

# Análisis Termogravimétrico de la Pirólisis de Biosólidos de la Planta de Tratamiento de Agua Residual El Salitre

**Martha Patricia Aragonéz González**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magíster en Ingeniería - Ingeniería Química**

Directora:  
Dr. - Ing. Sonia Lucía Rincón Prat

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química  
Bogotá, D.C., Colombia  
2015



Tesis aprobada por la Facultad de Ingeniería en cumplimiento de los requisitos exigidos para otorgar el título de: **Magíster en Ingeniería - Ingeniería Química**

---

Sonia Lucía Rincón Prat  
Directora de la tesis

---

Julio César Vargas Sáenz  
Jurado

---

Fabio Emiro Sierra Vargas  
Jurado



# Agradecimientos

A Dios y a la Virgen por acompañar y guiar mis pasos siempre.

A mi familia y a mi novio por su apoyo incondicional.

Un agradecimiento muy especial a la directora de tesis, Ing. Sonia Rincón, por dedicarme tiempo, compartir su conocimiento, orientarme y darme valiosos aportes para la elaboración del presente documento.

A los encargados de los laboratorios del LIQ (Laboratorios de Ingeniería Química), de Transmisión de Calor y de Tratamientos Térmicos en donde realicé la parte experimental del presente trabajo.

A los técnicos de los laboratorios quienes siempre estuvieron dispuestos a colaborar y me ayudaron en innumerables ocasiones con sus habilidades, conocimientos y experiencia.

A mis amigos y compañeros del grupo BIOT. Por su apoyo en la parte experimental, en la intelectual y sobretodo por su paciencia y amistad.

A COLCIENCIAS en el marco del proyecto ADECUACIÓN DE BIOSÓLIDOS A TRAVÉS DE PIRÓLISIS EN UN HORNO ROTATORIO DE OPERACIÓN CONTÍNUA y por su apoyo al permitirme ser Joven Investigador.

A la PTAR El Salitre por abrirnos sus puertas, permitirnos trabajar con sus biosólidos y responder amablemente a dudas e inquietudes.

A todos, mil gracias.



# Dedicatoria

A mi familia, quien con apoyo, bondad, sacrificios y amor hicieron este trabajo posible.





## Resumen

En la presente tesis se exponen y discuten los resultados de una investigación en la que se emplean biosólidos de la planta de tratamiento de agua residual El Salitre como materia prima. El estudio comprende la caracterización fisicoquímica y del comportamiento durante la pirólisis de biosólidos a escala laboratorio. La caracterización fisicoquímica incluye análisis próximo, análisis elemental, poder calorífico y un estudio de la composición química de los biosólidos mediante Espectroscopia de Absorción Atómica. Adicionalmente los biosólidos y sus cenizas se analizaron mediante Difracción de Rayos X y Fluorescencia de Rayos X. La pirólisis de biosólidos se estudió en dos sistemas diferentes: el primer sistema basado en la norma ISO 647 permitió determinar las fracciones de cada uno de los productos (sólido, líquido y gas), caracterizarlos y realizar un balance de masa y de energía del proceso. Posteriormente se hizo un estudio de la pirólisis mediante termogravimetría considerando la variación del diámetro de partícula, la cantidad de material y la tasa de calentamiento. Considerando los experimentos de variación de la tasa de calentamiento se pudo realizar un estudio cinético y establecer una cinética formal de reacción.

**Palabras clave:** biosólidos, caracterización, pirólisis, termogravimetría

## Abstract

This document contains the results and the analysis of a research made with sewage sludge of the waste water treatment plant called El Salitre. The physicochemical characterization of the sewage sludge and its behavior through the pyrolysis in a laboratory scale is studied. Moreover proximal analysis, thermal analysis, calorific value and an Atomic Absorption Spectroscopy were made for the sewage sludge, also the sewage sludge and its ashes were analysed by X-Ray Diffraction analysis and X-Ray Fluorescence analysis. The pyrolysis experiments were done in two different devices. First, pyrolysis was done according to the International Standard ISO 647 Brown coals and lignites determination of the yields of tar, water, gas and coke residue by low temperature distillation. The product fractions were determined and characterized, in addition an mass balance and an energy balance were done. The second part of this study was the pyrolysis in a thermobalance. Essays were performed with variation of the particle diameter, the material quantity and the heating rate. Taking in account the essays of the variation of the heating rate a kinetic study was done and a formal kinetic for the sewage sludge was determined.

**Keywords:** Sewage Sludge, Characterization, Pyrolysis, thermogravimetric analysis (TGA).



# Contenido

<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Resumen</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de símbolos</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>xviii</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>xxii</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco teórico</b>	<b>3</b>
2.1. Materia prima: biosólidos . . . . .	3
2.1.1. Generalidades de los biosólidos . . . . .	3
2.1.2. Biosólidos en Colombia . . . . .	6
2.1.3. Normatividad referente al uso de biosólidos . . . . .	10
2.2. Técnicas de caracterización de biosólidos . . . . .	13
2.2.1. Análisis próximo . . . . .	13
2.2.2. Análisis elemental . . . . .	15
2.2.3. Composición Química . . . . .	15
2.2.4. Poder calorífico . . . . .	16
2.3. Proceso de transformación: Pirólisis . . . . .	17
2.3.1. Principios de pirólisis . . . . .	17
2.3.2. Condiciones de pirólisis . . . . .	17
2.3.3. Equipo de procesamiento: Termobalanza . . . . .	19
2.4. Mecanismos de reacción de pirólisis . . . . .	21
2.5. Modelos cinéticos de reacción de pirólisis . . . . .	22
2.6. Cinética de reacción de pirólisis . . . . .	25
<b>3. Caracterización de la materia prima</b>	<b>33</b>
3.1. Caracterización como combustible . . . . .	33
3.1.1. Análisis próximo . . . . .	33
3.1.2. Análisis elemental . . . . .	38
3.1.3. Poder calorífico . . . . .	38
3.1.4. Comparación de biosólidos con otras materias primas . . . . .	39

---

3.2. Composición química de biosólidos y cenizas . . . . .	41
3.2.1. Análisis de biosólidos mediante espectroscopia de absorción atómica . . . . .	41
3.2.2. Análisis de biosólidos y cenizas mediante Fluorescencia de Rayos X . . . . .	44
3.2.3. Análisis de biosólidos y cenizas mediante Difracción de Rayos X . . . . .	51
3.3. Pirólisis a baja temperatura . . . . .	55
3.3.1. Ejecución de la prueba de pirólisis a baja temperatura con base en la norma ISO 647 . . . . .	55
3.3.2. Caracterización de los productos de la pirólisis a baja temperatura . . . . .	57
3.3.3. Balance de elementos y distribución de la energía en los productos . . . . .	63
<b>4. Pirólisis en termobalanza . . . . .</b>	<b>67</b>
4.1. Plan experimental . . . . .	67
4.2. Efectos de transferencia de masa y de calor en el equipo de termogravimetría . . . . .	70
4.3. Procedimiento y ejecución de experimentos . . . . .	74
4.4. Experimentos de caracterización del funcionamiento del equipo de termogravimetría . . . . .	75
4.5. Manejo de datos experimentales . . . . .	78
4.6. Resultados y discusión . . . . .	80
4.6.1. Experimento de referencia . . . . .	80
4.6.2. Variación del diámetro de partícula . . . . .	84
4.6.3. Variación de la masa de biosólido . . . . .	85
4.6.4. Variación de la tasa de calentamiento . . . . .	87
<b>5. Cálculo de los parámetros cinéticos . . . . .</b>	<b>91</b>
5.1. Procedimiento para determinar los parámetros cinéticos . . . . .	91
5.2. Parámetros cinéticos considerando tres reacciones . . . . .	93
5.3. Parámetros cinéticos considerando cuatro reacciones . . . . .	97
5.4. Análisis y comparación de los parámetros cinéticos considerando tres y cuatro reacciones . . . . .	101
<b>6. Perspectivas . . . . .</b>	<b>119</b>
<b>7. Conclusiones . . . . .</b>	<b>121</b>
<b>8. Anexo: Condiciones bajo las cuales se efectúa la Cromatografía de gases . . . . .</b>	<b>125</b>
<b>Bibliografía . . . . .</b>	<b>127</b>

# Lista de símbolos

## Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$A$	Área	$m^2$	
$A_s$	Área superficial de la partícula de biosólido	$cm^2$	
$a'$	Coficiente	1	
$a$	Contenido de ceniza	1	$\frac{m_{ceniza}}{m_{bm,0}}$
$B_{ih}$	Número de Biot de transferencia de calor	Adimensional	$\frac{hL_c}{k_c}$
$B_{im}$	Número de Biot de masa	Adimensional	$\frac{h_m L_c}{D}$
$C$	Capacidad calorífica del calorímetro		
$CF$	Carbono fijo		
$c$	Contenido de carbono	1	$\frac{m_C}{m}$
$c'$	Concentración de la cantidad de materia	$\frac{mol}{m^3}$	$\frac{n}{V}$
$D_p$	Diámetro de partícula	m	
$D_e$	Difusividad efectiva del gas en la partícula de la biomasa	$\frac{m^2}{s}$	
$E_A$	Energía de activación	$\frac{kJ}{mol}$	
$F$	Fracción de materia volátil	1	DIN 51720
$H$	Entalpía	J	$U + PV$
$H_o$	Poder calorífico superior	$\frac{MJ}{kg}$	DIN 51857
$H_u$	Poder calorífico inferior	$\frac{MJ}{kg}$	
$h$	Contenido de hidrógeno	1	$\frac{m_{Hidrógeno}}{m}$
$h_c$	Coficiente convectivo de transferencia de calor entre la partícula de biosólido y el gas circundante	$\frac{W}{m^2K}$	
$h_m$	Coficiente de transferencia de masa por convección	$\frac{m}{s}$	
$j_D$	Factor adimensional de transferencia de masa	Adimensional	
$k_c$	Conductividad térmica de los biosólidos	$\frac{W}{mK}$	

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$k_0$	Factor preexponencial	$s^{-1}$	
$L_c$	Longitud característica	m	
$m$	Masa	kg	
$\dot{m}$	Flujo de masa	$\frac{kg}{s}$	$\frac{m}{t}$
$n$	Contenido de nitrógeno	1	$\frac{m_{Nitrógeno}}{m}$
$n_i$	Orden de reacción	<i>Adimensional</i>	
$n'$	Cantidad de materia	mol	
$o$	Contenido de oxígeno	1	$\frac{m_{Oxígeno}}{m}$
$P$	Presión	Pa	$\frac{\vec{F} \cdot \vec{n}}{A}$
$Q$	Calor	kJ	
$Re$	Número de Reynolds	Adimensional	$\frac{d_p G}{\mu}$
$s$	Contenido de azufre	1	$\frac{m_{Azufre}}{m}$
$Sc$	Número de Schmidt	Adimensional	$\frac{\mu}{\rho D}$
$Sh$	Número de Sherwood	Adimensional	$\frac{h_m L_c}{D}$
$St_D$	Número de Stanton	Adimensional	$\frac{Sh}{Re Sc}$
$T$	Temperatura	K	
$T_{iso}$	Temperatura isocinética	K	
$t$	Tiempo	s	
$U$	Velocidad superficial en la partícula	$\frac{m}{s}$	
$V$	Volumen	$m^3$	$\int dr^3$
$v$	Velocidad del gas de arrastre	$\frac{m}{s}$	
$k_{iso}$	Velocidad isoconversional	$\frac{m}{s}$	
$w_i$	Fracción en masa del componente i	1	$\frac{m_i}{m_0}$
$w_{w,i}$	Contenido de humedad de la sustancia i	1	$\frac{m_{H_2O}}{m_{i,0}}$
$x_i$	Fracción de la cantidad de materia	1	$\frac{n_i}{n}$

## Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\epsilon$	Fracción vacía en el lecho de biosólidos	1	
$\kappa$	Velocidad de calentamiento	$\frac{K}{s}$	$\frac{dT}{dt}$
$\nu$	Coefficiente estequiométrico	1	DIN 13345
$\xi$	Variable de transformación		
$\rho$	Densidad	$\frac{kg}{m^3}$	
$\mu$	Viscosidad	$\frac{kg}{ms}$	
$\Phi_V$	Flujo volumétrico	$\frac{m^3}{s}$	$\frac{\Delta V}{\Delta t}$
$\nabla \vec{\varphi}_i$	variación de la concentración del componente i		

## Subíndices

Subíndice	Término
an	En base húmeda y con ceniza
bm	materia orgánica
corr	Corregido por flotación
E	Experimental
f	Final
flot	Flotación
g	Fase gaseosa
k	Condensado
0	Masa inicial de biosólido pesada en la balanza analítica
P	Partícula
p	Pirolizado
R	Reacción
t	Total
wf	Libre de agua
waf	Libre de agua y de ceniza
o	Estado de referencia, justo después de finalizado el secado

## Superíndices

Superíndice	Término
n	Coefficiente x

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>ASTM</i>	Acrónimo de “American Society for Testing and Materials” ,
<i>BIOT</i>	Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de Procesos
<i>DBO<sub>5</sub></i>	Demanda bioquímica de oxígeno, medida del oxígeno que usan los microorganismos para descomponer la materia orgánica transcurridos 5 días de reacción
<i>DIN</i>	Acrónimo de “Deutsches Institut für Normung ” , organismo nacional de normalización de Alemania
<i>EPA</i>	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos
<i>KCE</i>	Acrónimo de “kinetic compensation effect”
<i>NMP</i>	Método del Número más probable
<i>PTAR</i>	Planta de tratamiento de agua residual
<i>UFC</i>	Unidades Formadoras de Colonias (grado de contaminación microbiológica de un ambiente)



# Lista de Tablas

2-1. Experimentos que muestran el impacto del uso de carbonizados de biomasa residual en cultivos. . . . .	5
2-2. Producción de biosólidos de las principales plantas de tratamiento de agua residual de Colombia. . . . .	6
2-3. Características agrológicas de los biosólidos de Colombia [32, 145]. . . . .	7
2-4. Clasificación de los biosólidos de acuerdo al contenido de patógenos según la EPA [39]. . . . .	10
2-5. Características microbiológicas de los biosólidos de PTAR El Salitre y San Fernando [32]. . . . .	11
2-6. Límites de sustancias contaminantes para aplicación de lodos en suelos [100].	12
2-7. Características químicas de biosólidos de diferentes procedencias, límites establecidos por la EPA y la Unión Europea para su aplicación en agricultura [32] y límites establecidos en Colombia para el uso de biosólidos en la agricultura [82] en base seca . . . . .	14
2-8. Comparación entre los diferentes tipos de pirólisis y las variables asociadas [22].	19
3-1. Resultados caracterización como combustible de los biosólidos de la PTAR El Salitre y su comparación con biosólidos generados en España [110], Tailandia [129], madera de haya [57] y carbón [24] . . . . .	34
3-2. Análisis de varianza . . . . .	36
3-3. Porcentaje de cenizas en biosólidos a diferentes temperaturas . . . . .	37
3-4. Resultados del análisis de los biosólidos de la PTAR El Salitre mediante Espectroscopia de absorción atómica . . . . .	41
3-5. Concentración de elementos regulados en los biosólidos de la PTAR El Salitre en comparación con límites establecidos por diferentes organismos [39, 42, 63]	43
3-6. Resultados del análisis de los biosólidos de la PTAR El Salitre y sus cenizas a diferentes temperaturas mediante fluorescencia de rayos X. Valores en porcentaje másico libre de agua. . . . .	45
3-7. Porcentajes de cada elemento esperados en la ceniza si no ocurriera volatilización de los elementos. Valores en porcentaje másico libre de agua. . . . .	46
3-8. Resultados del análisis de los biosólidos de la PTAR El Salitre y sus cenizas a diferentes temperaturas mediante fluorescencia de rayos x expresados como óxidos . . . . .	50
3-9. Distribución de productos de la pirólisis con base en la norma ISO 647 . . . .	56
3-10. Resultado de la caracterización como combustible del carbonizado . . . . .	57

<b>3-11.</b> Carbono fijo y relación materia volátil-carbono fijo para diferentes materias primas y sus carbonizados. Las materias primas incluyen biosólido de la PTAR El Salitre, semilla de albaricoque [90], cáscara de castaña [90], madera de Haya [57] y carbón [24] . . . . .	58
<b>3-12.</b> Resultados del análisis del carbonizado mediante espectroscopia de absorción atómica . . . . .	59
<b>3-13.</b> Porcentaje de cada elemento retenido en el carbonizado mediante espectroscopia de absorción atómica . . . . .	60
<b>3-14.</b> Resultados de la caracterización del líquido . . . . .	60
<b>3-15.</b> Composición del gas por cromatografía . . . . .	61
<b>3-16.</b> Composición del gas de pirólisis de biosólidos por cromatografía reportado en la literatura en porcentaje volumétrico . . . . .	62
<b>3-17.</b> Poder calorífico de gases empleados como fuente de energía. Gas natural [9], gas de pirólisis [23], gas de gasificación [9], se incluye el poder calorífico del gas de pirólisis de biosólidos de la PTAR El Salitre. . . . .	63
<b>3-18.</b> Distribución de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azúfre en los productos de la pirólisis . . . . .	64
<b>4-1.</b> Número de Biot calculado para los diámetros a trabajar en la termobalanza .	71
<b>4-2.</b> Valores asociados al cálculo del número de Biot . . . . .	73
<b>5-1.</b> Parámetros cinéticos formales para la pirólisis de biosólidos considerando tres reacciones . . . . .	93
<b>5-2.</b> Parámetros cinéticos formales para la pirólisis de biosólidos considerando cuatro reacciones . . . . .	97
<b>5-3.</b> Diferencia máxima entre curva experimental y simulada para la derivada de la pérdida de masa y para la pérdida de masa . . . . .	114
<b>5-4.</b> Promedio de las diferencias máximas entre curva experimental y simulada para la derivada de la pérdida de masa y para la pérdida de masa . . . . .	115

# Lista de Figuras

2-1. Diagrama de flujo del tratamiento de aguas residuales y lodos de la PTAR El Salitre . . . . .	9
2-2. Esquema del sistema de termogravimetría (TGA) . . . . .	20
2-3. Modelos de reacción propuestos para la pirólisis de biosólidos.(a) Antal et al. [131];(b) Conesa et al. [30], Font et al. [47], Shie et al. [117], Thipkhunthod et al. [129]; (c) Thipkhunthod et al. [129]; (d) Karayildirim et al. [69], Conesa [30]; (e) Conesa et al. [30]; (f) Conesa et al. [30]; (g) Dümpelmann et al. [38]; (h) Casajus [21]; (i) Conesa et al.[30]; (j) Shao et al. [115] . . . . .	24
2-4. Balance para un elemento de volumen dV. [57] . . . . .	26
3-1. Diagrama de cajas de las cenizas obtenidas a diferentes temperaturas en base húmeda . . . . .	37
3-2. Porcentaje másico de cada elemento detectado que fue retenido en la ceniza.	49
3-3. Difractograma de los biosólidos y las cenizas obtenidas a diferentes temperaturas . . . . .	51
3-4. Esquema del sistema de pirólisis con base en la norma ISO 647 . . . . .	55
3-5. Distribución del poder calorífico en base seca. . . . .	65
3-6. Distribución del poder calorífico en base húmeda. . . . .	65
4-1. Diagrama del plan experimental de pirólisis de biosólidos en termobalanza .	69
4-2. Velocidad del gas de arrastre en función de la temperatura al interior del reactor . . . . .	70
4-3. Detalle de la Figura 2-2 con termopar adicional dentro del crisol . . . . .	75
4-4. Temperatura en función del tiempo para dos termopares y el control de temperatura ( $\kappa=3$ K/min, $T_f=850$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min) . . . . .	76
4-5. Diferencia de temperatura entre el termopar que está dentro de la sonda (3) y el termopar que está dentro del crisol . . . . .	77
4-6. Efecto de la fuerza de flotación sobre el crisol que soporta la muestra de biosólido en la termobalanza ( $\kappa= 5$ K/min, $T_f=850$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min). . .	77
4-7. Experimento para determinar el tiempo de secado del biosólido en la termobalanza ( $m=1$ g, $D_p<1$ mm, $\kappa=3$ K/min, $T_f=105$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min). . . .	78
4-8. Fracción de material orgánico y fracción másica en base libre de agua y de ceniza para el experimento de referencia.( $m=1$ g, $D_p$ intervalo=1 - 0,85 mm, $\kappa=5$ K/min, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min) . . . . .	80

4-9. Experimento de referencia. (a): secado, (b): calentamiento, (c): región de temperatura constante. (m=1 g, $D_p$ intervalo=1 - 0,85 mm, $\kappa=5$ K/min, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min) . . . . .	81
4-10. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura para el experimento de referencia. R1, R2, R3 y R4 corresponden a regiones de reacción. (m=1 g, $D_p$ intervalo=1 - 0,85 mm, $\kappa=5$ K/min, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min). . . . .	82
4-11. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura para la pirólisis de cuesco de palma. $D_p < 0,5$ mm, $\kappa= 3$ K/min, $T_f=968$ °C, $\Phi_V= 1,5$ l/min, ( $m$ no reportada). [57] . . . . .	83
4-12. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura para la pirólisis de biosólido digerido. (m=4 mg, $D_p$ intervalo= 1,4 - 1,7 mm, $\kappa= 10, 20$ y 40 K/min, $T_f=900$ °C ( $\Phi_V$ no reportado) [113] . . . . .	83
4-13. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura para varios diámetros de partícula. (m=1 g, $\kappa= 5$ K/min, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min). . . . .	85
4-14. Pérdida de masa normalizada a 550 °C en función de la temperatura para varios diámetros de partícula (m=1 g, $\kappa= 5$ K/min, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min). . . . .	86
4-15. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura para varias masas de biosólido ( $D_p$ intervalo=0,18 - 0,15 mm, $\kappa= 5$ K/min, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min). . . . .	87
4-16. Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura para 3, 5 y 10 K/min (m=0,5 g, $D_p$ intervalo=0,18 - 0,15 mm, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min). . . . .	89
4-17. Temperatura a la que se presentan los picos de reacción con respecto a la tasa de calentamiento. R1, R2, R3, R4: Reacciones 1, 2, 3 y 4 respectivamente . . . . .	90
5-1. Esquema del modelo de reacciones paralelas e independientes adaptado de [57]. . . . .	91
5-2. Derivada de la pérdida de masa para la pirólisis de biosólidos a 10 K/min y las 3 regiones de reacción identificadas para el análisis (R1, R2 y R3). . . . .	93
5-3. Curvas experimentales y calculadas para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 10 K/min considerando tres reacciones (m=0,5 g, $D_p$ intervalo=0,18 - 0,15 mm, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min). . . . .	94
5-4. Curvas experimentales y calculadas para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 5 K/min considerando tres reacciones (m=0,5 g, $D_p$ intervalo=0,18 - 0,15 mm, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min). . . . .	95

