energía de activación obtenida mediante el modelo volumétrico. El comportamiento demuestra que a medida que aumenta la aparición de partículas reactivas, la energía de activación disminuye, debido a la contribución de las limitaciones difusionales del oxígeno en la partícula del material durante la combustión, ya que al tener mayor proporción de partículas con mayor porosidad, como las partículas de morfologías reactivas, se facilita el desplazamiento del oxígeno en el material,

propiciando así la combustión. Sin embargo, el comportamiento es diferente entre los carbonizados de carbón y bagazo en las atmósferas y temperaturas analizadas.

Los carbonizados de bagazo obtenidos en N_2 presentan las menores energías de activación de todas las condiciones analizadas, mientras que los carbonizados de bagazo en CO_2 , tienen energías de activación superiores en un 50% aproximadamente. Este hecho está relacionado con el contenido de materia volátil del material, se encontró que en CO_2 se liberó menos materia volátil que en N_2 al tener valores inferiores en el factor R, lo que también se soporta en el mayor poder calorífico y menor proporción de materia mineral en los carbonizados de CO_2 . Esto indica que el CO_2 presenta interacción con el bagazo durante el proceso de la pirólisis, que no favorece la liberación de la materia volátil.

En cuanto a la temperatura para los carbonizados de la biomasa, en la atmósfera de N_2 no hubo una diferencia significativa ni en la morfología ni en la energía de activación. Sin embargo, para el CO_2 el aumento de temperatura afectó negativamente la reactividad, dando una energía de activación tan alta como la de los carbones. Este hecho se sustenta análogamente en las diferentes proporciones de liberación de materia volátil para las condiciones de operación. Los anteriores resultados señalan que para la pirólisis de carbonizados de bagazo, la variable más influyente en la reactividad y morfología de carbonizados es la atmósfera, por encima de la temperatura.

Para los carbonizados de carbón se observa que a mayor temperatura aumenta la reactividad de los carbonizados en ambas atmósferas, pero en cuanto a la frecuencia de partículas reactivas, para el CO_2 hay un leve aumento con la temperatura, mientras que para N_2 técnicamente se mantienen constantes.

En cuanto a la reactividad de los carbonizados se puede afirmar, que si bien la liberación de materia volátil en atmósfera de CO_2 es menor que en N_2 , con una diferencia en el factor R casi el doble en N_2 para ambas temperaturas, los carbonizados no se ven afectados significativamente por esta diferencia. Esto se fundamenta, en que a diferencia del bagazo, la materia volátil del carbón no es su componente mayoritario y por ende, no es el factor más decisivo en la reactividad de sus carbonizados.

Los comportamientos evidenciaron una fuerte dependencia para todas las temperaturas y materiales con la atmósfera de pirólisis, siendo las condiciones bajo CO₂ donde menor materia volátil se liberó. Sin embargo, este comportamiento afectó de manera diferente al carbón que al bagazo, debido a la diferencias de composición en el combustible.

5. CONCLUSIONES

- Los carbonizados producidos a partir de carbón, bagazo y sus mezclas presentaron buenas características frente a la reactividad, evidenciada en la alta proporción de morfologías reactivas ($> 70\%$) y bajas energías de activación (< 100 kJ/mol). Las morfologías más recurrentes fueron, las redes y esferas de pared gruesa, y el material con mejores condiciones frente a la combustión fue el bagazo en N_2 a 900 °C.
- La reactividad de los carbonizados aumentan con la proporción de bagazo, debido a la alta concentración de materia volátil de este material, y la proporción de partículas reactivas de la biomasa, que se ven reflejadas en una baja energía de activación.
- Para la pirólisis de carbonizados de bagazo, la variable más influyente en la reactividad y la morfología de carbonizados es la atmósfera, por encima de la temperatura, debido a que el CO_2 afectó negativamente la liberación de la materia volátil en todos los casos, produciendo carbonizados con mayor poder calorífico, menor factor R, menor concentración de cenizas y mayores energías de activación.
- El aumento de la temperatura de pirólisis para bagazo afecta negativamente la reactividad de los carbonizados para ambas atmósferas, mientras que para el carbón el aumento de la temperatura mejora la reactividad del carbonizado. Esto se debe a la diferencias en la composición de la materia volátil y la contribución en las propiedades combustibles del material
- La preparación de probetas de carbonizados de mezclas carbón biomasa se ve afectada por la viscosidad de la resina, tiempo de curado, tiempo de pulido, presión de pulido y concentración de biomasa.