5-5. Curvas experimentales y calculadas para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 3 K/min considerando tres reacciones ( $m=0,5$ g, $D_p$ intervalo=0,18 - 0,15 mm, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min). . . . .	96
5-6. Derivada de la pérdida de masa para la pirólisis de biosólidos a 10 K/min y las 4 regiones de reacción de reacción (R1, R2, R3 y R4). . . . .	97
5-7. Curvas experimentales y calculadas para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 10 K/min considerando cuatro reacciones ( $m=0,5$ g, $D_p$ intervalo=0,18 - 0,15 mm, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min). . . . .	98
5-8. Curvas experimentales y calculadas para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 5 K/min considerando cuatro reacciones ( $m=0,5$ g, $D_p$ intervalo=0,18 - 0,15 mm, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min). . . . .	99
5-9. Curvas experimentales y calculadas para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 3 K/min considerando cuatro reacciones ( $m=0,5$ g, $D_p$ intervalo=0,18 - 0,15 mm, $T_f=950$ °C, $\Phi_V=1,5$ l/min). . . . .	100
5-10. Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 5 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros obtenidos a 3 K/min considerando cuatro reacciones. . .	104
5-11. Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 10 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros obtenidos a 3 K/min considerando cuatro reacciones. . .	105
5-12. Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 3 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros obtenidos a 5 K/min considerando cuatro reacciones. . .	106
5-13. Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 10 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros obtenidos a 5 K/min considerando cuatro reacciones. . .	107
5-14. Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 3 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros obtenidos a 10 K/min considerando cuatro reacciones. . .	108
5-15. Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 5 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros obtenidos a 10 K/min considerando cuatro reacciones. . .	109
5-16. Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 3 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros promedio considerando cuatro reacciones. . . . .	111

---

<b>5-17.</b> Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 5 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros promedio considerando cuatro reacciones. . . . .	112
<b>5-18.</b> Curvas experimentales para la pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa de la pirólisis de biosólidos a 10 K/min y las respectivas curvas simuladas con los parámetros promedio considerando cuatro reacciones. . . . .	113
<b>5-19.</b> Parámetros de Arrhenius para las cuatro reacciones (R1, R2, R3 y R4) a 3 K/min , 5 K/min y 10 K/min. . . . .	116
<b>5-20.</b> $\ln k$ en función del inverso de la temperatura para las cuatro reacciones (R1, R2, R3 y R4) a 3 K/min , 5 K/min y 10 K/min. . . . .	117

# 1 Introducción

Las plantas de tratamiento de agua residual (PTAR) procesan agua con altos niveles de contaminación. Dependiendo de las etapas y condiciones de tratamiento propias de cada PTAR el efluente puede ser empleado para riego agrícola o puede ser incorporado a un cuerpo de agua. La PTAR El Salitre procesa el agua residual de la zona norte de Bogotá, la cual al ser descontaminada es conducida al Río Bogotá. Como productos secundarios del proceso se encuentran gases, compuestos en un 70 % de metano, 29,5 % de dióxido de carbono y 0,5 % de nitrógeno aproximadamente [4]; y sólidos, que contienen material orgánico, microorganismos patógenos y metales pesados. A estos últimos se les denomina biosólidos.

La PTAR El Salitre produce aproximadamente 130 toneladas de biosólidos al día, superando la producción de las otras plantas de tratamiento de agua a nivel nacional [32]. Dentro de las posibles aplicaciones que se le pueden dar a los biosólidos se encuentran la remediación de suelos, la revegetación, la agricultura y su uso como combustible. Los biosólidos generados en la PTAR El Salitre son empleados como cobertura final en el predio El Corzo [31, 7]. Actualmente, la PTAR El Salitre está investigando el aprovechamiento de biosólidos como abono en cultivos [4].

Los biosólidos tienen potencial para ser empleados en aplicaciones agroindustriales debido a su contenido de nutrientes orgánicos. Para biosólidos de Colombia el nitrógeno total está entre 1,6 % y 3,3 %, el fósforo entre 0,04 % y 3,3 % y el potasio entre 0,007 % y 0,4 % [32]. Existen estudios que muestran la acumulación de metales pesados en las plantas al emplear directamente biosólidos como abono, lo cual representa un riesgo, no solo para la vegetación sino para animales y personas que puedan alimentarse de los cultivos contaminados [16, 33, 54, 73, 104, 105].

El compostaje y la pasteurización son tratamientos que se realizan para disminuir la concentración de microorganismos patógenos en los biosólidos. Sin embargo, éstos no logran eliminar el peligro que representan los metales pesados [1, 16, 33, 39]. Una opción para poder emplear los biosólidos como fertilizantes de manera que se aprovechen sus nutrientes orgánicos y que se reduzca el riesgo de contaminación es someterlos al proceso de pirólisis. Éste es un tratamiento térmico hasta una temperatura de 550 °C en el que se descompone la materia orgánica en atmósfera inerte. Mediante este proceso se generan productos gaseosos, líquidos y sólidos los cuales pueden ser usados como fuente de energía. Adicionalmente las propiedades físicas y químicas del carbonizado (sólido) obtenido a partir de pirólisis permiten que los metales pesados sean retenidos dentro del mismo carbonizado [72, 124, 142]. Esto implicaría un reducción del riesgo de transferencia de metales pesados a las plantas.

El Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de Procesos - BIOT ha realizado estudios de caracterización y pirólisis de biosólidos. Como resultado de estas labores se publica en el año 2010 un estudio exploratorio de la pirólisis de biosólidos de la PTAR El Salitre [80]. En la investigación realizada por Mendoza se detectó la necesidad de estudiar con mayor profundidad el comportamiento de los biosólidos de la PTAR El Salitre al ser sometidos a pirólisis, además de estudiar las cenizas obtenidas a partir éstos biosólidos.

Del entendimiento del proceso y de las variables depende la buena aplicación y el desarrollo experimental a escala piloto e industrial de la pirólisis. La presente tesis da un aporte al entendimiento del proceso de pirólisis de biosólidos de la PTAR El Salitre complementando los estudios realizados previamente por el grupo BIOT. En la tesis se presentan los resultados de realizar la caracterización de la materia prima y de las cenizas de biosólido, al igual que los resultados del estudio de la pirólisis bajo la norma ISO 647, en donde se consideró la determinación de las fracciones de los productos y la caracterización los productos de dicha pirólisis. Seguidamente se presenta un análisis termogravimétrico de la pirólisis de biosólidos provenientes de la planta de tratamiento de agua residual El Salitre en el cual se considera la tasa de calentamiento como principal variable. Se emplean tasas de calentamiento de 3, 5 y 10 K/min y se incluye la variación del diámetro de partícula y la cantidad de biosólido. Finalmente se expone un estudio cinético en donde se usa un modelo de cinética de reacción de pirólisis ya propuesto y se determinan los parámetros cinéticos de una ecuación de cinética formal.



## 2 Marco teórico

### 2.1. Materia prima: biosólidos

#### 2.1.1. Generalidades de los biosólidos

Los biosólidos hacen referencia al lodo producto del tratamiento de aguas residuales que ha sido sometido a un proceso de estabilización. La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos - EPA define a los biosólidos como “residuos sólidos, semisólidos o líquidos generados durante el tratamiento de aguas domiciliarias. Los biosólidos incluyen las escorias o sólidos removidos durante el tratamiento primario, secundario o avanzado del proceso de tratamiento de aguas y cualquier material derivado de los lodos, excepto las gravillas o cenizas generadas durante el proceso de incineración” [40].

Los biosólidos están compuestos por material orgánico e inorgánico, incluyendo nutrientes orgánicos, metales pesados y microorganismos patógenos. Sin embargo cuando se analizan unos biosólidos en particular se debe tener en cuenta que la composición y las características dependen del agua residual, de la región de la cual fue obtenida y del tratamiento empleado para tratarla.

Las técnicas que existen para darle uso final o eliminación a los biosólidos son: el vertido controlado, la incineración y el compostaje; adicionalmente los nutrientes orgánicos presentes en los biosólidos hacen que éste material pueda ser usado como fertilizante mejorando la productividad de suelos y estimulando el crecimiento de las plantas [41].

Entre los nutrientes contenidos en los biosólidos están aquellos que como el nitrógeno, el fósforo y el potasio mejoran la calidad del suelo y los cultivos. El calcio y el magnesio, son otros nutrientes que se encuentran en los biosólidos, ellos junto a metales como el cobre y el zinc forman parte de los compuestos necesarios y esenciales para el crecimiento vegetal. Sin embargo, en exceso algunos metales como el cobre, el níquel y el zinc son tóxicos para las plantas [37, 97, 145]. Otros metales como el cadmio y el mercurio pueden acumularse en tejido vegetal hasta concentraciones que serían tóxicas para animales, sin efecto adverso para la planta [145]. A pesar de que los biosólidos cumplan las restricciones en cuanto a composición de metales pesados existen estudios que muestran la acumulación de metales pesados en suelos y plantas tratados con biosólidos. Huapeng et al. [62] evaluaron la acumulación de metales pesados en el suelo y las plantas que habían sido tratados con una mezcla de biosólidos y cenizas volantes (residuo sólido de las centrales termoeléctricas que consumen carbón) cuya concentración de metales pesados estaba por debajo de la concentración

límite permitida en China para emplear biosólidos en la agricultura y que contenía una concentración de cadmio, níquel y plomo muy inferior a la de los biosólidos de Colombia. Los investigadores encontraron una acumulación significativa de mercurio, zinc, arsénico, cadmio en suelos y de mercurio, cobre y zinc en la raíz de las plantas de maíz; cadmio, cromo y plomo también fueron absorbidos por las plantas pero en una proporción menor. Ratto et al. [106] evaluaron la incidencia de la aplicación de biosólidos (con contenido de cadmio, cromo, níquel por debajo del promedio del biosólido colombiano (considerando PTAR El Salitre, San Fernando, Cañaveralejo, Río Frío, Américas y Comfenalco.)) en suelos agrícolas sobre el contenido total de cadmio, cobre, cromo, níquel, plomo y zinc. Encontraron un aumento significativo de cobre, níquel, plomo y zinc en el suelo. En la investigación realizada por Brazauskienė et al. [14] en la cual emplean compost de biosólido como fertilizante, se encontró que la disponibilidad potencial de los metales pesados en el suelo fertilizado incrementa en comparación con los suelos originales. En orden de mayor a menor absorción por parte del suelo, los investigadores encontraron el zinc, seguido del plomo y del cobre. Bajo estas condiciones emplear los biosólidos como abono sin realizar ningún tipo de tratamiento representa un riesgo, no solo para la vegetación sino para animales y personas que puedan alimentarse de los cultivos contaminados [16, 33, 54, 104, 105].

Otro aspecto que se debe tener en cuenta es que para terrenos con relaciones de biosólido/suelo mayores al 25 % se presenta una acumulación de plomo y zinc que sobrepasa los límites establecidos por las normas del reglamento sanitario de alimentos del Departamento Federal de Comercio Internacional de los Estados Unidos y del Ministerio de Salud de Colombia. Lo anterior fue expuesto por Mendoza [80] apoyado en los estudios de algunos investigadores [100, 104, 105]. Acorde a lo presentado previamente es necesario que la aplicación de biosólidos en la tierra sea controlada.

Aunque los biosólidos no pueden clasificarse como residuos tóxicos ni peligrosos, si poseen contaminantes que obligan a su tratamiento [145]. Según la EPA un contaminante es un organismo patógeno o una sustancia orgánica o inorgánica o la combinación de ambas, que al tener contacto con un organismo por vía dérmica, ingestión o inhalación, directamente del medio ambiente o a través de la cadena alimenticia, pueda causar la muerte, inducir cáncer, producir enfermedades, alteración del comportamiento, mutaciones genéticas, malformaciones fisiológicas y/o físicas o daños teratogénicos [39].

Una opción que permite aprovechar el potencial agrícola de los biosólidos, sin que represente riesgo para las plantas y animales por la posible transferencia de metales pesados es realizar un tratamiento de adecuación por medio de pirólisis. A nivel mundial se han realizado estudios experimentales en donde se evalúa el rendimiento de cultivos al emplear como fertilizante carbonizado producido por pirólisis de diversas materias primas. En la Tabla 2-1 se presentan resultados de diferentes investigaciones realizadas empleando residuos agroindustriales

como materia prima para la pirólisis.

**Tabla 2-1:** Experimentos que muestran el impacto del uso de carbonizados de biomasa residual en cultivos.

País	Cultivo	Materia prima de carbonizado	Carbonizado adicionado / t/ha	Incremento en rendimiento / % <sup>1</sup>	Autor
Australia	Pasto	Pasto	10	7,6	Sinclair [119]
	Rábano	Pasto	50	91	Chan [25]
Brasil	Arroz	Madera	11	22	Steiner [122]
Colombia	Zanahoria	Madera	30	100	Rondon [109]
	fríjol	Madera	30	30	Rondon [109]
Indonesia	Maíz	Madera	15	50	Sukartono [123]

<sup>1</sup> Rendimiento en biomasa

Específicamente para carbonizados de biosólidos un trabajo realizado en Australia muestra que la adición de este tipo de carbonizado mejora la producción de tomate cherry en un 64 % en comparación a las condiciones normales de cultivo. En el estudio se encontró que el carbonizado permitió el aumento en el contenido de fósforo, nitrógeno y la conductividad eléctrica del suelo, adicionalmente encontró que el contenido de metales presentes en el carbonizado estaba por debajo de las concentraciones máximas permitidas en los alimentos para Australia [60].

En Nueva Zelanda se estudió la germinación de maíz, empleando dos tipos de suelo y carbonizados obtenidos por pirólisis de diferentes materias primas, entre las que se encontraban los biosólidos. Los resultados sugieren que la incorporación de carbonizado antes de la cosecha de maíz puede ser usada como un método para aumentar el carbono del suelo [49].

Las propiedades físicas y químicas del carbonizado obtenido a partir de pirólisis permiten que los metales pesados sean retenidos dentro del carbonizado, como lo demuestra un estudio realizado con biosólidos en Suiza [72]. Un grupo de investigadores que trabajó con biosólidos de China, obtuvo mediante licuefacción térmica (descomposición termoquímica a 320 °C con acetona) un residuo sólido con metales pesados estables, los cuales no eran fácilmente retirados del residuo [142]. Inguanzo et al. [65] mencionan que el carbonizado obtenido de biosólidos es más resistente a la lixiviación de metales pesados que las cenizas de biosólido o incluso el biosólido.

### 2.1.2. Biosólidos en Colombia

Las principales plantas de tratamiento de agua en Colombia son El Salitre (Bogotá), Cañaveralajejo (Cali) y San Fernando (Medellín). Entre estas tres plantas se produce el 97 % del total de biosólidos del país, que corresponde aproximadamente a 274 toneladas de biosólidos al día (94 toneladas base seca) [32, 80]. La planta de tratamiento de agua residual el Salitre, es la más grande del país, procesa 4 metros cúbicos de agua residual por segundo y genera en promedio 138,4 toneladas al día de biosólido (valores del 2011) [7]. En la Tabla 2-2 se puede observar la producción de biosólido de las plantas antes mencionadas.

Los biosólidos provenientes de las diferentes plantas de tratamiento de agua residual a nivel nacional son objeto de monitoreos periódicos y son sometidos a análisis de laboratorio con el fin de evaluar los niveles de nutrientes orgánicos, metales pesados y carga microbiológica que pudieran llegar a definir o a restringir su uso.

La concentración de nutrientes presentes en los biosólidos colombianos evidencian que éstos pueden ser empleados en recuperación de suelos, en rellenos sanitarios y/o en la agricultura. En la Tabla 2-3 se presenta el intervalo en el cual se encuentra del contenido de nutrientes en los biosólidos de Colombia y el rango típico de biosólidos digeridos anaeróbicamente.

**Tabla 2-2:** Producción de biosólidos de las principales plantas de tratamiento de agua residual de Colombia.

Parámetro	PTAR		
	El Salitre <sup>1</sup> (Bogotá)	San Fernando <sup>2</sup> (Medellín)	Cañaveralajejo <sup>3</sup> (Cali)
Humedad / %	68,8	NR	70
Producción base húmeda / t/d	136,2	91	120
Producción base seca / t/d	42,5	NR	36

<sup>1</sup> Los datos corresponden al promedio ago/2001-mar/2006; mar/2007 a feb/2014 suministrado por la PTAR El Salitre

<sup>2</sup> Los datos corresponden al año 2011 [43]

<sup>3</sup> Los datos corresponden aproximadamente al año 2011, no se reporta con exactitud la fecha [101]

NR: No reportado

**Tabla 2-3:** Características agrológicas de los biosólidos de Colombia [32, 145].

Parámetros	Rango Colombia	Rango literatura <sup>1</sup>
Nitrógeno total / %	1,6 - 3,3	3 - 8
Nitrógeno orgánico / %	0,44 - 1,9	1 - 5
Nitrógeno amoniacal / %	0,6 - 2,3	1 - 3
Fósforo / %	0,04 - 3,3	1,5 - 5
Potasio / %	0,007- 0,4	0,2 - 0,8
Sólidos volátiles / %	42 - 50	-
Unidades pH	6,05 - 7,9	-

<sup>1</sup> Rangos típicos de biosólidos digeridos anaeróbicamente

Con el objetivo de lograr un mayor entendimiento del proceso mediante el cual se obtienen los biosólidos se hace necesario presentar un esquema general de tratamiento de aguas residuales y adicionalmente exponer de manera detallada el sistema de tratamiento de agua que se emplea actualmente en la PTAR El Salitre.

El tratamiento usual de aguas residuales suele contener varias etapas, inicialmente se realiza un pretratamiento de acondicionamiento del agua residual para su descarga y tratamiento en pasos posteriores, en esta etapa es usual reducir el tamaño y/o eliminar sólidos de gran tamaño, eliminar sólidos suspendidos sedimentables y materiales flotantes. Seguidamente se emplea un tratamiento primario o físico con el objetivo de retirar los sólidos suspendidos no sedimentables, esta remoción está impuesta por los límites, tanto de la descarga al medio receptor como de los requerimientos del tratamiento secundario para lo cual también es necesaria una homogenización y/o neutralización. El tratamiento secundario se basa en tratamientos biológicos ya sean aerobios o anaerobios con el objetivo de reducir la carga de materia orgánica, medida como DBO<sub>5</sub> (Demanda bioquímica de oxígeno). Finalmente se encuentra el tratamiento terciario o avanzado, el cual busca obtener una calidad de agua más alta que la alcanzada con el tratamiento secundario reduciendo la concentración de sustancias específicas. Esta etapa incluye procesos como adsorción con carbón activado, intercambio iónico, osmósis inversa, oxidación química entre otros, muchos de éstos procesos no se emplean actualmente sin embargo se prevee que en el futuro se apliquen en mayor medida conforme las exigencias de los efluentes sean más estrictas [102].

La PTAR el Salitre emplea pretratamiento, tratamiento primario y secundario, sin considerar tratamiento terciario. Un esquema del proceso realizado en la planta de tratamiento de agua El Salitre se puede observar en la la Figura 2-1. La captación del agua residual se

realiza en el canal del Salitre, en el tramo final de la línea de alcantarillado de la zona norte de Bogotá. El ingreso del agua a la planta se realiza mediante tornillos de Arquímedes. La primera etapa del proceso (pretratamiento) comprende dos secciones de cribado (eliminación de sólidos gruesos y finos) y una extracción de sólidos sedimentables y grasas en un desarenador con burbujeo de aire. Dicho tratamiento es seguido de un tratamiento primario que busca reducir los sólidos suspendidos no sedimentables mediante la adición de compuestos químicos; se emplea cloruro férrico para la coagulación y un polielectrólito aniónico para la floculación de los sólidos, lo que permite su posterior sedimentación en los tanques decantadores. El tratamiento secundario en la PTAR El Salitre se basa en la utilización de bacterias aerobias que consumen parte de la materia orgánica presente en el agua residual. El modo de lograr el desarrollo de estas bacterias en el agua residual consiste en la aireación de esta, logrando así niveles de oxígeno disuelto que permiten la proliferación de microorganismos aerobios permitiendo alcanzar las metas de remoción exigidas en la Licencia Ambiental y que corresponden a 40 % en DBO<sub>5</sub> (carga orgánica) y 60 % en SST (sólidos suspendidos totales) [3, 4].

Los residuos sólidos provenientes del cribado, las grasas y arenas retiradas en el desarenador son dispuestos en terrenos destinados para tal fin. Por el contrario, lodos procedentes de los decantadores y de los tanques de aireación son espesados en tanques cónicos, estabilizados en digestores anaerobios y posteriormente deshidratados en sistemas de filtro de bandas, en los cuales se realiza la adición de polímero catiónico para flocular el lodo [4].

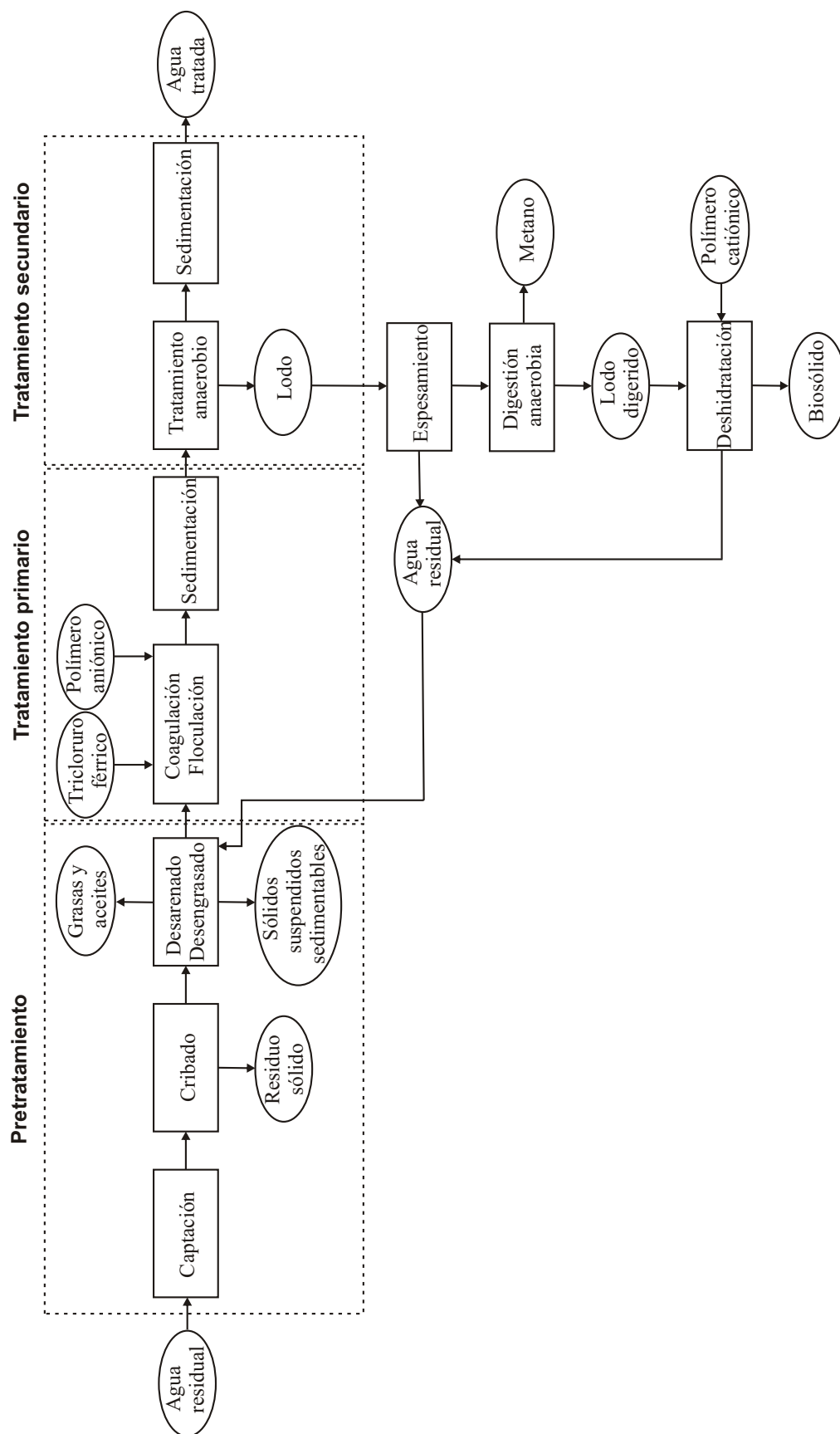


Figura 2-1: Diagrama de flujo del tratamiento de aguas residuales y lodos de la PTAR El Salitre

### 2.1.3. Normatividad referente al uso de biosólidos

Debido al poder contaminante de los biosólidos, diversos organismos de regulación ambiental han planteado restricciones a su uso y aplicación. Uno de los organismos más importantes de regulación ambiental es La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés), la cual ha clasificado los biosólidos en clase A y clase B dependiendo de la concentración de coliformes fecales, la densidad de *Salmonella* sp, la densidad de virus entéricos y el contenido de huevos viables de helmintos. En la Tabla 2-4 se puede observar la clasificación antes mencionada.

Partiendo de la clasificación propuesta por la EPA para los biosólidos se plantean sus posibles usos. Los biosólidos de la clase A pueden ser usados sin ninguna restricción en aplicaciones agrícolas y sólo será necesario solicitar permisos para garantizar que estas normas hayan sido cumplidas. Por el contrario los biosólidos de clase B tienen mayores restricciones para su uso agrícola. Estos pueden ser usados en recuperación de suelos, plantaciones forestales, cultivos cuyos productos no se consuman directamente y en la cobertura de rellenos sanitarios [40, 145].

Con respecto a las características microbiológicas de los biosólidos en Colombia, se encuentra que los sólidos provenientes de las plantas de tratamiento residual de San Fernando y El Salitre tienen características de la clase A, sin embargo las concentraciones de coliformes fecales de los biosólidos de la mayoría de las PTAR de Colombia son las típicas de un biosólido de clase B. Las características microbiológicas de los biosólidos de la PTAR El salitre y San Fernando se pueden observar en la Tabla 2-5.

**Tabla 2-4:** Clasificación de los biosólidos de acuerdo al contenido de patógenos según la EPA [39].

Parámetro	Biosólido Clase A	Biosólido Clase B
Coliformes fecales /NMP/g	<1000	<2.000.000
Densidad de <i>Salmonella</i> sp /NMP/4g	<3	≥3
Densidad de virus entéricos /UFC/4g	≤1	>1
Huevos de helminto/ Huevos/4g	<1	>1

NMP: Número más probable; UFC: Unidad formadora de colonia



**Tabla 2-5:** Características microbiológicas de los biosólidos de PTAR El Salitre y San Fernando [32].

Indicador	Rango Colombia	NORMA EPA 40CFR-503
Coliformes fecales /NMP/g	$1,5 \times 10^5$ - $5,1 \times 10^5$	<2.000.000 Clase B <1000 Clase A
Huevos de helminto/ Huevos/4g	<1	>1 Clase B <1 Clase A

NMP: Número más probable; UFC: Unidad formadora de colonia

La EPA establece límites relativos al contenido de metales presentes en los biosólidos, normas de reducción de agentes patógenos, restricciones a los sitios de aplicación y supervisión de recolección de cultivos tratados. De igual manera existen disposiciones similares para los biosólidos que se desechan en rellenos sanitarios. Los biosólidos que se incineran tienen que satisfacer las normas relativas al contenido de metales y las disposiciones sobre emisiones que liberan al medio ambiente, incluidas las disposiciones de las Leyes de Aire Limpio (Clean Air Act) de la EPA [145].

La EPA ha establecido una clasificación de los biosólidos de acuerdo a la concentración de metales pesados. Un resumen de ésta clasificación fue elaborado por Quinchía y Carmona [100], el cual será presentado de manera condensada a continuación. La Tabla 2-6 presenta la clasificación y los límites de sustancias contaminantes. El primer grupo corresponde a la concentración máxima, está relacionado con la máxima concentración de cada contaminante que puede presentar un biosólido que vaya a ser empleado como abono en el suelo. El siguiente grupo corresponde a biosólidos de calidad excepcional EQ (Exceptional Quality) los cuales no generan riesgos de contaminación y presentan ausencia de agentes patógenos. La concentración límite de contaminantes PC (Pollutant Concentration) aplica a la clasificación de biosólidos clase B, posee los mismos niveles de contaminantes del biosólido EQ, pero con niveles detectables de patógenos que no presentan amenaza para la salud pública. La carga acumulativa de contaminante CPLR (Cumulative Pollutant Loading Rate) corresponde a la máxima cantidad de un contaminante inorgánico que puede ser aplicada sobre un área de suelo. Se les denomina así a los biosólidos que cumplan con los criterios de concentraciones máximas reportadas en la Tabla 2-6 pero que presenten una carga acumulada de contaminantes tal que supere al menos uno de los criterios de concentración límite de contaminantes fijado para los biosólidos de clase EQ y PC. La carga anual de contaminantes APLR (Annual Pollutant Loading Rate) es la máxima carga anual de cada contaminante que puede ser aplicada al suelo, corresponde a biosólidos cuya tasa anual de aplicación contaminante excedan las concentraciones límite para los biosólidos EQ, pero cumplan con las concentraciones máximas permitidas en aplicación en suelos.

**Tabla 2-6:** Límites de sustancias contaminantes para aplicación de lodos en suelos [100].

Contaminante	Concentraciones máximas para biosólidos aplicados a terrenos / mg/kg	Concentraciones límite para biosólidos <sup>1</sup> EQ <sup>2</sup> y PC <sup>3</sup> / mg/kg	Cargas acumulativas para biosólidos CPLR <sup>4</sup> / kg/ha	Tasas anuales de aplicación de contaminante para lodos /mg/kg APLR <sup>5</sup> / kg/ha/año
Arsénico	75	41	41	2,0
Cadmio	85	39	39	1,9
Cromo <sup>6</sup>	3000	1200	3000	150
Cobre	4300	1500	1500	75
Plomo	840	300	300	15
Mercurio	57	17	17	0,85
Molibdeno <sup>7</sup>	75	NR	NR	NR
Níquel	420	420	420	21
Selenio <sup>2</sup>	100	36	100	5,0
Zinc	7500	2800	2800	140
Aplicado a:	Todos los biosólidos que son aplicados al terreno	Biosólidos en volumen y empacados	Biosólidos en volumen	Biosólidos empacados <sup>8</sup>

Fuente: EPA 625/R-95-001

NR: No reportado

<sup>1</sup> Base seca

<sup>2</sup> Biosólidos de calidad excepcional (Exceptional Quality)

<sup>3</sup> Biosólidos con concentración límite de contaminantes (Pollutant Concentration)

<sup>4</sup> Carga acumulativa de contaminante CPLR (Cumulative Pollutant Loading Rate)

<sup>5</sup> Carga anual de contaminantes APLR (Annual Pollutant Loading Rate)

<sup>6</sup> El cromo fue eliminado de la regulación y el selenio fue modificado en 1995

<sup>7</sup> El límite para el molibdeno fue eliminado desde la regulación de 1994

<sup>8</sup> Biosólido comercializado o transportado en bolsas u otro recipiente

En Colombia el Gobierno Nacional expidió el decreto 1287 del 10 de Julio de 2014 suscrito por el Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial por medio del cual se reglamenta el uso de los biosólidos procedentes de las plantas de tratamiento de aguas residuales [82]. En el decreto se establecen concentraciones máximas de metales pesados (Ver Tabla 2-7) y se hace una clasificación de acuerdo a la aplicación que se le pueda dar a los

biosólidos. Los biosólidos de la categoría A corresponden a biosólidos que pueden ser empleados en cementerios, separadores viales, campos de golf, lotes vacíos, jardines, antejardines, patios, plantas ornamentales, arbolización y agricultura. La categoría B incluye agricultura, plantaciones forestales, recuperación de suelos degradados, como insumo en elaboración de abonos, valorización energética entre otros.

Las características químicas de los biosólidos producidos en Colombia y su comparación con los límites establecidos para su uso en agricultura se pueden observar en la Tabla 2-7. En ella se aprecia que la concentración de los metales en los biosólidos de Colombia está por debajo de los límites establecidos por la EPA, por la Unión Europea y por Colombia para su uso en terrenos.

## 2.2. Técnicas de caracterización de biosólidos

En esta sección se describen las técnicas analíticas empleadas en el desarrollo del presente trabajo para la caracterización de los biosólidos y sus cenizas. Se toma como base las normas DIN para biocombustibles sólidos y para combustibles sólidos minerales.

### 2.2.1. Análisis próximo

El análisis próximo contiene pruebas para determinar el contenido de humedad, de cenizas y de material volátil. Estas pruebas se realizan en base a las normas DIN "Deutsches Institut für Normung". Para la humedad se usa la norma DIN CEN/TS 147743:2004. La determinación de cenizas en los biosólidos se realiza en base a dos normas, la norma DIN CEN/TS 14775:2004 la cual presenta un procedimiento para determinar el contenido de cenizas para biocombustibles sólidos y la norma DIN 51719 que reporta un procedimiento para determinar el contenido de cenizas para combustibles sólidos minerales. La cantidad de material volátil se determina de acuerdo a la norma DIN51720.

A partir del contenido de humedad, de cenizas y de material volátil es posible determinar por diferencia el carbono fijo (CF) o también llamado carbono "puro". Las Ec. 2-1 y 2-2 presentan la forma de calcular el carbono fijo en base libre de agua y en base libre de agua y de ceniza respectivamente [53].

$$CF_{wf} + F_{wf} + a_{wf} = 100 \quad (2-1)$$

$$CF_{waf} + F_{waf} = 100 \quad (2-2)$$

**Tabla 2-7:** Características químicas de biosólidos de diferentes procedencias, límites establecidos por la EPA y la Unión Europea para su aplicación en agricultura [32] y límites establecidos en Colombia para el uso de biosólidos en la agricultura [82] en base seca .

Contaminante / mg/kg	Biosólido	Biosólido	Biosólido	Norma	Límites	Límites Colombia
	Colombia <sup>1</sup>	EEUU	Unión Europea	EPA 40CFR-503 PC-EQ QUALITY <sup>2</sup>	Unión Europea 86/278/CEE	decreto 1287 del 2014 <sup>3</sup> Categoría A    Categoría B
Arsénico	0,47	4,9	Nd	41	No regulado	20                    40
Cadmio	2,78	25	4	39	20-40	8                      40
Cobre	180	616	380	1500	1000-1750	1000                1750
Cromo	849	178	145	No regulado	No regulado	1000                1500
Mercurio	0,85	2,3	2,7	17	16-25	10                    20
Níquel	65,4	71	44	420	300-400	80                    420
Plomo	84	204	97	300	750-1200	300                  400
Selenio	0,46	6	Nd	100	No regulado	36                    100
Zinc	966,3	1285	100	2800	2500-4000	2000                2800

Nd: No determinado

<sup>1</sup> Promedio ponderado de concentraciones en Colombia de las PTAR El Salitre (Bogotá), San Fernando (Medellín), Cañaveralejo (Cali), Río Frío (Bucaramanga), Américas y Comfenalco (Ibagué).

<sup>2</sup> Valores máximos permisibles para la aplicación de biosólidos de calidad excepcional (Exceptional Quality- EQ) y biosólidos con concentración límite de contaminantes (Pollutant Concentration - PC).

<sup>3</sup> Valores máximos permisibles para la aplicación de biosólidos en Colombia.

El carbono fijo es la parte que no es volátil y que se quema en estado sólido. Se encuentra en el residuo que queda en el crisol luego de determinado el material volátil. El carbono fijo no coincide con el carbono determinado mediante análisis elemental ya que parte de éste último es eliminado durante la volatilización. Se emplea el carbono fijo como una medida del material combustible que queda tras la volatilización de los compuestos ligeros. La relación entre el porcentaje de material volátil y el porcentaje de carbono fijo de la biomasa es un indicativo de la facilidad con la que se produce la ignición del material. Según lo expresan Garrués et al. [53] cuanto mayor es la relación antes mencionada más reactiva es la materia y menor tiempo de residencia necesita hasta su combustión completa.

### 2.2.2. Análisis elemental

Por medio de análisis elemental se determinan los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre del biosólido con 4,46 % de humedad. En la técnica empleada se emplea un auto-analizador elemental en el cual una muestra de cualquier naturaleza se oxida en atmósfera controlada, con lo que se consigue la conversión total y cuantitativa de los componentes en dióxido de carbono, agua, nitrógeno y óxidos de nitrógeno. Los gases anteriormente mencionados pasan a través de una celda de IR (infrarrojo) para determinar los contenidos de carbono y de hidrógeno y por una celda TC (de conductividad térmica) para determinar el contenido de nitrógeno. El oxígeno es calculado por balance.

### 2.2.3. Composición Química

En el análisis de la composición química de los biosólidos se determina el contenido de metales pesados y de nutrientes.

Los metales que deben ser contemplados en el análisis de los biosólidos, debido a las restricciones y riesgos que representan son: Plomo, cadmio, mercurio, cobre, zinc, níquel, hierro, arsénico, cromo, y selenio [81, 80]. De acuerdo a lo expuesto por Ratto et al. [106] los primeros siete elementos citados son los que con más frecuencia provocan problemas de toxicidad.

Existen varios métodos para determinar los compuestos presentes en los biosólidos. La absorción atómica es una técnica que permite cuantificar los elementos presentes en una muestra, se basa en la ley de Beer-Lambert la cual relaciona la absorción de luz con las propiedades del material atravesado. La muestra se desintegra hasta su forma atómica y se le hace pasar un rayo de luz. Dependiendo de su naturaleza los átomos absorben luz ultravioleta de determinada longitud de onda, la cantidad de luz absorbida es función de la concentración de átomos [71].

Otra técnica empleada para identificar los elementos presentes en una muestra sólida es la fluorescencia de rayos X, también conocida como XRF por sus siglas en inglés (*X Ray Fluorescence*). En esta técnica un haz de rayos X incide sobre la muestra, de manera que los átomos de cada elemento emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos [36]. Ésta técnica permite identificar todos los elementos de la tabla periódica excluyendo hidrógeno, calcio, litio, berilio, boro, nitrógeno, oxígeno y los elementos transuránicos.

La difracción de rayos X es una técnica empleada para identificar cualitativamente los compuestos cristalinos presentes en una muestra. Un frente de ondas de rayos X se hace incidir en la muestra, de manera que una parte del haz de rayos X es transmitida y otra parte reflejada. Los ángulos de reflexión dependen de las distancias interatómicas lo cual permite la identificación de compuestos [96].

#### 2.2.4. Poder calorífico

El poder calorífico es el principal parámetro a tener en cuenta cuando se desea realizar la caracterización energética de un material. Éste representa la cantidad de calor generado por la combustión completa de una unidad de masa de dicho combustible en condiciones normalizadas (presión o volumen constante) [53].

El poder calorífico se puede expresar como poder calorífico superior o como poder calorífico inferior. Se denomina poder calorífico superior (PCS) a la energía desprendida por la combustión que ha sido determinada mediante un calorímetro y donde el agua producida y vaporizada se encuentra en estado líquido en el momento de tomar las medidas. Con poder calorífico inferior (PCI) se hace referencia al resultante de restar del poder calorífico superior el calor latente de vaporización del agua formada en la combustión [111].

Además de determinar el poder calorífico experimentalmente, éste puede ser estimado empleando correlaciones empíricas. Algunas de éstas expresiones están basadas en la composición elemental (carbono, hidrógeno, oxígeno y azufre) y varias de ellas han sido refinamientos de la fórmula de Dulong [87]. Expresiones típicas que han sido punto de partida para estudios incluyen la fórmula de Dulong modificada, la expresión de Chang, de Boie y de Vondracek. La fórmula de Dulong fue propuesta basada en el carbón y la ecuación de Boie fue diseñada especialmente para materiales residuales con contenido alto de celulosa [87], sin embargo varios autores han empleado la fórmula de Boie para determinar el poder calorífico de biosólidos [139]. Tomando como antecedente que los biosólidos contienen una cantidad considerable de celulosa se concluye que se puede emplear la fórmula de Boie para estimar el poder calorífico de los biosólidos de la PTAR El Salitre además de determinarlo experimentalmente mediante bomba calorimétrica. Para determinar el poder calorífico experimentalmente usando una bomba calorimétrica se emplea la norma DIN 519000 la cual plantea una metodología para

determinar el poder calorífico para combustibles sólidos y líquidos.

## 2.3. Proceso de transformación: Pirólisis

### 2.3.1. Principios de pirólisis

La pirólisis es un tratamiento termoquímico en donde un material es calentado hasta 550 °C en ausencia de oxígeno. Por lo general para estudios de laboratorio se emplea atmósfera inerte pero a escala industrial no siempre es así. Durante la pirólisis ocurren una serie de reacciones mediante las cuales el material orgánico se descompone. Los productos de la pirólisis son sólidos, líquidos y gaseosos. Las fracciones y composición de los productos dependen de las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la pirólisis (temperatura, tasa de calentamiento y tiempo de residencia) y de la materia prima [53, 57].

Existen diversos materiales susceptibles de ser sometidos a pirólisis, sin embargo el proceso de pirólisis se lleva a cabo de manera diferente para cada uno de ellos. El grado de degradación depende de la composición de la materia prima, de la estructura molecular de los compuestos, del tipo y orientación de los enlaces y del grado de polimerización. Al aumentar el tamaño de las moléculas y la fuerza de los enlaces que unen a los diferentes átomos se hace más difícil romper la estructura, en este caso el material no se degrada fácilmente y la fracción de líquidos y gases producidos es menor que los producidos por un material fácilmente degradable.

El producto sólido o carbonizado contiene los metales pesados, el gas está compuesto en su mayoría de dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrógeno y metano. El líquido producido posee compuestos de alto peso molecular (alquitranes) y otros compuestos entre los que se encuentra agua, metanol, acetona y ácido acético.

### 2.3.2. Condiciones de pirólisis

Las condiciones de pirólisis que se deben tener en cuenta cuando se desea estudiar dicho proceso son: el tamaño de grano de la materia prima, el gas de arrastre a emplear y el flujo de éste, el tiempo de residencia, la temperatura final del proceso y la tasa de calentamiento [15, 35, 57]. Algunos experimentadores coinciden en que las variables más importantes son la tasa de calentamiento y el diámetro de partícula [47, 65].

La fracción de cada uno de los productos de la pirólisis depende de las variables antes mencionadas, las cuales serán descritas a continuación:

**Temperatura:** La temperatura es una de las variables que limita la degradación térmica, ya que diferentes compuestos tienen temperaturas de descomposición distintas. Ésta variable define el grado de rompimiento de cadenas y enlaces químicos en los compuestos. A mayor temperatura mayor será el craqueo y mayor será la fracción de gas producido. Además de la variación en los rendimientos alcanzados por las distintas fracciones de producto, la temperatura de pirólisis presenta una influencia significativa en cuanto a la composición de dichas fracciones [103].

**Velocidad de calentamiento y tiempo de residencia:** Las velocidades de calentamiento altas (mayores a 50 K/s) con evacuación rápida de la fase volátil minimizan el contacto entre la fase volátil y la fase sólida en la zona de reacción. De manera tal que el tiempo para que compuestos de la fase volátil se condensen es reducido, dando como resultado una mayor fracción de producto volátil comparado con el caso de bajas y moderadas tasas de calentamiento acompañado de evacuación lenta de la fase volátil, en donde la fracción mayor corresponde al producto sólido. Adicionalmente, cuando se tienen velocidades de calentamiento altas se favorece la ocurrencia de reacciones secundarias como consecuencia de los gradientes térmicos que se presentan al calentar la cama de material y la parte interna de las partículas [57].

**Altura del lecho de material:** La altura del lecho de material influye en el tiempo en que los productos de la degradación son liberados de la zona de reacción. A mayor altura del lecho, existe un mayor contacto entre la fase volátil (que contiene productos de la degradación) y la fase sólida, favoreciendo así las reacciones secundarias entre las fases mencionadas [57].

**Tamaño de grano:** El tamaño de grano tiene un efecto similar al de la altura del lecho de material, a mayor tamaño de grano, los productos de la descomposición primaria tardarán más en salir de la partícula de material favoreciendo las reacciones secundarias entre la fase volátil y la sólida [57, 103].

Cuando se desea realizar un estudio cinético de la pirólisis se debe tener especial cuidado con las condiciones del proceso, ya que de no ser seleccionadas correctamente se puede favorecer la ocurrencia de reacciones secundarias o una alta influencia de fenómenos de transporte de masa y de calor impidiendo analizar las reacciones de descomposición de manera independiente, que son las de interés para el caso de la determinación de una cinética de reacción.