REFERENCIAS

- Antolín, G., & Oliva, D. (2003). Caracterización del bagazo de caña de azúcar mediante análisis térmico. *Información Tecnológica*, 14, 91.
- ASTM C 136-01. (2010). Standard Test Method for Sieve Analysis of Fine and Coarse Aggregates. *Annual Book of ASTM Standards*, 1–5. <http://doi.org/10.1520/C0136-06.2>
- ASTMD2234. (2003). Standard Practice for Collection of a Gross Sample of Coal. *Annual Book of ASTM Standards*, (August), 1–12. <http://doi.org/10.1520/D2234>
- ASTMD2797. (2011). Standard Practice for Preparing Coal Samples for Microscopical Analysis by Reflected Light.
- ASTM D388. (2017). Standard Classification of Coals by Rank.
- ASTMD3172. (2013). Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke 1. *Annual Book of ASTM Standards*, 3174–3175. <http://doi.org/10.1520/D3172-13.2>
- ASTMD4749 - 87. (2012). Standard Test Method for Performing the Sieve Analysis of Coal and Designating Coal Size.
- ASTMD5373. (2010). Standard Test Methods for Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Analysis Samples of Coal and Carbon in Analysis Samples of Coal and Coke.
- Avila, C., Pang, C. H., Wu, T., & Lester, E. (2011). Morphology and reactivity characteristics of char biomass particles. *Bioresource Technology*, 102(8), 5237–5243. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.071>
- Barrera Zapata, R., Pérez Bayer, J. F., & Salazar Jiménez, C. (2014). Colombian coals: classification and thermochemical characterization for energy applications. *Revista ION*, 27(2), 43–54.
- Castells, X. (2012). *Biomasa y bioenergía*. Ediciones Díaz de Santos.
- Castells, X. E. (2012). *Tratamiento y valorización energética de residuos*. (Díaz de Santos, Ed.).

Madrid: Díaz de Santos.

- Danús, H., Vera, S., & Fernández, G. (2010). *Carbón protagonista del pasado, presente y futuro*. RIL editores.
- Farrow, T. S., Sun, C., & Snape, C. E. (2015). Impact of CO₂ on biomass pyrolysis, nitrogen partitioning, and char combustion in a drop tube furnace. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 113, 323–331. <http://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.013>
- García, E. A. (2013). *Reactividad de carbones mezclados mediante caracterización morfológica de carbonizados*. Universidad del Valle.
- Gil, M. V., Riaza, J., Álvarez, L., Pevida, C., & Rubiera, F. (2015). Biomass devolatilization at high temperature under N₂ and CO₂: Char morphology and reactivity. *Energy*, 91, 655–662. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.074>
- Gil, M. V., Riaza, J., Álvarez, L., Pevida, C., Pis, J. J., & Rubiera, F. (2012). Kinetic models for the oxy-fuel combustion of coal and coal / biomass blend chars obtained in N₂ and CO₂ atmospheres. *Energy*, 48(1), 510–518. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2012.10.033>
- Gomez, O., Carmona, I., & Bustamente, O. (2007). ANÁLISIS DE LIBERACIÓN DE LOS GRUPOS DE MACERALES DEL CARBÓN: CARBONES COLOMBIANOS. *Boletín Ciencias de La Tierra*, 21, 73–86. Retrieved from <http://revistas.unal.edu.co/index.php/rbct/article/view/737/11283>
- Gomez Rojas, O. patricia. (2006). Separación de los grupos macerales del carbón: El uso de flotación en columna, 10–17.
- Jiang, L., Zheng, A., Zhao, Z., He, F., & Li, H. (2015). Comprehensive utilization of glycerol from sugarcane bagasse pretreatment to fermentation. *Bioresource Technology*, 196, 194–199. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.07.078>
- Kastanaki, E., & Vamvuka, D. (2006). A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends. *Fuel*, 85(9), 1186–1193. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.11.004>