Existen algunas variantes de la pirólisis en las que la degradación térmica se realiza a una temperatura mayor a 550 °C con el objetivo de analizar en un rango más amplio los diferentes fenómenos. La Tabla 2-8 muestra diferentes tipos de pirólisis y como influyen las variables en las fracciones de productos que se obtienen [22].



**Tabla 2-8:** Comparación entre los diferentes tipos de pirólisis y las variables asociadas [22].

Proceso de pirólisis	Temperatura / °C	Velocidad de calentamiento / °C/s	Tiempo de residencia	Producto mayoritario
Lenta	500	2	Gases 5 s Sólido horas	Carbonizado y condensables
Rápida	400-800	>2	Gases <2 s	Condensables <sup>1</sup>
Instantánea	>600	>200	Gases >0,5 s	Gases y alquitranes

<sup>1</sup> A temperatura moderada, aproximadamente 500°C

### 2.3.3. Equipo de procesamiento: Termobalanza

Cuando se desea determinar parámetros cinéticos de reacción es usual emplear un análisis termogravimétrico. La termogravimetría es una técnica basada en el seguimiento de la variación de la masa de un material al ser éste sometido a un calentamiento. La temperatura puede incrementarse de manera continua o puede tener intervalos a temperatura constante. En cualquier caso las mediciones cuantitativas de masa, temperatura y/o tiempo pueden realizarse en continuo, lo cual representa una ventaja en el momento de analizar los resultados experimentales.

El diagrama resultante de graficar la masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica [120].

El equipo empleado en análisis termogravimétricos es una termobalanza. Un diagrama de la termobalanza empleada se puede observar en la Figura 2-2. Ésta consta de una balanza analítica, un horno que permite calentar la muestra según un programa de temperatura determinado y un sistema de adquisición de datos en continuo. Comúnmente la experimentación a escala laboratorio se realiza en atmósfera inerte para impedir el desarrollo de reacciones secundarias. Como gas de arrastre es usual emplear nitrógeno pero también podría usarse helio o argón.

En la presente tesis se estudian las principales variables de la pirólisis y la cinética del proceso mediante una termobalanza construida por el grupo de investigación BIOT, la cual permite procesar como máximo 10 gramos de muestra.

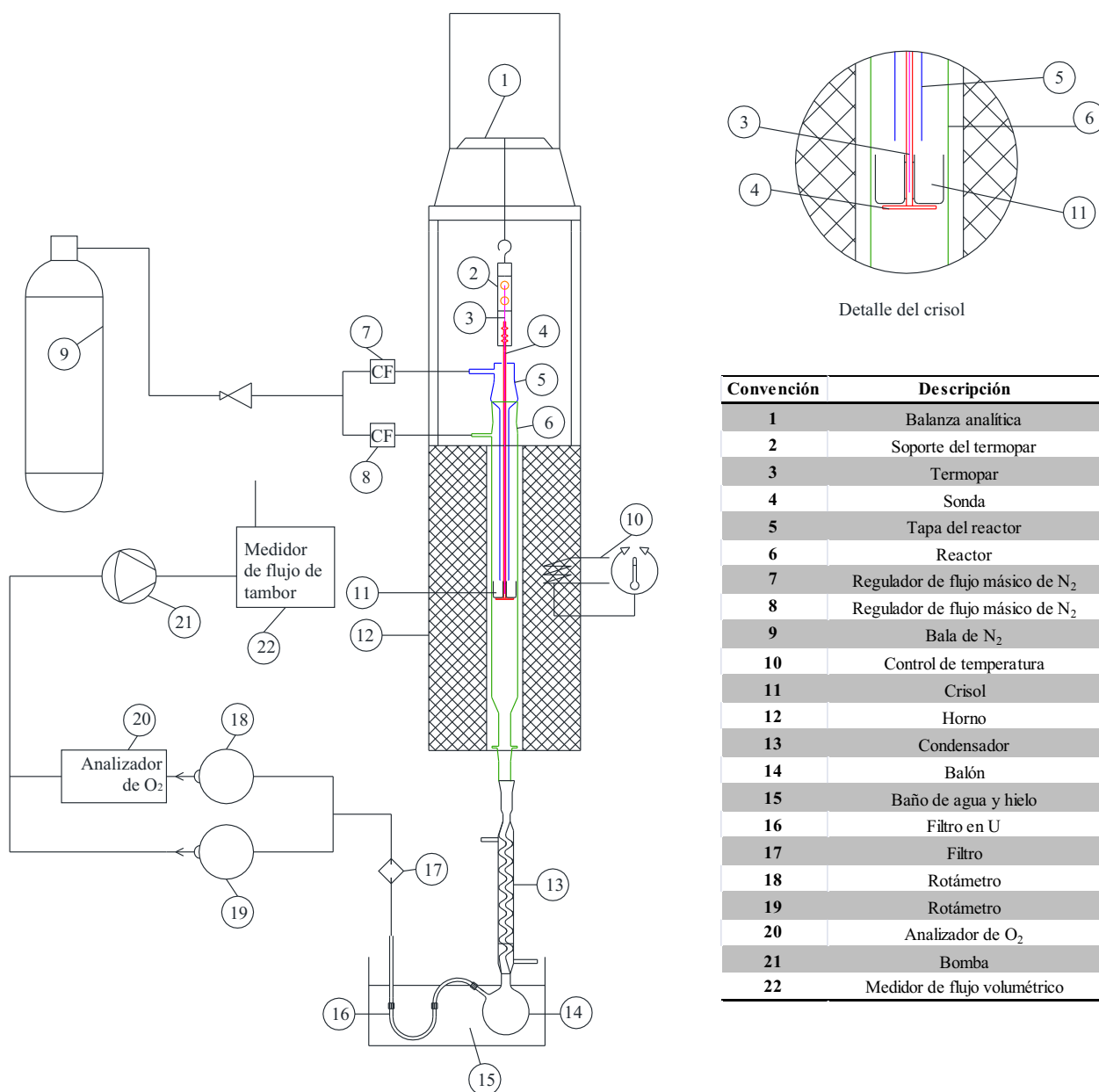


Figura 2-2: Esquema del sistema de termogravimetría (TGA)

## 2.4. Mecanismos de reacción de pirólisis

Un mecanismo de reacción hace referencia al conjunto de pasos o etapas mediante los cuales ocurre una reacción. En el mecanismo se describe de manera detallada como ocurren las interacciones entre los átomos y moléculas de los diferentes reactantes. Se define la ruptura y la formación de enlaces y de productos intermedios (sustancias que se forman y que no son productos al final de la reacción). El mecanismo debe ser consistente con la estequiometría de la reacción global y con la ecuación de velocidad experimental [57].

La descomposición térmica de materiales orgánicos como la biomasa se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas, haciendo difícil predecir el transcurso de la pirólisis con mecanismos de reacción como los mencionados. Diversos autores aseguran que los mecanismos exactos del proceso han estado en controversia y siguen estándolo aún en la actualidad [57]. Es común estudiar la pirólisis de biomasa mediante intervalos de temperatura en los cuales se tiene en cuenta el tipo de compuesto que se degrada. Se ha encontrado que la estructura de los compuestos afecta el grado de degradación térmica del material, sin embargo esta influencia es menor que la debida a los compuestos inorgánicos presentes en la biomasa. Debido a que la celulosa es uno de los principales componentes en la biomasa, su comportamiento durante la pirólisis se considera representativo. A continuación se mostrará un resumen de lo que posiblemente ocurre en ciertos intervalos de temperatura.

- Temperaturas menores a 250 °C:  
Entre 100 y 120 °C se da la deshidratación del material. A temperaturas mayores de 120 °C se produce principalmente monóxido de carbono, dióxido de carbono, agua y carbonizado. La celulosa contenida en la biomasa inicia su descomposición por debajo de los 250 °C, esta degradación conlleva a la formación de levoglucosano, compuesto que se ha identificado en la fracción líquida producida por pirólisis. Además de la descomposición de la celulosa también se presenta despolimerización de compuestos poliméricos.
- Temperaturas de 250 °C y 500 °C:  
En este intervalo se da la mayor parte de la degradación térmica. Aproximadamente a 250 °C inician las reacciones de desoxigenación y desulfurización. A 340 °C comienza la producción de compuestos alifáticos ligeros como el metano como consecuencia de la ruptura de enlaces. Sobre los 400 °C se da el rompimiento de enlaces carbono-oxígeno y carbono-nitrógeno. Entre 400 y 500 °C se da la descomposición de materiales bituminosos, de manera que se da la mayor generación de aceites y alquitranes.
- Temperaturas mayores a 500 °C:  
Hasta 600 °C continúa la descomposición de compuestos bituminosos. A aproximadamente 600 °C se producen hidrocarburos gaseosos de cadena corta e hidrocarburos

aromáticos. A temperaturas mayores a 600 °C se da la dimerización de las oleofinas y adicionalmente se generan compuestos aromáticos volátiles. En esta etapa continúa la producción de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, metano, etileno y etano [57].

En cuanto a los biosólidos su comportamiento durante la pirólisis es similar al de la biomasa [131], la mayor descomposición se presenta entre 250 y 500 °C y se producen los gases antes mencionados.

## 2.5. Modelos cinéticos de reacción de pirólisis

Debido a la complejidad que supone establecer mecanismos de reacción se han propuesto secuencias que describen la pirólisis mediante modelos de reacción. Gómez et al. [57] realizó una revisión bibliográfica alrededor de los diversos modelos que se han planteado para la pirólisis de biomasa y de celulosa. Éstos modelos pueden ser clasificados en cuatro tipos los cuales se citarán a continuación.

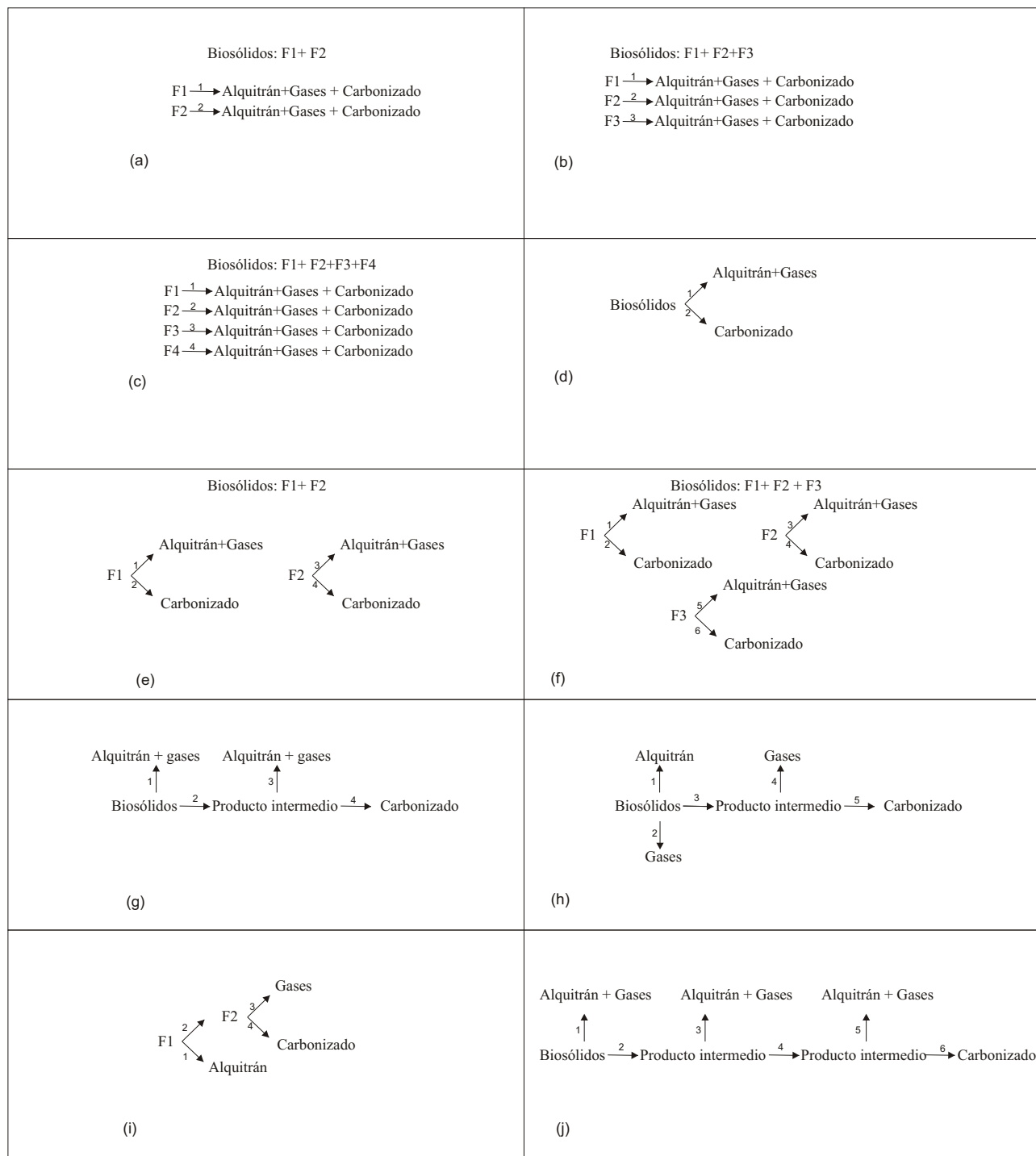
- Modelos de una reacción global sencilla  
Éste tipo de modelos ha sido bastante empleado para describir la degradación de la celulosa. Emplea una reacción de un sólo paso y una única energía de activación. Presentan la desventaja de que se requiere conocer la masa final de carbonizado y que no permiten describir la generación de productos en función de la temperatura.
- Modelos de reacciones múltiples  
Éstos modelos consideran reacciones paralelas y competitivas, el modelo más sencillo incluye dos reacciones una de ellas es la deshidratación y la otra la despolimerización de la celulosa. Sin embargo existen modificaciones a este modelo inicial en el cual se adicionan reacciones o se consideran reacciones en cadena. Inclusive han sido reportados modelos de reacciones múltiples con 7, 10 y hasta 12 reacciones [34, 78, 133]. Modelos de éste tipo considerados "elegantes" pueden resultar en algunas ocasiones como lo menciona White [140] de limitado uso práctico.
- Modelos centrados en la formación de productos  
En éstos modelos las reacciones son competitivas independientes, describen la formación de productos pero no se considera la composición química de la biomasa. Posee la ventaja de permitir la predicción de la generación de productos en función de la temperatura y la tasa de calentamiento.
- Modelos semiglobales de reacción  
En éste tipo de modelos el proceso de degradación se describe mediante tres reacciones

paralelas e independientes considerando la celulosa, hemicelulosa y lignina. Permiten predecir la formación de gas, carbonizado y líquido. Según lo reporta Lapuerta [75] se utiliza ampliamente este modelo debido a que su representación de la devolatilización de la biomasa en términos de tres reacciones simultáneas de primer orden es intuitivo.

Uno de los modelos que se ha planteado para la degradación de la biomasa y que ha recibido buena acogida y respaldo experimental debido a que representa de manera adecuada la pirólisis ha sido el modelo de tres reacciones paralelas e independientes [57]. Los modelos de una reacción global sencilla, de reacciones en paralelo o en competencia son débiles y menos flexibles comparados con modelos que incluyen la descripción de la degradación primaria del sólido y la degradación secundaria de los productos primarios de la pirólisis. Los modelos de reacción semiglobales que consideran la degradación secundaria son ampliamente usados y en especial el de Koufopoulos [98] que cubre la mayor parte de los aspectos de las reacciones de pirólisis incluyendo la dependencia de las propiedades físicas y de composición con la temperatura. Diversos autores han propuesto modelos de pirólisis de biosólidos. Un resumen de los modelos reportados en la literatura fue presentado por Mendoza [80]. La Figura **2-3** presenta los modelos propuestos para la pirólisis de biosólidos complementando lo expuesto por Mendoza [80].

El modelo de reacciones independientes (diagramas (a), (b) y (c) de la Figura **2-3**) para la pirólisis de biosólidos ha sido estudiado por varios autores [131, 80, 47, 117, 129]. El número de reacciones asociadas a este modelo depende de la composición de los biosólidos. Thipkhunthod et al. [129] encontraron que para ciertos biosólidos la pirólisis se describe correctamente mediante tres reacciones y para otro caso es necesario incluir cuatro reacciones, cada una de ellas asociada a la descomposición de un componente diferente. Los autores encontraron que las tres primeras reacciones eran comparables con la descomposición de los principales compuestos presentes en la biomasa (hemicelulosa, celulosa y lignina). Adicionalmente explican también la primera reacción como la descomposición del complejo proteico de las bacterias muertas. La cuarta reacción es explicada como la descomposición de lípidos (grasas, ceras y aceites)[129].

Font et al. [47] emplean un modelo de tres reacciones paralelas (diagrama (b) de la Figura **2-3**) similar al propuesto por Thipkhunthod [129]. Sin embargo, los autores plantean compuestos de partida diferentes. Para Font et al. [47] la primera reacción está relacionada con la descomposición de material biodegradable como la hemicelulosa, la segunda con bacterias muertas y la tercera con polímeros no biodegradables tal y como lo sugirió Conesa et al. [30]. Urban y Antal [131] proponen un esquema de dos reacciones independientes (diagrama (a) de la Figura **2-3**) y asocian las dos reacciones a bacterias muertas y material orgánico.



F: Representa cada una de las fracciones en las que los autores dividen los biosólidos

**Figura 2-3:** Modelos de reacción propuestos para la pirólisis de biosólidos.(a) Antal et al. [131];(b) Conesa et al. [30], Font et al. [47], Shie et al. [117], Thipkhunthod et al. [129]; (c) Thipkhunthod et al. [129]; (d) Karayildirim et al. [69], Conesa [30]; (e) Conesa et al. [30]; (f) Conesa et al. [30]; (g) Dümpelmann et al. [38]; (h) Casajus [21]; (i) Conesa et al.[30]; (j) Shao et al. [115]

Shao et al. [115] analiza mediante una sólo reacción global la descomposición de biosólidos de una planta que emplea lodos activados como tratamiento secundario en el proceso de depuración de aguas residuales y mediante dos reacciones la descomposición de lodos tratados con tricloruro férrico.

En la Figura **2-3** también son presentados esquemas de reacciones en competencia que ocurren simultáneamente partiendo de una, dos y tres fracciones (diagramas (d), (e) y (f) respectivamente). Se presenta además esquemas de mayor complejidad propuestos por otros autores.

En la literatura se encuentra que al aumentar el número de reacciones consideradas para simular la pirólisis se obtiene una mejor aproximación a los datos experimentales. Como los biosólidos son una mezcla compleja de diferentes compuestos es apropiado considerar más de dos reacciones. En el caso de la pirólisis de carbón mezclado con biomasa un modelo adecuado fue obtenido con ocho reacciones [132]. La pirólisis de biosólidos ha sido estudiada por varios experimentadores considerando dos, tres y cuatro reacciones. Scott et al. [113] emplean 8 reacciones paralelas para representar la descomposición de los biosólidos.

## 2.6. Cinética de reacción de pirólisis

Durante el transcurso de una reacción la composición de reactivos y productos evoluciona en el tiempo. La cinética de reacción hace referencia a una expresión matemática que relaciona la velocidad de la reacción con las variables que influyen en ella. Experimentalmente se ha demostrado que la velocidad de la reacción depende fuertemente de la temperatura y de la concentración de los reactivos.

La ley de velocidad también llamada expresión cinética es una ecuación algebraica que indica la relación entre la velocidad de reacción y la concentración. Para muchas reacciones, esta relación puede escribirse como el producto de una constante de velocidad de reacción  $k$  y una función de las concentraciones de las diversas especies que participan en la reacción. Existen varios modelos de leyes de velocidad de reacción los cuales serán expuestos a continuación:

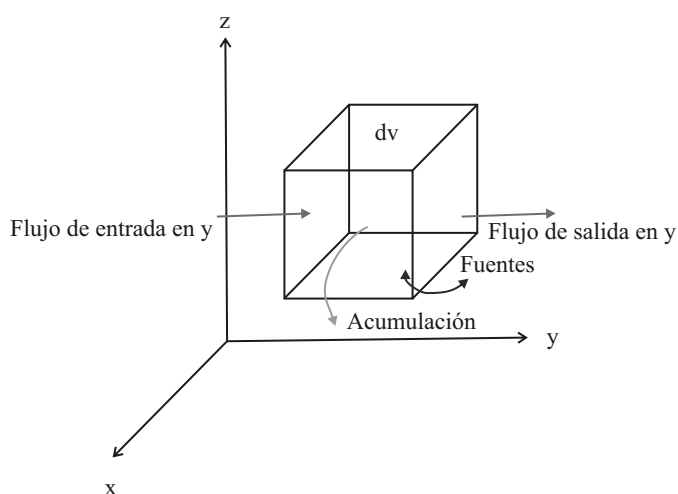
Ley de potencia: Aquí la ley de velocidad es el producto de las concentraciones de las especies reactivas individuales, cada una de ellas elevada a una potencia. Las potencias a las que están elevadas las concentraciones permiten definir el orden global de una reacción el cual está dado por la suma de los exponentes. Así existen reacciones de orden cero, de primer, segundo y tercer orden.

Ley de velocidad elemental: Corresponde a un tipo especial de ley de velocidad, en donde reacciones que involucran pasos y rutas múltiples, pueden ser expresadas mediante ley de potencia con exponentes que concuerdan con los coeficientes estequiométricos.

Leyes de velocidad no elementales: Un gran número de reacciones homogéneas y heterogéneas no siguen las leyes de velocidad elemental simples. Existen reacciones homogéneas (se realizan en una sola fase) cuyo orden global de reacción no es un número entero y algunas veces las reacciones tienen expresiones de velocidad complejas que no se pueden separar en porciones que dependen únicamente de la temperatura y de la concentración. Leyes de velocidad no elementales también están asociadas a reacciones catalizadas gas-sólido (heterogéneas) en las que el mecanismo de reacción está basado en sistemas en donde se presenta adsorción como en la cinética de Langmuir- Hinshelwood.

Cuando se considera la pirólisis de biosólidos lo usual es emplear la ley de potencia aproximando fracciones de materia prima como especies reactivas. Modelos cinéticos como el de Langmuir- Hinshelwood no son aplicables a la pirólisis porque en la pirólisis no se consideran mecanismos de reacción basados en la adsorción.

Gómez et al. [57] describen la velocidad de reacción iniciando con el balance de masa de un elemento de volumen  $dV$  del reactor. La Figura 2-4 presenta el elemento mencionado.



**Figura 2-4:** Balance para un elemento de volumen  $dV$ . [57]

El cambio con respecto al tiempo (acumulación) de la concentración se debe a la diferencia de los flujos de entrada y salida y a su generación o consumo (fuentes). Las fuentes corresponden usualmente a la energía de reacción (generada o suministrada) o a la masa de un reactante.



El balance de masa para un componente  $i$  se presenta en la Ec. 2-3, en donde  $c'_i$  representa la concentración del componente  $i$ ,  $\nabla \vec{\varphi}_i$  es la variación en la concentración debida a fenómenos de transporte (convección y difusión) y el término de generación o consumo de masa se representa mediante la velocidad de reacción ( $r_i$ ).

$$\frac{\partial c'_i}{\partial t} = -\nabla \vec{\varphi}_i + r_i \quad (2-3)$$

En los casos en los cuales se pueden despreciar los efectos debidos a los fenómenos de transporte y considerando que la reacción ocurre en todo el volumen disponible se obtiene una ecuación (Ec. 2-4) que expresa la velocidad de reacción en términos de la concentración a partir de la Ec. 2-3.

$$r_i = \frac{\partial c'_i}{\partial t} = \frac{1}{V} \left( \frac{dn'_i}{dt} \right) \quad (2-4)$$

La Ec. 2-5 presenta la velocidad equivalente de una reacción química. La velocidad equivalente se relaciona con la velocidad de formación o de consumo del componente ( $i$ ) que interviene en la reacción mediante el coeficiente estequiométrico  $\nu_i$

$$r = \frac{r_i}{\nu_i} \quad (2-5)$$

En el caso de que los coeficientes estequiométricos de la reacción sean iguales el valor de la velocidad de la reacción es independiente del componente seleccionado para efectuar el análisis. Sin embargo si los coeficientes estequiométricos para los diferentes reactivos y productos son diferentes, el valor de la velocidad de la reacción varía dependiendo del componente que se emplee para realizar el cálculo. Para suprimir la dependencia de la velocidad de reacción con los diferentes reactivos y productos se define una nueva variable,  $\xi$ , la cual se denomina variable de transformación y representa el cambio de una cantidad equivalente de la reacción global.  $\xi$  se puede expresar así:

$$\xi = \frac{dn'_i}{\nu_i} \quad (2-6)$$

Al sustituir el término asociado a  $r_i$  en la Ec. 2-5 por la expresión correspondiente a la Ec. 2-4, se obtiene:

$$r = \frac{1}{V} \left( \frac{dn'_i}{\nu_i dt} \right) = \frac{1}{V} \left( \frac{d\xi}{dt} \right) \quad (2-7)$$

La ecuación cinética permite relacionar la velocidad de reacción y las variables de operación. Cuando se trabaja con sistemas de termogravimetría se realiza el análisis por el método diferencial a través de la siguiente expresión:

$$r = r(T, c') = k(T)f(c') \quad (2-8)$$

El término  $k(T)$  depende de la temperatura y el término  $f(c')$  es dependiente de la concentración. Este tipo de análisis basado en la Ec. 2-8 se denomina análisis de cinética formal de reacción.  $k(T)$  y  $f(c')$  contienen parámetros cinéticos que se determinan a partir del análisis de los datos experimentales en reactores de laboratorio.

La dependencia de la concentración en la velocidad de reacción se puede expresar como un producto de potencia de acuerdo a la Ec. 2-9.

$$f(c') = \prod c_i^{n_i} \quad (2-9)$$

El término  $n_i$  denominado orden de reacción, representa la probabilidad de que dos moléculas se encuentren y reaccionen para formar el producto. Si se tiene más de un reactivo se define el orden global  $n$  como la suma de los órdenes parciales de reacción de cada componente  $i$ . Para reacciones homogéneas como la pirólisis, en la que interviene un solo reactante, la Ec. 2-9 tiene un único término. Gómez et al. [57] menciona que con los resultados experimentales asociados a la pirólisis de biomasa y especialmente de celulosa, se ha obtenido una buena representación de la información experimental por medio de una reacción simple con orden de reacción de uno ( $n=1$ ), además los mismos autores adicionan que el empleo de órdenes de reacciones diferentes a la unidad presenta dificultades en cuanto a la interpretación física y química.

El término  $k(T)$  asociado a la temperatura se trabaja con base en la función de Arrhenius 2-10. En donde  $k$  representa la constante de velocidad de la reacción.

$$k = k_o e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2-10)$$

Partiendo de las Ec. 2-5 y 2-8 se obtiene la siguiente expresión para la velocidad de reacción de un componente  $i$ :

$$r_i = \nu_i k_o e^{-\frac{E_A}{RT}} c_i^{n_i} \quad (2-11)$$

Debido a que los biosólidos poseen una composición compleja, además de estructura y peso molecular desconocido, no es posible hacer los cálculos asociados a la velocidad de reacción con respecto a la concentración de acuerdo a la Ec. 2-11. En los experimentos de termogravimetría se mide la variación de la masa con respecto al tiempo y a la temperatura, lo que permite realizar el cálculo de la velocidad de reacción basado en la masa  $W_i = m_i/m_o$ .

Para el análisis se supone que el coeficiente estequiométrico en base másica para todos los componentes es el mismo, de manera que la velocidad equivalente de reacción es igual a la velocidad de cada uno de los componentes. Si se desprecian los efectos debidos a fenómenos de transporte la Ec. 2-3 se puede expresar así:

$$r_i = \frac{dW_i}{dt} = k_o e^{-\frac{E_A}{RT}} W_i^{n_i} \quad (2-12)$$

Los términos  $k_o, E_A$  y  $n_i$  corresponden a los parámetros de la cinética formal. En el presente estudio se controla la tasa de calentamiento  $\kappa$ , la cual permanece constante y se define mediante la Ec. 2-13 en donde  $T$  representa la temperatura y  $t$  el tiempo.

$$\kappa = \frac{dT}{dt} \quad (2-13)$$

La tasa de calentamiento permite expresar la velocidad de reacción de la masa en términos de la temperatura, lo cual se puede observar en la Ec. 2-14

$$q_i = \frac{r_i}{\kappa} = \frac{dW_i}{dT} = \frac{k_o}{\kappa} e^{-\frac{E_A}{RT}} W_i^{n_i} \quad (2-14)$$

Las constantes cinéticas se determinan típicamente mediante experimentación a nivel de laboratorio en donde se pueden controlar fácilmente las condiciones para evitar la ocurrencia de gradientes de temperatura y de concentración asociados a los fenómenos de transferencia de masa y de calor. La experimentación para la determinación de los parámetros cinéticos incluye técnicas dinámicas como la termogravimetría la cual como lo mencionan varios autores [10, 61, 136, 140] al ser empleada considerando una única tasa de calentamiento origina grandes disparidades en los valores cinéticos obtenidos; por lo que es aconsejable utilizar varios parámetros cinéticos obtenidos mediante la realización de experimentos con múltiples tasas de calentamiento.

Para determinar los parámetros cinéticos se emplean los resultados obtenidos considerando el manejo de datos experimentales expuesto en la Sección 4.5 y un método diferencial con base en la Ec. 2-12 en donde se emplea un orden de reacción de uno. La Ec. 2-15 representa lo anteriormente citado.

$$\left( \frac{dW_{m,waf}}{dt} \right) = k_o e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2-15)$$

Linealizando la ecuación anterior, se tiene:

$$\ln \left( \frac{dW_{m,waf}}{dt} \right) = \ln k_o - \frac{E_A}{RT} \quad (2-16)$$

Con los datos experimentales para  $W_{m,waf}$  y  $\frac{dW_{m,waf}}{dt}$  se realiza una gráfica del primer término de la Ec. 2-16 en función de  $\frac{1}{T}$ . La línea recta que se obtiene tiene como pendiente  $\frac{-E_A}{R}$  y  $\ln k_o$  como punto de corte con el eje de las ordenadas.

Según lo expresa White et al. [140] para las reacciones homogéneas, el significado físico de los parámetros de Arrhenius ( $E_A$  y  $k_o$ ) puede ser interpretado en términos de la teoría de la colisión molecular. La energía de activación ( $E_A$ ) es la energía que debe ser superada antes de que las moléculas puedan acercarse lo suficiente como para reaccionar y formar productos. El factor de frecuencia ( $k_o$ ) o también llamado factor preexponencial proporciona una medida de la frecuencia con la que se producen colisiones entre las moléculas.

El empleo de la ecuación de Arrhenius en sistemas reactivos heterogéneos ha recibido muchas críticas debido a que inicialmente la expresión fue planteada para sistemas homogéneos en donde las reacciones se llevan a cabo en fase gaseosa. Garn [52] menciona que las diferencias observadas en las energías de activación calculadas para la descomposición en fase sólida no cumplen la distribución simétrica de la energía presentada en sistemas gaseosos. Sin embargo, como lo menciona White [140] la ecuación de Arrhenius ha sido empleada para determinar la cinética de sistemas heterogéneos durante más de 80 años recibiendo aceptación por la comunidad de análisis térmico. La ecuación de Arrhenius sigue siendo la única expresión cinética que puede incluir satisfactoriamente la dependencia de la velocidad con la temperatura incluso en los procesos menos convencionales, lo cual fue reconocido por Agrawal [6]. Entre los fenómenos no convencionales que son representados por la ley de velocidad de Arrhenius, White [140] menciona: La frecuencia de los latidos del corazón de una tortuga de agua dulce (18-34 °C), la velocidad de arrastre de un milpies (6-30 °C) y el ritmo de las ondas cerebrales alfa en humanos entre otros. El objetivo de revisar estos procesos es poner de manifiesto que sistemas de reacción complejos pueden ser representados por la ley de Arrhenius.

Según lo menciona White [140], teóricamente la velocidad de reacción es una propiedad intensiva que sólo depende de la temperatura y del grado de conversión de la reacción. Cambios en las condiciones del proceso como tasa de calentamiento, tiempo de residencia, tamaño de partícula, cantidad de muestra, atmósfera y presión no deberían afectarlo. Sin embargo en la experimentación se evidencia la influencia de los parámetros citados en la velocidad de la reacción.

Algunos investigadores han reportado variación de los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius con el modelo cinético empleado para un mismo sistema de descomposición, lo cual ha suscitado investigaciones alrededor de nuevas formas de determinar los parámetros de la ecuación de Arrhenius [17, 77]. Existe un método llamado modelo libre basado en la suposición de que el grado de conversión para una reacción es constante y por lo tanto la velocidad de reacción depende únicamente de la temperatura de reacción. Métodos de es-

te estilo llamados isoconversionales no requieren conocimientos previos sobre el mecanismo de reacción para la degradación térmica de la biomasa y el error sistemático resultante del análisis cinético durante la estimación de los parámetros de Arrhenius se elimina [18]. Algunos métodos isoconversionales incluyen el tratamiento de datos termogravimétricos mediante derivadas o integrales. Los datos de Budruga et al. [19] demuestran que para la deshidratación del oxalato de calcio los valores de la energía de activación obtenida por métodos integrales se desvían un 21 % más que valores determinados por métodos diferenciales isoconversionales. White [140] menciona que el método diferencial isoconversional de Friedman es el más fiable y preciso. Otro procedimiento para evaluar  $k_o$  fue propuesto por Vyazovkin y Lesnikovich [137] en el que una relación lineal (Ec. 2-17) existente entre los parámetros de Arrhenius se utiliza para extraer el factor de frecuencia para un valor dado isoconversional de ( $E_A$ ).

$$\ln k_o = a'E_A + b \quad (2-17)$$

Chornet y Roy [28] mencionan que un efecto de compensación cinético (*KCE*) existe en la pirólisis de varios tipos de biomasa, de tal manera que existe una correlación lineal definida entre las variables  $\ln k_o$  y  $E_A$ . White [140] menciona que cualquier alteración en las condiciones experimentales que impulsa a la energía de activación ( $E_A$ ) a cambiar le pedirá una respuesta de compensación complementaria en  $k_o$ . Aquellas reacciones que demuestran un comportamiento lineal entre  $\ln k_o$  y  $E_A$  son conocidas como un set de compensación. Galwey y Brown [50] afirman que las reacciones que forman parte del set de compensación exhiben propiedades únicas. Estos autores añaden que el set de compensación incluye características químicas compartidas y una temperatura isocinética ( $T_{iso}$ ) en la que todas las reacciones avanzan a la misma velocidad ( $k_{iso}$ ). La Ec. 2-18 presenta la relación lineal entre  $\ln k_o$  y  $E_A$ . Agrawal [5] menciona que la temperatura isocinética se ha sugerido para representar la temperatura a la que las constantes de velocidad de todas las reacciones tienen el mismo valor.

$$\ln k_o = \ln k_{iso} + \frac{E_A}{RT_{iso}} \quad (2-18)$$

Como lo mencionan Flynn [46] y White et al. [140] el *KCE* es originado por la inevitable dispersión de los valores de  $E_A$  y  $\ln k_o$  que se produce con técnicas termoanalíticas en las que los datos son recolectados en un intervalo estrecho de tasas de calentamiento y temperatura. Koga y Tanaka [74] revelan que inexactitudes, errores experimentales y computacionales son fuente importante del *KCE*. Narayan et al. [86] asegura que los valores de  $E_A$  disminuyen monótonamente al aumentar la inercia térmica de manera que la relación  $E_A/\ln k_o$  permanece casi invariante. Adicional a lo anterior otra causa del efecto de compensación es la medición inexacta de la temperatura y/o la presencia de gradientes de temperatura

dentro de la muestra como lo expone Agrawal [6]. Por otra parte Garn [51] hace referencia al *KCE* como un efecto matemáticamente inevitable debido a la relación recíproca entre  $k_o$  y  $\exp(-E_A/RT)$  en la expresión de Arrhenius.

Agrawal [5] menciona que la existencia de una relación lineal entre  $\ln k_o$  y  $E_A$ , no implica la existencia de un cierto efecto de compensación y sugiere la confirmación de los efectos potenciales de compensación mediante gráficas de  $\ln k_o$  en función del inverso de la temperatura. Este mismo autor adiciona que sistemas de reacción cuyas gráficas ( $\ln k_o$  en función del inverso de la temperatura) no incluyan un único punto de concurrencia están desprovistos de un *KCE*. Un conjunto de compensación que se comporta de forma lineal en una gráfica de  $\ln k_o$  en función de  $E_A$  pero no muestra un único punto isocinético en el gráfico de  $\ln k_o$  en función del inverso de la temperatura posee un pseudo *KCE*.

## 3 Caracterización de la materia prima

Conocer las características fisicoquímicas y térmicas del biosólido es fundamental para aprovecharlo. Debido a que la composición de esta materia prima varía dependiendo del efluente del cual provienen y de las etapas de procesamiento a las cuales son sometidos, fue necesario caracterizar los biosólidos utilizados en este trabajo.

El biosólido de la PTAR El Salitre contiene aproximadamente 70 % de humedad (67,7 % en estudio previo [80] y 70 % en promedio según reportes de la PTAR El Salitre [7]). El biosólido recolectado en la PTAR El Salitre y utilizado en el presente trabajo contenía una humedad de aproximadamente 65,6 % (humedad determinada en 3 horas según norma DIN 14774-3), por lo que fue sometido a un proceso de secado para facilitar su manipulación y la ejecución de análisis posteriores. El secado de 7 kg de biosólidos se realizó a 105 °C durante 3 horas en un horno rotatorio construido por el grupo de investigación BIOT el cual trabaja entre 1 y 3 revoluciones por minuto. El biosólido obtenido con un 4,46 % de humedad fue empleado para realizar los análisis correspondientes a la caracterización.

### 3.1. Caracterización como combustible

La caracterización de propiedades combustibles incluye el análisis próximo, el análisis elemental y poder calorífico. En la Tabla **3-1** se pueden observar los resultados obtenidos de esta caracterización.

#### 3.1.1. Análisis próximo

El análisis próximo comprende la determinación del contenido de humedad, contenido de cenizas y contenido de materia volátil. En la Tabla **3-1** se puede observar el contenido de humedad, de cenizas y de material volátil de los biosólidos estudiados.

**Tabla 3-1:** Resultados caracterización como combustible de los biosólidos de la PTAR El Salitre y su comparación con biosólidos generados en España [110], Tailandia [129], madera de haya [57] y carbón [24]

	Análisis elemental /%					Análisis próximo /%			Poder calorífico experimental / MJ/kg		Poder calorífico calculado / MJ/kg		
	$C_{waf}$	$H_{waf}$	$N_{waf}$	$O_{waf}$ <sup>1</sup>	$S_{waf}$	w	$F_{wf}$	$a_{wf}$	$H_{o,wf}$ <sup>2</sup>	$H_{u,wf}$ <sup>2</sup>	$H_{o,wf}$ <sup>7</sup>	$H_{o,wf}$ <sup>8</sup>	$H_{o,wf}$ <sup>9</sup>
Biosólido de Colombia <sup>3</sup>	63,64	7,74	7,10	17,54	3,99	4,46	49,6	48,44 <sup>4</sup>	16,23	15,35	15,52	14,70	12,56
Biosólido de España <sup>5</sup>	55,27	7,78	9,75	25,84	1,36	6,8	59,2	32,4	NR	16,46	17,73	16,63	15,25
Biosólido de Tailandia <sup>6</sup>	48,4	7,4	7,4	35,5	1,2	7,5	52,4	43,4	12,2	NR	12,56	10,77	11,91
Madera de haya	48,9	0,5	< 1	45,4	NR	5,53	89,9	0,39	18,3	17,1	NC	NC	NC
Carbón bituminoso	90,52	4,74	1,78	2,36	0,6	NR	16,99	5,47	34,74	NR	34,92	41,77	33,89

<sup>1</sup> Oxígeno estimado por diferencia

<sup>2</sup> Valor experimental

<sup>3</sup> Biosólidos de la PTAR El Salitre

<sup>4</sup> Porcentaje ceniza a 815 °C con norma DIN 51719, empleado para determinar los valores en base libre de ceniza

<sup>5</sup> Biosólido de España, digerido anaeróbicamente proveniente de agua residual municipal

<sup>6</sup> Biosólido de Tailandia. Los autores no hacen la aclaración de la procedencia de los biosólidos (municipales u hospitalarios, digeridos o sin digestión)

<sup>7</sup> Calculado considerando la correlación de Boie [13]

<sup>8</sup> Calculado considerando la correlación de Rashid et al. [70]

<sup>9</sup> Calculado considerando la correlación de Thipkhunthod et al.[127]

NR: No reportado , NC: No calculado



**Humedad:**

Para la determinación del contenido de humedad se usa la norma DIN CEN/TS 147743:2004. El procedimiento consiste en someter muestras de 1 g de materia prima con un tamaño de grano menor a 1 mm, a una temperatura de  $105 \pm 2$  °C hasta obtener un valor estable de la masa de materia prima. El calentamiento se realiza en un horno Thermolyne 1300. Siguiendo la metodología antes mencionada se llega a que la humedad del biosólido previamente secado es de 4,46 %.

**Material volátil:**

Para la determinación del porcentaje de material volátil se empleó la norma DIN 51720. Un gramo de biosólido con diámetro de partícula menor a 1 mm y humedad de 4,46 % se calentó a temperatura constante de 900 °C durante 7 minutos en un horno Thermolyne 1400. El contenido de material volátil en base libre de agua que se obtuvo fue 49,6 %.

**Cenizas:**

De acuerdo a estudios previos con biosólidos se ha detectado que su alto contenido de cenizas (alrededor de 50 %) tiene efectos importantes sobre los resultados termogravimétricos. Variaciones en 0,01 unidades influyen en los resultados termogravimétricos. En algunos documentos se reportan valores negativos para la pérdida de masa en función de la temperatura [80]. Se determina el contenido de cenizas en los biosólidos considerando dos normas DIN y se hace un estudio adicional del contenido de cenizas a diferentes temperaturas.

- Determinación con base en normas DIN

La determinación del contenido de ceniza en base a la norma DIN CEN/TS 14775:2004 se realiza con 1 g de biosólido de 4,46 % de humedad. El biosólido se calienta hasta 250 °C en 50 minutos y se mantiene a esta temperatura durante una hora y posteriormente se lleva hasta 550 °C y se mantiene esta temperatura por 2 horas. El porcentaje de ceniza obtenido en base seca es de 52,11 %.

Basados en la norma DIN 51719 se calienta 1 g de biosólido con 4,46 % de humedad hasta 500 °C en 1 hora y posteriormente se calienta hasta 815 °C y se mantiene la temperatura constante durante una hora. Basados en esta norma se obtiene un porcentaje de ceniza en base seca de 48,44 %.