- Lester, E., Alvarez, D., Borrego, a. G., Valentim, B., Flores, D., Clift, D. a., ... Wu, T. (2010). The procedure used to develop a coal char classification-Commission III Combustion Working Group of the International Committee for Coal and Organic Petrology. *International Journal of Coal Geology*, 81(4), 333–342. <http://doi.org/10.1016/j.coal.2009.10.015>
- Liu, Q., Hu, H., Zhou, Q., Zhu, S., & Chen, G. (2004). Effects of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis. *Fuel*, 83.
- Melgar, A., Pérez, J. F., & Borge, D. (2008). Kynetic study of the biomass devolatilization process in particles sizes between 2-19 mm by means of thermogravimetric analysis, 123–131.
- Niu S., Lu C., Han K, Z. J. (2009). Thermogravimetric analysis of combustion characteristics and kinetics parameters of pulverized coals in oxy-fuel atmosphere.
- Riaza, J., Khatami, R., Levendis, Y. a., Álvarez, L., Gil, M. V., Pevida, C., ... Pis, J. J. (2014). Combustion of single biomass particles in air and in oxy-fuel conditions. *Biomass and Bioenergy*, 64, 162–174. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.03.018>
- Rojas-González, A. F., & Barraza-Burgos, J. M. (2013). Efecto de la relación atómica Oxígeno/Carbono del carbón sobre la reactividad en la combustión de carbonizados. *Ingeniería Y Universidad*, 17(1), 41–57.
- Ronsse, F., Nachenius, R. W., & Prins, W. (2015). Carbonization of Biomass. Recent Advances in Thermo-chemical Conversion of Biomass. *Elsevier B.V.*, 1. <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Sanabria, V. H., & Castro, C. (2015). *Morfología de carbonizados procedentes de mezclas carbón- bagazo de caña en un proceso de pirólisis*. Universidad del Valle.
- Sang Woo, P., & Cheol Hyeon, J. (2012). Effects of pyrolysis temperature on changes in fuel characteristics of biomass char. *Energy*, 39(1), 187–195. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2012.01.031>
- Urien, A. (2013). *OBTENCIÓN DE BIOCARBONES Y BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE*

PIRÓLISIS DE BIOMASA RESIDUAL. Nacional de Educación a Distancia.

Vargas, D., Trujillo, M., & Barraza, J. (2013). Beneficiated coals &char morphology. *Revista Ingeniería E Investigación*, 33(1), 13–17.

ANEXO

Método de elaboración probetas de carbonizados para análisis morfológico.

1. Objetivo

Estandarizar un método para la elaboración de probetas de carbonizados de carbón, bagazo y sus mezclas, garantizando la calidad de las imágenes obtenidas para análisis morfológico.

2. Alcance

El procedimiento inicia con la preparación de la resina epóxica y finaliza con la verificación de la calidad de la probeta terminada.

3. Terminología

- ✓ Carbonizado: es el producto de una pirólisis rápida efectuada por encima de los 700 °C en atmósfera inerte.
- ✓ Probeta: se denomina probeta a la resina solidificada con una muestra de carbonizado en su interior.
- ✓ Resina: es un polímero termoestable (la resina) que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o endurecedor.

4. Resumen del método

El método tiene como finalidad adecuar una muestra de carbonizado para obtener imágenes de calidad para análisis morfológico. Inicia con la preparación de la resinas, posteriormente se realiza el curado, lijado y pulido.