- Determinación a diferentes temperaturas

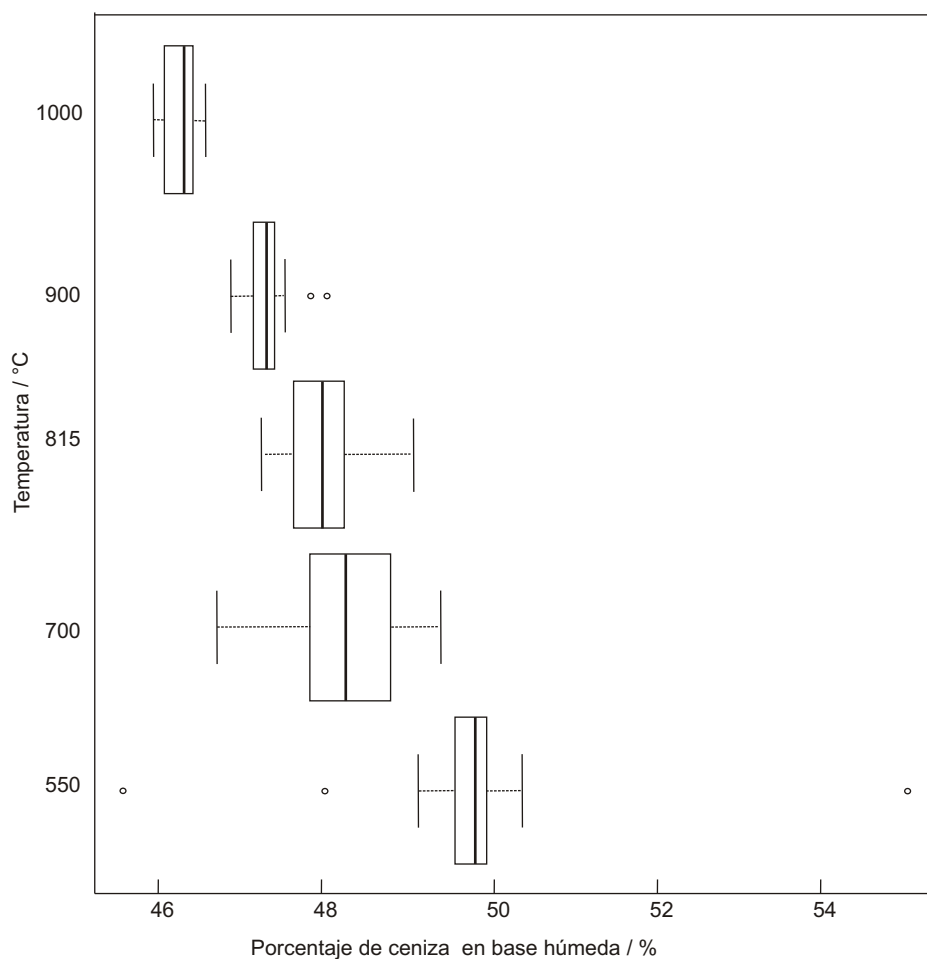
A partir de los biosólidos con contenido de humedad de 4,46 % se obtuvieron cenizas a diferentes temperaturas. El procedimiento seguido está basado en la norma DIN CEN/TS 14775:2004, la única diferencia es que se varía la temperatura final de obtención de cenizas. Un gramo de biosólido seco con diámetro de partícula menor a 1 mm fue calentado en un crisol de porcelana desde temperatura ambiente (15 - 18 °C) hasta 250 °C, se mantuvo a temperatura constante durante 1 hora y seguidamente se calentó a una tasa de calentamiento promedio de 4 °C/min hasta llegar una temperatura de 550 °C y se mantuvo a esta temperatura por 2 horas. El mismo perfil de temperatura se empleó para temperaturas finales de 700, 815, 900 y 1000 °C. Para cada temperatura final se emplearon 24 réplicas. Todas las cenizas fueron obtenidas en presencia de aire a una presión de 100 kPa en un horno eléctrico marca LINDERG.

Los resultados obtenidos fueron tratados estadísticamente, La Figura **3-1** presenta un diagrama de cajas en el que se pueden observar los datos atípicos los cuales fueron eliminados, se observa que la distribución de datos no es simétrica y que las mayores desviaciones entre datos fueron obtenidas a 700 y 815 °C.

Adicionalmente se realizó un análisis de varianza (ANOVA) cuyos resultados se pueden observar en la Tabla **3-2**. Cada grupo hace referencia al tratamiento para obtener cenizas a una temperatura final particular. Debido a que el F valor es mayor al F crítico se puede concluir que existe diferencia estadísticamente significativa entre los tratamientos (determinación de cenizas a cierta temperatura). La Tabla **3-3** presenta el porcentaje de cenizas promedio en base seca para cada temperatura considerada.

**Tabla 3-2:** Análisis de varianza

Fuente de variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Cuadrados medios	F valor	P valor	F crítico
Entre grupos	4	129,36	32,34	41,96	<2e-16	2,473
Dentro de grupos	88	67,83	0,77			



**Figura 3-1:** Diagrama de cajas de las cenizas obtenidas a diferentes temperaturas en base húmeda

**Tabla 3-3:** Porcentaje de cenizas en biosólidos a diferentes temperaturas

Temperatura / °C	550	700	815	900	1000
cenizas ( $a_{wf}$ ) / %	52,11	51,01	50,28	49,45	48,39

wf: base libre de agua

Al incrementar la temperatura a la cual fueron obtenidas las cenizas el porcentaje de éstas en los biosólidos disminuye. Esto indica que bajo las condiciones experimentales, a temperaturas mayores de 550 °C la materia prima sigue reaccionando y a medida que se incrementa la temperatura aumenta la liberación de algunos compuestos y elementos los cuales serán citados en la Sección 3.2. Con otras materias primas el porcentaje de

cenizas a diferentes temperaturas no varía de manera tan significativa como en el caso de los biosólidos. Para el caso del contenido de cenizas del cuesco y de la fibra de palma de aceite determinado a 550 °C y a 815 °C Gómez et al. [57] reportan una variación del orden de 0,5 %. En el intervalo de temperatura antes mencionado (550 y 815 °C) la variación del contenido de cenizas en los biosólidos es de aproximadamente 3,5 %.

### 3.1.2. Análisis elemental

El contenido de carbono, hidrógeno y nitrógeno es determinado mediante análisis elemental en el Laboratorio de Energía de la Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín en un analizador elemental CE-440 Marca Exeter Analytical. El azufre se determina mediante análisis elemental en el laboratorio de suelos del Instituto Geográfico Agustín Codazzi en equipo TRUMA CNS, marca LECO. El oxígeno se calcula por diferencia. En la Tabla 3-1 se pueden observar los contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre en base libre de agua y de ceniza (considerando el porcentaje de ceniza determinado 815 °C de acuerdo a norma DIN 51719).

### 3.1.3. Poder calorífico

El poder calorífico se determina con base en la norma DIN51900. Siguiendo la metodología planteada por la norma se usa una bomba calorimétrica en la que a volumen constante y bajo atmósfera de oxígeno se realiza la combustión del biosólido en condiciones adiabáticas. Para determinar el poder calorífico superior experimentalmente se tiene en cuenta la masa de biosólido que hizo combustión, el aumento de temperatura del sistema debido al calor producido y la capacidad calorífica del calorímetro. El poder calorífico inferior es calculado a partir del poder calorífico superior, del análisis elemental y del contenido de agua. El poder calorífico superior de los biosólidos determinado experimentalmente es de 16,23 MJ/kg y el poder calorífico inferior es 15,35 MJ/kg, ambos valores en base seca.

Las ecuaciones basadas en la norma DIN51900 empleadas para calcular el poder calorífico se presentan en la Ec. 3-1 y 3-3. en donde  $C$  representa la capacidad calorífica del calorímetro,  $\Delta T$  es el aumento de temperatura en grados Kelvin,  $m$  la masa de biosólidos que hace combustión y  $Q_z$  calor de combustión del alambre.

$$H_{o,an}/(MJ/kg) = \frac{C\Delta T - Q_z}{m} \quad (3-1)$$

$$H_{o,wf}/(MJ/kg) = H_{o,an} \frac{100}{100 - w} \quad (3-2)$$

$$H_{u,an}/(MJ/kg) = H_{o,an} - (23w + 206h_{an}) \quad (3-3)$$

$$H_{u,wf}/(MJ/kg) = H_{u,an} \frac{100}{100 - w} \quad (3-4)$$

El poder calorífico también fue calculado considerando correlaciones. Se empleó la correlación de Boie Ec.3-5 la cual fue propuesta para combustibles sólidos [13].

$$H_{o,wf}/(MJ/kg) = 34,83c_{wf} + 115,84h_{wf} + 10,47s_{wf} + 6,28n_{wf} - 10,80o_{wf} \quad (3-5)$$

Adicionalmente, el poder calorífico fue calculado teniendo en cuenta correlaciones aplicadas a biosólidos. La correlación de Rashid et al. [70] Ec.3-6 ha sido validada y empleada por otros autores para calcular el poder calorífico de biosólidos. También se emplea la correlación presentada en la Ec. 3-7 la cual fue propuesta inicialmente para biomasa pero en un estudio realizado por Thipkhunthod et al. [127] los autores encuentran que ésta ecuación representa bien el poder calorífico de los biosólidos y que tiene un coeficiente de correlación mayor o/y una desviación estándar menor a las de las otras correlaciones estudiadas al ser aplicadas a los biosólidos.

$$H_{o,wf}/(BTU/lb) = 241,89c_{wf} + 264,26h_{wf} + 236,2s_{wf} + 20,99a_{wf} - 4174,68 \quad (3-6)$$

$$H_{o,wf}/(KJ/kg) = 430,2c_{wf} - 186,7h_{wf} - 127,4n_{wf} + 178,6s_{wf} + 184,2o_{wf} - 2379,9 \quad (3-7)$$

La menor diferencia entre el poder calorífico experimental y el calculado para los biosólidos de la PTAR El Salitre se obtiene mediante la ecuación de Boie 3-5 a pesar de que esta no fue establecida inicialmente para biosólidos. El poder calorífico de los biosólidos de Tailandia se representa mejor por la Ec. 3-7 (diferencia del 2,3 %), sin embargo esta ecuación aplicada a los biosólidos de la PTAR El Salitre está asociada a una diferencia del 22,6 %. Esto se debe a diferencias en composición, como se puede observar en la Tabla **3-1**, los biosólidos de Tailandia poseen menos carbono y más oxígeno que los biosólidos de la PTAR El Salitre .

#### **3.1.4. Comparación de biosólidos con otras materias primas**

En la Tabla **3-1** se presentan los resultados de la caracterización de los biosólidos de la PTAR El Salitre junto con los resultados reportados en la literatura del análisis elemental, próximo y de poder calorífico de biosólidos de diferente procedencia, de una biomasa convencional (madera de haya) y de carbón bituminoso del Cerrejón. Las diferencias entre las materias primas se deben a la naturaleza misma de cada material. Del análisis elemental cabe notar que el contenido de azufre en los biosólidos está por encima del contenido de azufre en el

carbón. El contenido de azufre en base seca y libre de ceniza de otros biosólidos municipales y digeridos es: 1,45 % [21], 0,81 % [30]; lo que indica que el contenido de azufre de los biosólidos de la PTAR El Salitre está muy por encima del contenido de azufre típico. De acuerdo a los valores presentados en la tabla se puede decir que al someter los biosólidos a un tratamiento termoquímico como la combustión, pirólisis o gasificación se esperaran mayores emisiones de óxidos de azufre y ácido sulfúrico que las que se presentarían en el caso de emplear carbón como materia prima.

De acuerdo a lo que se puede observar en la Tabla **3-1** el contenido de oxígeno de los biosólidos de la PTAR El Salitre está por debajo del de la madera. Garrués et al. [53] presenta contenidos de oxígeno en base libre de agua y de ceniza entre 38 % y 50 % para diferentes tipos de biomasa (paja de trigo, paja de arroz, cáscara de almendra entre otros) y menciona que el contenido de oxígeno está relacionado con la presencia de carbohidratos en el material. Lo anterior indica que los biosólidos poseen menos compuestos oxigenados que muchos tipos biomasa.

Respecto al contenido de cenizas en los biosólidos, es notablemente mayor que el de las otras dos materias primas (madera de haya y carbón) esto se debe a que el biosólido contiene una mayor proporción de sustancias inorgánicas no combustibles las cuales provienen del agua residual. Por el contrario los residuos agroindustriales poseen una proporción mayor de compuestos combustibles que reaccionan en presencia de oxígeno.

El alto contenido de cenizas de los biosólidos estudiados en comparación al contenido de cenizas en otros biosólidos ( 29,96 % y 28,71 % de ceniza en base libre de agua para el caso de biosólidos sin digestión de Singapur [125] y de Inglaterra [113]) se debe posiblemente a que en la PTAR El Salitre se realiza la digestión anaerobia de los biosólidos, con lo que microorganismos descomponen material biodegradable haciendo que la proporción de cenizas en los biosólidos digeridos sea más significativa que en los biosólidos sin digestión. Rashid et al. [70] mencionan que un mayor contenido de cenizas en los biosólidos se debe a un proceso de digestión o a un tratamiento térmico.

El carbón es el material que tiene el menor porcentaje de material volátil, aproximadamente 17 %, seguido por el biosólido de la PTAR El Salitre con aproximadamente 50 % y finalmente la madera de haya que posee un contenido de materia volátil en base seca de aproximadamente 90 % (ver Tabla **3-1**). Los valores del contenido de materia volátil para los biosólidos municipales digeridos están alrededor de 50,1 % en base seca [21]. El contenido de materia volátil de los biosólidos de la PTAR El Salitre esta cerca de los valores reportados en la literatura para biosólidos de origen similar (municipales y digeridos).

El poder calorífico de los biosólidos secados en el horno rotatorio es menor al de las otras dos

materias primas (ver Tabla **3-1**), sin embargo esta diferencia es menor cuando se compara el poder calorífico de los biosólidos y el poder calorífico de la madera de haya (la diferencia es de 11 % aproximadamente). Cuando se considera la humedad inicial en los biosólidos (70 %) el poder calorífico de éstos en base húmeda y con cenizas es de 4,87 % MJ/kg. Este valor es bajo comparado con el poder calorífico en base húmeda de algunas biomásas (17,29 % y 19,7 para la madera de haya y para el cuesco de palma respectivamente [57]), a partir de lo anterior se puede decir que debido al alto contenido de humedad de los biosólidos y a su poder calorífico el uso de este material como combustible presenta mayores limitaciones que la biomasa.

## 3.2. Composición química de biosólidos y cenizas

Los biosólidos fueron analizados mediante tres técnicas diferentes, espectroscopia de absorción atómica, fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X. Las cenizas obtenidas a diferentes temperaturas a partir de biosólidos (Ver Sección 3.1.1) se caracterizaron mediante las dos últimas técnicas mencionadas (fluorescencia de rayos X y difracción de rayos X).

### 3.2.1. Análisis de biosólidos mediante espectroscopia de absorción atómica

Teniendo en cuenta que la composición de los biosólidos varía dependiendo de su origen, fue necesario determinar el contenido de los metales pesados y nutrientes agrícolas considerados importantes cuando se realiza un estudio con biosólidos. La cuantificación de los elementos de interés fue realizada mediante espectroscopia de absorción atómica. La Tabla **3-4** presenta el porcentaje másico en base libre de agua de los elementos cuantificados por la técnica antes mencionada.

**Tabla 3-4:** Resultados del análisis de los biosólidos de la PTAR El Salitre mediante Espectroscopia de absorción atómica

Elemento	Fe	Si	Ca	Na	S	Al	P	K	Zn
/ % wf <sup>1</sup>	16,01	10,15	6,07	3,35	3,04	2,91	1,99	0,52	0,39
Elemento	Mg	Mn	Cu	Cr	Ni	As	Hg	Cd	Pb
/ % wf <sup>1</sup>	0,31	0,0680	0,0628	0,0209	0,0023	0,000031	0,000047	ND	ND

<sup>1</sup> Porcentaje másico, ND: No detectado

Los elementos mayoritarios corresponden a hierro, silicio, calcio, sodio y azufre. El alto contenido de hierro y silicio se debe posiblemente a trazas de sedimentos como suelo, rocas y

arena presentes en el biosólido. Entre los metales pesados que son regulados para el uso de biosólidos en la agricultura (Tabla **2-7**) únicamente el selenio no fue identificado.

Los límites de algunos metales pesados regulados para el uso de biosólidos en suelos y su comparación con la composición de los biosólidos de la PTAR El Salitre puede ser observada en la Tabla **3-5**. Arsénico, cadmio, mercurio y plomo están en concentraciones inferiores a los límites establecidos por la Unión Europea, por la EPA (*United States Environmental Protection Agency*) y en Colombia para la aplicación de biosólidos en suelos. La concentración de zinc en la materia prima analizada se encuentra entre los límites establecidos por la Unión Europea para el uso de biosólidos en suelos. Sin embargo si se considera la concentración límite de zinc en biosólidos de calidad excepcional (EQ) para su aplicación en suelos establecido por la agencia de protección ambiental de los Estados Unidos, se encuentra que el zinc está 39 % por encima del límite establecido [39, 42]. Adicionalmente se encuentra que la concentración de zinc y cobre en el biosólido analizado está por encima de los límites establecidos en República Checa, Eslovenia y Finlandia que a pesar de pertenecer a la Unión Europea mantienen normas más estrictas en cuanto al contenido de metales pesados en biosólidos [63]. El zinc está 56 % por encima del límite de República checa, 225 % por encima del límite de Eslovenia y 160 % por encima del límite establecido por Finlandia.

El cobre está 25,6 % por encima del límite de República Checa, 109,3 % por encima del límite de Eslovenia y 4,7 % por encima del límite establecido por Finlandia. En cuanto a la concentración de cromo ésta supera los límites establecidos en República Checa, Dinamarca y Eslovenia en un 4,5 %, 109,0 %, 39,3 % respectivamente.



**Tabla 3-5:** Concentración de elementos regulados en los biosólidos de la PTAR El Salitre en comparación con límites establecidos por diferentes organismos [39, 42, 63]

Elemento regulado / mg/kg	Biosólido PTAR El Salitre / mg/kg	Unión Europea 86/278/CEE / mg/kg	EPA (EQ) / mg/kg	Republica Checa / mg/kg	Dinamarca / mg/kg	Eslovenia / mg/kg	Finlandia / mg/kg
Hg	0,471	16-25	17	4	0,8	2	8
Ni	22,5	300-400	420	100	30	70	100
Zn	3900	2500-4000	2800	2500	4000	1200	1500
Cu	628	1000-1750	1500	500	1000	300	600
Cr	209	NR	NR	200	100	150	300
Cd	ND	20-40	39	5	0,8	2	3

Valores dados en base seca ND: No detectado, NR: No reportado, EQ: Calidad excepcional

### 3.2.2. Análisis de biosólidos y cenizas mediante Fluorescencia de Rayos X

Los resultados del análisis por fluorescencia de rayos X indican que los elementos que se encuentran en mayor proporción (entre los elementos detectables por esta técnica, ver sección 2.2.3) en los biosólidos son hierro, silicio, calcio, azufre, aluminio y potasio. En menor proporción se encuentran titanio, zinc, magnesio, cloro, sodio y bario. Adicionalmente se encuentran trazas de cobre, manganeso, zirconio, estroncio, cromo, cerio, plomo, rubidio e itrio. En la segunda columna de la Tabla **3-6** se pueden observar los porcentajes máxicos en base libre de agua de los elementos presentes en los biosólidos detectados mediante la técnica de fluorescencia de rayos X.

El mayor porcentaje máxico determinado por fluorescencia de rayos X está asociado al hierro, seguido por el silicio. Un factor que posiblemente aporta al contenido de hierro en los biosólidos, es la adición de cloruro férrico como agente coagulante en el tratamiento del agua residual en la PTAR El Salitre [4]. Cuando el cloruro férrico es adicionado al agua residual se disocia en iones, el ión férrico reacciona con los iones hidroxilo del agua y precipita en forma de hidróxido de hierro (III) [55]. Sin embargo la cantidad de cloruro férrico adicionada al agua residual es pequeña ( $32 \text{ g/cm}^3$  [4]). Es probable que compuestos de hierro presentes en el río Bogotá queden depositados en los biosólidos y que la mayor cantidad de hierro presente en estos sea aportado por material mineral como sedimentos, suelo, arena y piedras. El silicio al igual que el hierro se encuentra en una proporción considerable. Su contenido se puede atribuir a material mineral, arena y rocas. En la Tabla **3-6** se presentan adicionalmente los resultados para las cenizas de los biosólidos obtenidas a diferentes temperaturas.

La diferencia en la proporción de elementos que se presenta entre los biosólidos y las cenizas, se debe a que los biosólidos contienen una mayor cantidad de material orgánico. En las cenizas la materia orgánica ha sido degradada y liberada al ambiente haciendo que los elementos tengan un porcentaje mayor en las muestras de ceniza que en los biosólidos. La Tabla **3-7** presenta los porcentajes calculados de cada elemento que debería tener la ceniza si éste no se volatilizara. Si todo el hierro presente en los biosólidos secos quedara retenido en la ceniza a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  se esperaría que ésta tuviera  $38,88 \%$  de dicho componente sin embargo solo posee  $21,07 \%$ .

**Tabla 3-6:** Resultados del análisis de los biosólidos de la PTAR El Salitre y sus cenizas a diferentes temperaturas mediante fluorescencia de rayos X. Valores en porcentaje másico libre de agua.

Elemento	Biosólido	Ceniza 550 °C	Ceniza 700 °C	Ceniza 815 °C	Ceniza 900 °C	Ceniza 1000 °C
Fe	18,81	20,0860	20,8890	21,0650	21,1370	21,0870
Si	12,74	19,8940	19,5460	20,0720	20,1950	20,5640
Ca	6,94	8,5810	8,4090	8,2950	8,4170	8,7620
S	4,10	3,2640	3,2970	2,4080	1,5440	0,5380
Al	3,95	6,1980	5,9640	6,1070	6,0040	5,8620
P	3,43	5,1870	5,9260	5,6590	6,0800	6,9500
Ti	0,64	0,7330	0,7250	0,6980	0,7300	0,7410
K	0,58	0,7750	0,7570	0,7900	0,7740	0,7730
Zn	0,48	0,4370	0,4430	0,4410	0,4530	0,4710
Mg	0,43	0,7250	0,2800	0,7310	0,7250	0,7620
Cl	0,221	0,0810	0,0320	ND	ND	ND
Na	0,16	0,2820	0,2800	0,2910	0,2950	0,3060
Ba	0,13	0,1520	0,1430	0,1640	0,1570	0,1290
Cu	0,099	0,0920	0,0880	0,0840	0,0860	0,0850
Mn	0,093	0,0920	0,0970	0,0860	0,1070	0,0980
Zr	0,085	0,0780	0,0750	0,0860	0,0800	0,0900
Sr	0,059	0,0580	0,0600	0,0600	0,0580	0,0580
Cr	0,045	0,0330	0,0520	0,0350	0,0360	0,0330
Ce	0,037	0,0280	0,0390	0,0330	0,0480	0,0280
Pb	0,029	0,0370	0,0320	0,0400	0,0430	0,0820
Rb	0,014	0,0120	0,0070	0,0070	0,0130	0,0100
Y	0,007	0,0050	0,0020	0,0040	0,0040	0,0060

Porcentaje másico libre de agua

ND: no detectado

**Tabla 3-7:** Porcentajes de cada elemento esperados en la ceniza si no ocurriera volatilización de los elementos. Valores en porcentaje másico libre de agua.

Elemento	Ceniza 550 °C	Ceniza 700 °C	Ceniza 815 °C	Ceniza 900 °C	Ceniza 1000 °C
Fe	36,1026	36,8811	37,4166	38,0446	38,8780
Si	24,4527	24,9800	25,3427	25,7681	26,3325
Ca	13,3110	13,5980	13,7955	14,0270	14,3343
S	7,8757	8,0456	8,1624	8,2994	8,4812
Al	7,5845	7,7480	7,8605	7,9925	8,1675
P	6,5842	6,7262	6,8238	6,9384	7,0904
Ti	1,2293	1,2558	1,2740	1,2954	1,3238
K	1,1168	1,1409	1,1574	1,1769	1,2026
Zn	0,9219	0,9418	0,9555	0,9715	0,9928
Mg	0,8336	0,8515	0,8639	0,8784	0,8977
Cl	0,4238	0,4330	0,4392	0,4466	0,4564
Na	0,3133	0,3201	0,3247	0,3302	0,3374
Ba	0,2531	0,2585	0,2623	0,2667	0,2725
Cu	0,1908	0,1949	0,1978	0,2011	0,2055
Mn	0,1788	0,1826	0,1853	0,1884	0,1925
Zr	0,1627	0,1662	0,1686	0,1714	0,1752
Sr	0,1125	0,1149	0,1166	0,1185	0,1211
Cr	0,0864	0,0882	0,0895	0,0910	0,0930
Ce	0,0703	0,0718	0,0729	0,0741	0,0757
Pb	0,0562	0,0575	0,0583	0,0593	0,0606
Rb	0,0261	0,0267	0,0271	0,0275	0,0281
Y	0,0141	0,0144	0,0146	0,0148	0,0151

Porcentaje másico libre de agua

Para definir el grado de volatilización de cada uno de los elementos, se calcula el porcentaje de cada elemento que quedó retenido en la ceniza con respecto al contenido inicial en el biosólido. A continuación se presenta la manera en la que fue calculado el porcentaje retenido tomando como ejemplo el hierro.

Se establecen 100 g de biosólido seco como base de cálculo. Se calcula cuántos gramos de hierro hay en los 100 g de biosólido seco ( $m_{wf,Fe \text{ en biosolidos}}$ ) y cuántos gramos de hierro están presentes en las cenizas obtenidas a 550 °C ( $m_{wf,Fe \text{ en ceniza}}$ ) partiendo de 100 g de biosólido seco. Se calcula el porcentaje de hierro retenido en las cenizas de acuerdo a la Ec. 3-8. En la Figura **3-2** se presenta el porcentaje de cada elemento que quedó retenido en la ceniza.

$$\% Fe \text{ retenido} = \frac{m_{wf,Fe \text{ en ceniza}}}{m_{wf,Fe \text{ en biosolidos}}} * 100 \quad (3-8)$$

Los resultados demuestran que la mayoría de las reacciones de descomposición de la materia orgánica ocurrieron a temperaturas inferiores a 550°C. Como se puede observar en la Figura **3-2** (a), (b) y (d) el sodio, el fósforo, el magnesio y el silicio corresponden a los elementos que fueron retenidos en mayor proporción; en las cenizas a 1000 °C aproximadamente 90, 95, 85 y 80 % en masa respectivamente fue retenido. En la Figura **3-2** (b) y (d) se puede observar que al aumentar la temperatura las curvas asociadas al azufre y al cloro decrecen más rápido que las otras curvas, de manera que menos del 10 % del azufre contenido en los biosólidos iniciales queda en las cenizas a 1000 °C y el cloro alcanza valores tan bajos que no pudieron ser detectados mediante la técnica empleada. Lo anterior indica que estos dos elementos forman parte de reacciones y de compuestos que son liberados y despojados del residuo sólido.

En la Figura **3-2** (d) se observa que el segundo dato para el magnesio no sigue la tendencia esperada. El porcentaje de magnesio retenido en la ceniza a 550 °C debería estar cerca al 85 % y se reporta un valor cercano a 35 % lo cual se debe posiblemente a errores experimentales. De la misma manera se puede explicar la desviación presentada en el segundo dato del cromo de la Figura **3-2** (f).

Es de esperarse que a temperaturas mayores de obtención de cenizas el porcentaje de cada elemento retenido disminuya o permanezca constante. En la Figura **3-2** se observa que al aumentar la temperatura algunos datos no siguen la tendencia esperada, esto se debe posiblemente a heterogeneidad en las muestras empleadas para el análisis. Sin embargo como el objetivo era buscar tendencias y encontrar aquellos elementos que tenían mayor influencia en la composición de las cenizas los resultados son válidos y útiles.

Las reacciones de descomposición que posiblemente ocurren a altas temperaturas (mayores a 550 °C) están asociadas al despojamiento del agua de estructura de algunos compuestos

como por ejemplo hidróxidos, oxihidróxidos e hidratos cristalinos. Otra serie de reacciones de descomposición están asociadas a compuestos que contienen azufre. Esto se hace evidente ya que al aumentar la temperatura de obtención de cenizas la proporción de azufre se ve reducida, lo anterior se puede observar en la Figura **3-2** (b). Algunos compuestos que poseen azufre se descomponen liberando al ambiente el azufre en forma de óxido, un ejemplo de lo anterior son los sulfatos que se descomponen formando óxidos del respectivo metal y liberando al ambiente óxidos de azufre [89, 8]. Los sulfuros también pueden producir óxidos de azufre, por ejemplo con incremento de temperatura de 440 a 666 °C el disulfuro de hierro en presencia de oxígeno produce sulfuro de hierro y óxidos de azufre [93]. Los resultados del análisis por fluorescencia de rayos X pueden ser expresados como óxidos. La Tabla **3-8** muestra los porcentajes máxicos de diferentes óxidos en el biosólido y en las cenizas.

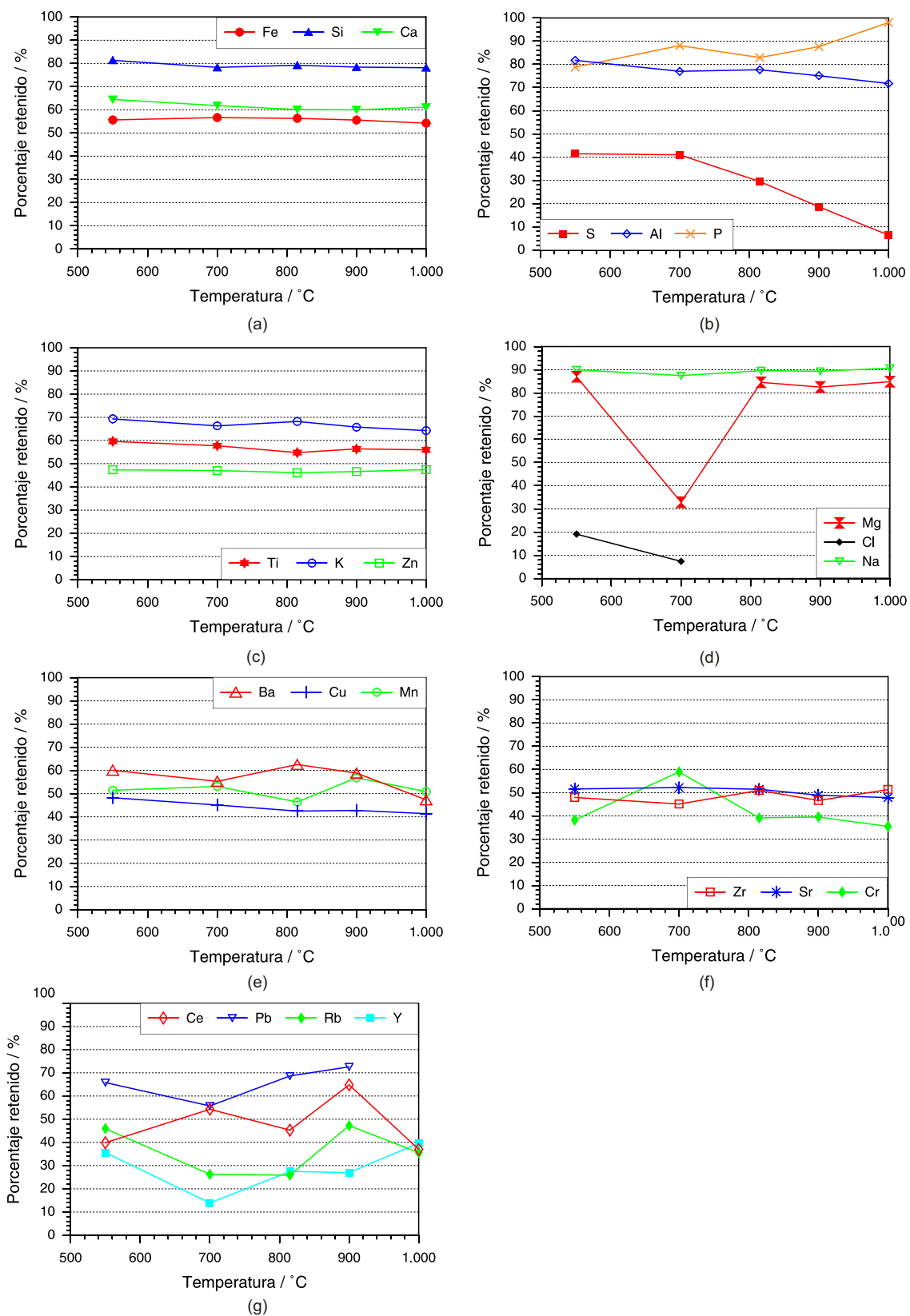


Figura 3-2: Porcentaje másico de cada elemento detectado que fue retenido en la ceniza.

**Tabla 3-8:** Resultados del análisis de los biosólidos de la PTAR El Salitre y sus cenizas a diferentes temperaturas mediante fluorescencia de rayos x expresados como óxidos

Elemento	Biosólido	Ceniza 550 °C	Ceniza 700 °C	Ceniza 815 °C	Ceniza 900 °C	Ceniza 1000 °C
SiO <sub>2</sub>	22,341	34,627	34,729	36,854	40,604	40,735
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,190	17,542	18,753	19,515	21,369	20,834
CaO	6,907	8,259	8,298	8,467	9,405	9,602
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,363	10,068	9,86	10,445	11,246	10,825
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,052	8,872	10,383	10,225	12,013	13,484
S	3,080	2,366	2,445	1,843	1,291	0,44
TiO <sub>2</sub>	0,727	0,798	0,811	0,808	0,922	0,916
MgO	0,626	1,063	1,059	1,128	1,225	1,269
K <sub>2</sub> O	0,508	0,655	0,655	0,708	0,76	0,745
Zn	0,281	0,241	0,251	0,257	0,288	0,292
Na <sub>2</sub> O	0,196	0,346	0,349	0,375	0,416	0,426
Cl	0,162	0,057	0,023	ND	ND	ND
Ba	0,090	0,1	0,096	0,114	0,119	0,096
MnO	0,079	0,074	0,08	0,074	0,099	0,089
Cu	0,059	0,051	0,05	0,049	0,055	0,053
Zr	0,049	0,043	0,042	0,049	0,051	0,055
Sr	0,033	0,032	0,034	0,035	0,036	0,036
Cr	0,030	0,021	0,034	0,024	0,027	0,024
Ce	0,025	0,019	0,026	0,023	0,037	0,021
Pb	0,017	0,02	0,018	0,023	0,027	0,051
Rb	0,008	0,007	0,004	0,004	0,008	0,006
Y	0,004	0,003	0,002	0,002	0,002	0,004

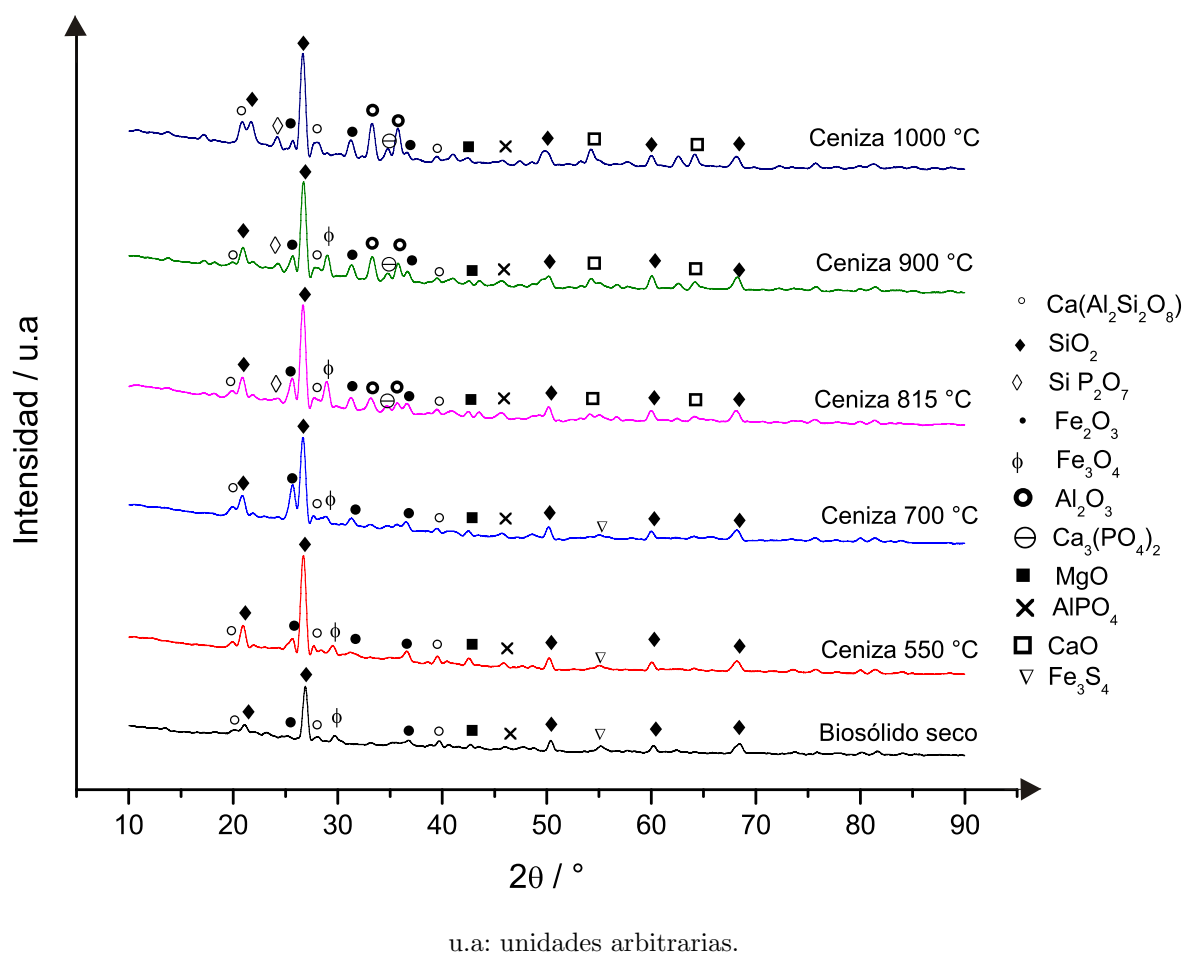
Porcentaje másico libre de agua

ND: no detectado



### 3.2.3. Análisis de biosólidos y cenizas mediante Difracción de Rayos X

Los biosólidos y las cenizas fueron analizadas mediante la técnica de difracción de rayos X. Los difractogramas de los biosólidos y las cenizas se pueden observar en la Figura 3-3.



**Figura 3-3:** Difractograma de los biosólidos y las cenizas obtenidas a diferentes temperaturas

La técnica de difracción de rayos X permite identificar compuestos en fase cristalina. En el presente análisis se tienen en cuenta las señales del difractograma más significativas, es posible que existan compuestos cristalinos en menor proporción pero éstos no serán descritos.

Entre los compuestos cristalinos identificados el que se detectó con una mayor intensidad fue el dióxido de silicio, llamado comúnmente sílice. Este compuesto está presente tanto en los biosólidos secos como en las cenizas. La presencia de sílice en los biosólidos secos se debe posiblemente a la existencia de ese compuesto en arena u otros minerales que provienen del río Bogotá y que no fueron removidos en los desarenadores de la PTAR El Salitre. Es posible

encontrar mineral de cuarzo (sílice cristalina) en muestras de arena [20, 84, 92]. La presencia de sílice en las cenizas se debe probablemente a que éste se descompone a temperaturas superiores a las trabajadas, la descomposición térmica de dicho compuesto se presenta alrededor de los 1600 °C [59]. Investigadores también han detectado sílice en cenizas provenientes de diferentes fuentes. Wang et al. [138] encontraron óxido de silicio mediante difracción de rayos X en cenizas provenientes de biosólidos, Chimenos et al. [27] y Cobo et al. [29] detectaron éste mismo compuesto en cenizas provenientes de residuos sólidos urbanos y Jing et al. [88] lo identificaron en cenizas de carbón.

También se detectaron óxidos de hierro, calcio, aluminio y de magnesio. Los óxidos de hierro determinados por difracción de rayos x son el óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y el óxido ferroso ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

- El óxido férrico es un compuesto presente en la arena, es muy posible que la arena sea la fuente de una parte del óxido férrico presente en los biosólidos. En los difractogramas de los biosólidos y las cenizas (ver Figura **3-3**) se observa más de una señal para el óxido férrico y éstas son de mayor intensidad al incrementar la temperatura de 550 °C a 900 °C. La proporción de óxido férrico en las cenizas es mayor que en los biosólidos debido posiblemente a que al llevar los biosólidos a 550 °C la mayor parte de la materia orgánica se degrada lo cual hace que el óxido férrico tenga un mayor porcentaje en las cenizas comparado con el porcentaje que posee en los biosólidos secos. A temperaturas mayores a 550°C el aumento en la proporción de óxido férrico se debe a la ocurrencia de reacciones de descomposición de compuestos inorgánicos y de materia orgánica. También es posible que el óxido férrico sea uno de los productos de las reacciones que se presentan en los biosólidos. En la literatura se reporta la descomposición de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) desde 550 °C hasta 650 °C con óxido férrico como producto principal [108], también se encuentra al óxido férrico como producto de la descomposición de sulfato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) entre 600 y 700 °C [8]. Es posible que esto le haya ocurrido a la muestra analizada. El óxido férrico aparece al tratar térmicamente la greigita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ), los investigadores detectaron óxido férrico en difractogramas a partir de los 380 °C hasta 650 °C [108]. También se reporta el óxido férrico como producto de la reacción del cloruro férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) alrededor de 400 °C [68]. En la literatura se reporta el óxido férrico como producto de la oxidación de la pirita ( $\text{FeS}_2$ ) [88]. Un grupo de investigadores también encontró óxido de hierro en cenizas de biosólidos obtenidas a 1000 °C [138].
- Los difractogramas de la Figura **3-3** muestran que existen indicios de la presencia de óxido ferroso en el biosólido seco y en las cenizas a 550, 700, 815 y 900 °C. Wang et al. [138] detectaron óxido ferroso en cenizas de biosólidos desde 500 °C hasta 1000 °C. En la literatura [67, 83, 58] se reporta el óxido ferroso ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) como producto de la reacción entre el óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y el monóxido de carbono a temperaturas mayores a 570 °C.

En las cenizas a 1000 °C se observa que aún siguen presentes las señales correspondientes al óxido férrico, sin embargo estas aparecen con una intensidad menor a las de las cenizas a temperaturas inferiores. Lo anterior sugiere que el óxido férrico se encuentra en proceso de descomposición y que posiblemente se esté produciendo óxido ferroso.

- El pentóxido de fósforo se detectó en las cenizas obtenidas a 815, 900 y 1000 °C formando un compuesto cristalino con el SiO<sub>2</sub>. Esto se debe posiblemente a que el pirofosfato de silicio (SiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) se forma a aproximadamente 700 °C como producto de la reacción entre el óxido de silicio y el pentóxido de fósforo [76, 121]. Es posible que el óxido de fósforo exista en los biosólidos secos y en las cenizas obtenidas a temperaturas inferiores a 815 °C pero que estuviera en estado amorfo y que por esa razón no haya sido detectado mediante difracción de rayos X.
- El óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) fue detectado mediante difracción de rayos X en las cenizas obtenidas a 815, 900 y 1000 °C. Es probable que este compuesto también exista en el biosólido seco y en las cenizas obtenidas a temperaturas menores a 815 °C y que no haya sido detectado por estar en fase amorfa o/y en una baja proporción. El trióxido de aluminio es un compuesto que existe en la naturaleza a temperatura ambiente y que a altas temperaturas, del orden de 1050 °C sigue existiendo [144]. Se ha encontrado Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en cenizas provenientes de basuras urbanas [27] y en cenizas obtenidas a partir de cascarilla de café [2].
- Mediante difracción de rayos X se detectaron fosfato de calcio y fosfato de aluminio. Las señales del difractograma relacionadas con el fosfato de aluminio indican que posiblemente éste compuesto esté presente en los biosólidos y en las cenizas obtenidas a todas las temperaturas trabajadas. En un estudio realizado por Sato et al. [112] sobre la descomposición térmica de fosfato de aluminio se observa que este compuesto sigue presente a 1200 °C. El fosfato de aluminio también ha sido encontrado en estudios de cenizas de biosólidos obtenidas a 550, 900, 1000 y 1100 °C [138]. Respecto al fosfato de calcio se observan señales características en los difractogramas correspondientes a las cenizas obtenidas a 815, 900 y 1000 °C. Existen evidencias de la formación de éste compuesto a 800, 900 y 1000 °C [143].
- Además de compuestos inorgánicos también se identificaron compuestos minerales, la anortita (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>). Este es un silicato que pertenece al grupo de los feldespatos, los cuales representan cerca del 60 % de la corteza terrestre [95]. Varios experimentadores

han encontrado anortita en cenizas provenientes de diferentes materias primas mediante difracción de rayos X, Jing et al. [88] encontraron anortita en cenizas obtenidas a partir de carbón. En Dinamarca Willems et al. [141] encontraron feldspatos y minerales arcillosos en cenizas de biosólidos. En el presente estudio la anortita se presenta en los biosólidos secos y en todas las cenizas, esto se debe a que la anortita existe en forma cristalina en un rango de temperaturas amplio, desde temperatura ambiente hasta 1500 °C, temperatura a la cual inicia su fusión [56].

Se identificó también un mineral de azufre y hierro llamado greignita ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ), las señales correspondientes a este compuesto se observan en el biosólido seco y en cenizas obtenidas a 550 °C y 700 °C. No se presenta en cenizas obtenidas a temperaturas mayores debido posiblemente a que la greignita puede reaccionar a partir de los 380 °C para formar hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), tal y como lo evidencian experimentos realizados con muestras de greignita tomadas de diferentes terrenos [108].

Los tres métodos empleados para determinar la composición de las cenizas (absorción atómico, fluorescencia y difracción de rayos X) muestran resultados coherentes y consistentes. En todos los métodos se identifica hierro y silicio como los elementos en mayor proporción tanto en los biosólidos como en las cenizas.