5. Procedimiento

5.1. Materiales

- ✓ Muestra de carbonizado
- ✓ Molde
- ✓ Balanza
- ✓ Resina epóxica y endurecedor Leco, ref: LC Epoxy 812-522*
- ✓ Resinas tipo gemelos A y B
- ✓ Espátula
- ✓ Vaso de precipitados
- ✓ Desecador
- ✓ Lijas 120, 400, 600 y 1200
- ✓ Paños de pulido
- ✓ Suspensiones de alúminas de 1, 0.3 y 0.05 micras
- ✓ Cronómetro
- ✓ Agua
- ✓ Pulidora
- ✓ Microscopio
- ✓ Estereoscopio

*Se referencia la resina epóxica y endurecedor usados, sin embargo se puede usar otra resina que cumpla con características tales como: buena resistencia mecánica, resistencia a la humedad, poca contracción al curar, excelentes propiedades adhesivas.

5.2. Pasos

1. Elija la muestra de carbonizado.
2. Tome un molde, llévelo a la balanza y tare, adicione 0.2 g de carbonizado.
3. La mezcla de resina y endurecedor debe realizarse en una proporción 1:0.14 en peso, de acuerdo con las instrucciones del fabricante; calcule la cantidad a mezclar dependiendo del número de probetas que vaya a realizar conservando la proporción. Tome un vaso de precipitados lleve a la balanza, tare, adicione lenta y cuidadosamente la cantidad que

necesite de resina Leco, seguidamente adicione la cantidad de endurecedor correspondiente.

4. Mezcle muy bien con la ayuda de una espátula durante 10 minutos, hágalo muy despacio, evitando la formación de burbujas.
5. Tome el molde con la muestra de carbonizado, lleve a la balanza, tare, adicione 2 g de la mezcla realizada en el paso anterior y revuelva muy despacio, evitando la formación de burbujas.
6. Someta la mezcla en el molde a vacío durante 15 minutos en intervalos de 5 minutos, con el fin de extraer las burbujas de aire que pudieran generarse
7. Lleve la muestra a un desecador y deje por 24 horas.
8. Tome un vaso de precipitado, lleve a la balanza, tare, agregue 1.5 g de la resina gemelos A, tare nuevamente y adicione la misma cantidad de la resina de gemelos B (endurecedor). La proporción de la resina gemelos debe ser 1:1.
9. Lleve la probeta curada contenida en el molde a la balanza, tare, adicione 3 gramos de la mezcla de resinas gemelos, deje curar nuevamente durante 24 horas, esta resina se agrega con el propósito de engrosar la probeta y facilitar su agarre.
10. Retire la probeta del molde y con una lija 120 lije la parte inferior de la probeta (donde no están expuestos los carbonizados). Lije hasta que se sienta cómodo con la probeta para proceder al lijado de la parte superior de la misma.
11. Tome una lija y póngala en la base de la pulidora. Programe la pulidora con velocidad de 250 rpm.
12. Lije la parte superior de la probeta con la lija 400 durante un minuto, repita el procedimiento con la lija 600 y 1200 durante 30 segundos cada una, es importante que durante el procedimiento se adicione agua para retirar el material que se deposita sobre la lija. Revise la probeta en el estereoscopio después de pasar por cada lija para verificar que esta no posee rayones o burbujas.
13. Cambie la lija por un paño para pulir. Programe la pulidora con velocidad de 300 rpm.
14. Adicione suspensión de alúmina con un tamaño de 0.1 micras sobre el paño y pula durante 30 segundos, cambie el paño, adicione alúmina de 0.3 micras y pula durante 30 segundos. Por último cambie el paño, adicione alúmina de 0.05 micras y pula durante 1

minuto. En ningún momento el paño debe estar seco, por esto, se debe agregar agua y solución de alúmina constantemente.

15. Lleve la probeta al microscopio y revísela, esta no debe poseer burbujas, rayones ni fisuras. Si encuentra burbujas descarte la probeta, si esta posee rayones o fisuras repita el procedimiento de lijado.

6. Referencias

García, E. A. (2013). Reactividad de carbones mezclados mediante caracterización morfológica de carbonizados. Universidad del Valle.

Sanabria, V. H., & Castro, C. (2015). Morfología de carbonizados procedentes de mezclas carbón- bagazo de caña en un proceso de pirólisis. Universidad del Valle.