### 3.3. Pirólisis a baja temperatura

#### 3.3.1. Ejecución de la prueba de pirólisis a baja temperatura con base en la norma ISO 647

Mediante la norma ISO 647 se puede cuantificar la fracción de cada uno de los productos de la pirólisis (sólido, líquido y gaseoso). Se emplean  $50 \text{ g} \pm 0,05 \text{ g}$  de biosólidos previamente secados (humedad de 4,46 %). El material empleado cumple que más del 50 % pasa malla de 0,2 mm de apertura y no más del 90 % pasa malla de 1 mm de apertura. La Figura 3-4 presenta un esquema del sistema de pirólisis empleado. La prueba se hace adicionando un sistema de captura del gas y recolección de muestra que no es incluido en la norma. El material es calentado hasta  $520 \text{ }^\circ\text{C}$  en 80 minutos en una retorta. Los productos de la descomposición son liberados de la retorta mediante un desprendimiento lateral. Los gases condensables son recolectados en un erlenmeyer que está sumergido en un baño con hielo, la otra parte de los gases pasan a través de un filtro y posteriormente se capturan en un frasco colector. Adicional a lo especificado por la norma, la tapa del frasco colector tiene una modificación de manera que permite tomar una muestra del gas capturado para análisis posterior.

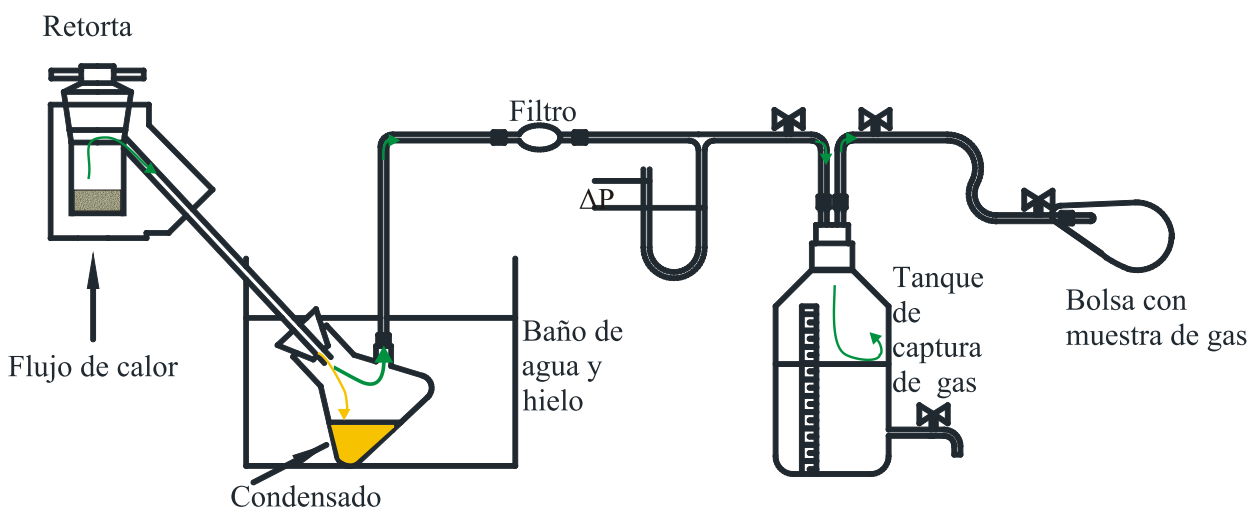


Figura 3-4: Esquema del sistema de pirólisis con base en la norma ISO 647

El carbonizado (producto sólido) es pesado y el producto líquido además de ser pesado es separado en dos fases (una fase acuosa y otra que contiene alquitranes, estos alquitranes hacen referencia a una mezcla compleja de compuestos de peso molecular alto, típicamente poliaromáticos desde el antraceno [22]).

La separación de los alquitrans y la fase acuosa del producto líquido (el cual corresponde a vapores condensables) se realiza mediante destilación con xileno y tolueno tomando como referencia la norma ASTM D95-05. El montaje empleado incluye una manta de calentamiento, balón, condensador y trampa para recolectar el agua. Se adicionan 50 ml del solvente (20 % de tolueno y 80 % de xileno en volumen) a 14,8 g del producto líquido de la pirólisis. La destilación se lleva a cabo controlando la tasa a la que el destilado condensa, la cual debe estar entre 2 y 5 gotas por segundo. La destilación finaliza cuando el volumen de destilado permanece constante por 5 minutos. Mediante la destilación antes descrita se obtienen dos fracciones, una fracción acuosa la cual contiene agua y posiblemente algunos compuestos inorgánicos hidrosolubles y una fracción de compuestos orgánicos pesados la cual se denominará alquitrans. Mediante la técnica antes mencionada se obtuvo un porcentaje de fase acuosa de 35,9 % el cual se asocia principalmente a humedad. Inganzo et al. [65] encontró que la fracción acuosa determinada por centrifugación estaba entre 30 y 40 % para biosólidos sometidos a pirólisis entre 450 y 850 °C.

En la Tabla 3-9 se presenta la distribución de los productos en porcentajes máscicos. Los valores son mostrados en base libre de agua y en base húmeda (considerando toda el agua contenida en los biosólidos desde su recolección, aproximadamente 70 %).

**Tabla 3-9:** Distribución de productos de la pirólisis con base en la norma ISO 647

	Carbonizado	Alquitrán	Fase acuosa	Gas
/ % wf	62,5	22,1	7,7	7,6
/ % waf	26,7	44,5	15,6	13,2
/ % an	18,8	6,62	72,3	2,3

wf: libre de agua, waf: libre de agua, an: en base húmeda y con cenizas

El mayor porcentaje de los productos de la pirólisis está asociada al líquido (60,1 % en base libre de agua y de ceniza) seguido por el sólido. Cuando el agua que estaba presente en los biosólidos iniciales (aproximadamente 70 % de humedad) es considerada se observa que el porcentaje máscico asociado al producto gaseoso y sólido se ve reducido en un 82,6 % y en 29,7 % respectivamente.

### 3.3.2. Caracterización de los productos de la pirólisis a baja temperatura

- **Caracterización del carbonizado:**

El carbonizado fue caracterizado mediante análisis elemental, análisis próximo, absorción atómica y poder calorífico. Las normas tomadas como base para efectuar los ensayos de caracterización son las mismas empleadas para caracterizar los biosólidos, ver Sección 3.1. Las Tablas 3-10 y 3-12 muestran los resultados.

Al realizar la pirólisis de los biosólidos considerando la norma ISO 647 se obtiene un contenido de material volátil en base libre de agua en el carbonizado 74,4 % menor al de los biosólidos, el cual está cercano a lo reportado por otros autores. En la literatura se encuentra que para diferentes tipos de biomasa (semilla de albaricoque, cáscara de avellana, semilla de uva y cáscara de castaña) la reducción en el contenido de material volátil posterior a la pirólisis está entre 44 % y 74 % [90]. La presencia de material volátil en el carbonizado muestra que la degradación térmica de los biosólidos fue incompleta y que a temperaturas mayores a 550 °C o/y más tiempo de pirólisis se alcance un grado de descomposición mayor.

**Tabla 3-10:** Resultado de la caracterización como combustible del carbonizado

Análisis elemental					Análisis próximo			Poder calorífico	
/ %					/ %			/ MJ/kg	
$c_{waf}$	$h_{waf}$	$n_{waf}$	$o_{waf}$ <sup>1</sup>	$s_{waf}$	w	$F_{wf}$	$a_{wf}$ <sup>2</sup>	$H_{o,wf}$ <sup>3</sup>	$H_{u,wf}$ <sup>3</sup>
78,56	4,70	7,91	0,05	7,91	1,72	12,67	79,90	8,24	8,05

<sup>1</sup> Oxígeno estimado por diferencia

<sup>2</sup> Porcentaje de ceniza determinada a 815 °C (los valores en base libre de agua y ceniza fueron determinados considerando éste valor de cenizas)

<sup>3</sup> Valor experimental

El porcentaje de ceniza (base seca determinado a 815 °C) en el carbonizado incrementó en 65 % con respecto al contenido original en los biosólidos. Özçimen et al. [90] reportan incrementos en el contenido de cenizas en base libre de agua entre 28 % y 500 % para diferentes tipos de biomasa, siendo mayores las diferencias para contenidos iniciales de cenizas bajos (alrededor de 1,5 %). El contenido de ceniza en el carbonizado es mayor que en los biosólidos debido a que en él quedan depositados todos los

compuestos inorgánicos que no fueron degradados. El alto contenido de cenizas (79,9 % en carbonizado) es la razón por la cual el carbonizado resulta con poder calorífico considerablemente bajo. Esta diferencia y relación marcada entre el poder calorífico y el contenido de cenizas no se hace tan evidente con la biomasa debido a que la biomasa tiene por lo general menos del 10 % de cenizas (de acuerdo a valores reportados por Gómez et al. [57] y Özçimen [90] para distintas biomásas).

La Tabla **3-11** presenta el contenido de carbono fijo, la relación entre la materia volátil y el carbono fijo del biosólido de la PTAR El Salitre y su carbonizado. Adicionalmente la Tabla mencionada incluye madera de Haya, carbón, diferentes tipos de biomasa y sus respectivos carbonizados. El contenido de carbono fijo en base libre de agua del biosólido es 1,96 % y del carbonizado 7,43 %, estos valores son bajos comparados con los que se encuentran en el carbón (alrededor de 40 % y 70 % según lo reporta [94] para algunos carbones de Cundinamarca. Carbones naturales como las antracitas tienen 90 % de carbono fijo).

**Tabla 3-11:** Carbono fijo y relación materia volátil-carbono fijo para diferentes materias primas y sus carbonizados. Las materias primas incluyen biosólido de la PTAR El Salitre, semilla de albaricoque [90], cáscara de castaña [90], madera de Haya [57] y carbón [24]

Material	CF	$F_{wf}/CF$
Biosólido (Colombia <sup>1</sup> )	1,96	25,30
Carbonizado de biosólido(Colombia <sup>1</sup> )	7,43	1,70
Semilla de albaricoque	21,47	3,6
Carbonizado de Semilla de albaricoque	71,70	0,28
Cáscara de castaña	28,67	2,43
Carbonizado de Cáscara de castaña	60,32	0,57
Madera	9,71	9,26
Carbón	77,54	0,22

wf: libre de agua

<sup>1</sup> Biosólido de la PTAR El Salitre

La relación materia volátil-carbono fijo disminuye con la carbonización tanto de la biomasa como del biosólido. Sin embargo las relaciones están por encima de la correspondiente al carbón indicando que la madera, el biosólido, la biomasa y los respectivos



carbonizados necesitan menos tiempo de residencia que el carbón en equipos de combustión [53].

**Tabla 3-12:** Resultados del análisis del carbonizado mediante espectroscopia de absorción atómica

Elemento	Fe	Si	Ca	Na	S	Al	P	K	Zn
/ % wf <sup>1</sup>	4,6	-	0,25	0,41	-	-	-	0,28	-
Elemento	Mg	Mn	Cu	Cr	Ni	As	Hg	Cd	Pb
/ % wf <sup>1</sup>	0,2	0,0123	0,0805	0,00523	0,0027	0,00016	0,000016	0,0016	-

<sup>1</sup> Porcentaje máscico, -: Análisis no realizado

Al comparar las concentraciones de los elementos en el carbonizado (Tabla **3-12**) y en el biosólido (Tabla **3-4**) se evidencia que algunos elementos son retenidos en el carbonizado en mayor proporción. La Tabla **3-13** presenta el porcentaje de cada elemento que quedó en el carbonizado con respecto al que existía originalmente en los biosólidos. La determinación del porcentaje retenido se hace empleando una expresión análoga a la Ec. 3-8 en donde en lugar de ceniza se considera el carbonizado. Entre los elementos cuantificados el cobre fue el que quedó retenido en el carbonizado en mayor proporción. Del cobre presente en los biosólidos el 80,12 % fue retenido en el carbonizado. Calcio, sodio y manganeso fueron los elementos que quedaron retenidos en el carbonizado en menor proporción. Los valores dan una idea de lo que ocurre con la composición de los biosólidos al someterlos a pirólisis. Al comparar los porcentajes retenidos de los diferentes elementos en las cenizas y en el carbonizado se observa que no existe una correspondencia directa. En las cenizas el cobre era menos retenido que el sodio ( 48 % y 90 % respectivamente) por el contrario en el carbonizado el porcentaje de sodio retenido es mayor que el de cobre (80 % y 7,65 % respectivamente). Este comportamiento puede ser explicado por las diferencias en el proceso de obtención de cenizas y de carbonizado. Cuando los biosólidos son sometidos a pirólisis la cantidad de oxígeno es limitada contrario a lo que sucede en la obtención de cenizas en donde continuamente se están presentando reacciones de oxidación.

**Tabla 3-13:** Porcentaje de cada elemento retenido en el carbonizado mediante espectroscopia de absorción atómica

Elemento	Fe	Si	Ca	Na	S	Al	P	K	Zn
/ % wf <sup>1</sup>	17,96	-	2,57	7,65	-	-	-	33,65	-
Elemento	Mg	Mn	Cu	Cr	Ni	As	Hg	Cd	Pb
/ % wf <sup>1</sup>	40,32	11,30	80,12	15,64	73,37	32,26	21,28	-	-

<sup>1</sup> Porcentaje másico, -: Análisis no realizado

- **Caracterización del líquido:** Se determina el contenido de hidrógeno, carbono, nitrógeno y azúfre por análisis elemental y se determina el poder calorífico del líquido teniendo en cuenta la norma DIN51900. Los resultados de la caracterización mencionada se presentan en la Tabla 3-14. Para expresar el análisis elemental en base libre de agua y de ceniza se aproxima el contenido de cenizas en el alquitrán a cero.

**Tabla 3-14:** Resultados de la caracterización del líquido

Análisis elemental					Humedad	Poder calorífico	
/ %					/ %	/ MJ/kg	
$c_{waf}$	$h_{waf}$	$n_{waf}$	$o_{waf}$ <sup>1</sup>	$s_{waf}$	w	$H_{o,wf}$ <sup>2</sup>	$H_{u,wf}$ <sup>2</sup>
76,59	9,59	7,56	5,03	1,19	35,95	37,65	35,77

<sup>1</sup> Oxígeno estimado por diferencia

<sup>2</sup> Valor experimental

De acuerdo a los resultados obtenidos se aprecia que el alquitrán posee mayor poder calorífico que los biosólidos. Özçimen et al. [90] encontraron el mismo efecto sobre alquitranes producidos a partir de diferentes tipos de biomásas. El poder calorífico obtenido para los alquitranes es mayor al reportado por Inguanzo et al. [65] para el alquitrán obtenido a partir de biosólidos en el mismo rango de temperatura (450 y 650 °C), los valores que reporta el autor antes citado están entre 22 y 28 MJ/ kg en base seca. Esto se debe posiblemente a la diferencia en composición de los materiales. El alquitrán obtenido en la presente investigación contiene más carbón, nitrógeno y azúfre que el obtenido por Inguanzo et al. [65], las diferencias son del 28 %, 31 % y 61 % respectivamente.

- **Caracterización del gas:** El gas es analizado por cromatografía de gases y se determina el poder calorífico con base en la composición obtenida por cromatografía. Las condiciones de operación del cromatógrafo se encuentra en la sección 8

El análisis por cromatografía permitió detectar y cuantificar metano, etano, propano, isobutano, n-butano, isopentano, n-pentano, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. La Tabla **3-15** presenta los porcentajes volumétricos de cada gas. El compuesto que se encuentra en mayor proporción entre los cuantificados es el dióxido de carbono, seguido del hidrógeno y del metano.

**Tabla 3-15:** Composición del gas por cromatografía

Compuesto	Porcentaje <sup>1</sup> / %
H <sub>2</sub>	14,3
CH <sub>4</sub>	8,1
CO	6,3
CO <sub>2</sub>	57,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2,9
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,2
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,7
i-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,2
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,4
Balance	6,9

<sup>1</sup> Porcentaje volumétrico

Casajaus et al. [21] encontró que el gas producto de las pirólisis de biosólidos en sus experimentos estaba compuesto principalmente de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno, los porcentajes volumétricos son presentados en la Tabla **3-16**. Inguanzo [65] coincide con que los principales componentes del gas de pirólisis de biosólidos corresponden a monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrógeno, adiciona que al aumentar la temperatura más allá de 350 °C incrementa la cantidad de hidrógeno y de monóxido de carbono en el gas. Para la pirólisis a 795 °C Niessen [87] encuentra que el principal componente es el dióxido de carbono seguido de hidrógeno

y metano al igual que en la presente investigación. A temperaturas mayores a 795 °C la composición del gas varía disminuyendo la cantidad de gases de más de dos carbonos e incrementando la cantidad de hidrógeno (ver Tabla **3-16**). Casajaus et al. [21] y Niessen [87] mencionan que la composición del gas de pirólisis de biosólidos depende de las características de los biosólidos, de la temperatura final de éstos y de la tasa de calentamiento (al aumentar la tasa de calentamiento y la temperatura final aumenta la cantidad de hidrógeno y disminuye la cantidad de dióxido de carbono).

**Tabla 3-16:** Composición del gas de pirólisis de biosólidos por cromatografía reportado en la literatura en porcentaje volumétrico

	Casajaus et al. [21]		Niessen [87] <sup>1</sup>	
	900 °C y 5 K/min	900 °C y 10 K/min	795 °C	1004 °C
H <sub>2</sub> / %	22	23	23,2	32,7
CH <sub>4</sub> / %	8	8	17,5	14
CO / %	35	33,5	11,8	22,3
CO <sub>2</sub> / %	33	33,4	24,8	13,6
C <sub>2s</sub> <sup>2</sup> / %	2	2	5,1	0,4

<sup>1</sup> No reporta tasa de calentamiento, valores después de normalización de datos originales

<sup>2</sup> Hidrocarburos de más de dos carbonos

El porcentaje de dióxido de carbono obtenido en la presente investigación es mayor al reportado por Casajaus et al. [21] y Niessen [87]. Los otros gases se encuentran en porcentajes menores a los reportados por los autores mencionados, esta diferencia se debe a que la pirólisis realizada a los biosólidos de la PTAR El salitre se realizó a una temperatura más baja que la reportada por los autores y a diferencias en composición de la materia prima.

Cao et al. [66] encontraron que el gas producto de la pirólisis de biosólidos tiene amoníaco y ácido cianhídrico. Por su parte Liu et al. [118] detectaron sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, disulfuro de carbono, sulfuro de carbonilo y metanotiol. Es posible que algunos de estos compuestos estén presentes en el gas obtenido en la presente investigación y correspondería al 6,9 % en volumen de acuerdo a lo presentado en la Tabla **3-15**.

El poder calorífico del gas fue calculado considerando el aporte calórico de cada uno de los compuestos cuantificados. El poder calorífico superior del gas es 13,8 MJ/m<sup>3</sup>,

este valor se calcula empleando la Ec. 3-9 en donde se incluye la composición del gas determinada por cromatografía y el poder calorífico asociado a cada compuesto.  $N$  representa el número de componentes en la mezcla gaseosa,  $x_i$  representa la fracción másica del componente  $i$  en la mezcla gaseosa.

$$H_o = \sum_{i=1}^N x_i H_{oi} \quad (3-9)$$

La Tabla 3-17 presenta el poder calorífico para gases que son usados como combustibles, se observa que el poder calorífico del gas obtenido mediante pirólisis en la presente investigación difiere en gran medida (diferencia del 70,5 %) con el poder calorífico del gas natural. Sin embargo está en el intervalo de poder calorífico superior de gas de pirólisis planteado por [9].

**Tabla 3-17:** Poder calorífico de gases empleados como fuente de energía. Gas natural [9], gas de pirólisis [23], gas de gasificación [9], se incluye el poder calorífico del gas de pirólisis de biosólidos de la PTAR El Salitre.

Gas	Poder calorífico superior / MJ/m <sup>3</sup>
Gas natural	40
Gas de pirólisis	3,8-15,9
Gas de gasificación	3-12
Gas de pirólisis de biosólidos <sup>1</sup>	13,8

<sup>1</sup> Determinado en la presente investigación a partir de la composición del gas por cromatografía

### 3.3.3. Balance de elementos y distribución de la energía en los productos

- **Balance de elementos:** Se realiza un balance de elementos considerando carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre. La Tabla 3-18 presenta la distribución másica de cada uno de los elementos antes citados en los productos. Se muestra el porcentaje de cada elemento que quedó en el carbonizado, en el gas y en el líquido teniendo en cuenta que el 100 % de cada elemento estaba presente en el biosólido inicial. Así del 100 % de carbono contenido en los biosólidos, el 53,6 % quedó en el alquitrán.

De la Tabla 3-18 se deduce que después de efectuada la pirólisis con base en la norma ISO 647, del carbono y del hidrógeno presente en el biosólido la mayor parte queda en el alquitrán y en el carbonizado. En cuanto al nitrógeno la mayor parte queda en el

alquitrán. Al realizar el balance de masa se supone que la fracción líquida está compuesta por agua y alquitrán. Sin embargo al observar las diferencias con respecto al 100 % de cada elemento (columna seis de la Tabla **3-18**) se observa que hay un porcentaje de carbono que puede ser atribuido a la fase acuosa y que ésta no está compuesta sólo por agua. La diferencia en hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre se relaciona con la presencia de estos elementos tanto en la fase acuosa como en el gas. En cuanto al Azufre a pesar de que se encuentra concentrado en el producto sólido, un porcentaje importante (33,76 %) está asociado al gas y a la fase acuosa. Cao et al. [66] encontraron que aproximadamente el 30 % del nitrógeno contenido en los biosólidos originales estudiados por los autores forma parte del producto gaseoso de la pirólisis a 550 °C, este valor es cercano a la diferencia en el balance de masa obtenida en la presente investigación (22,83 %). Como se mencionó en la Sección 3.3.2 existe evidencia de gases ricos en nitrógeno y azufre en los gases productos de la pirólisis de biosólidos.

**Tabla 3-18:** Distribución de carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre en los productos de la pirólisis

Porcentaje	Carbonizado	Alquitrán	Agua	Gas <sup>1</sup>	Diferencia
$c_{waf} / \%$	32,97	53,60	0,00	6,69	6,74
$h_{waf} / \%$	16,22	55,18	11,05	5,73	11,82
$n_{waf} / \%$	29,76	47,42	0,00	ND	22,83
$o_{waf} / \%$	0,08	12,77	39,00	42,61	5,55
$s_{waf} / \%$	52,95	13,28	0,00	ND	33,76

waf: libre de agua y de cenizas

<sup>1</sup> Carbono, hidrógeno y oxígeno basado en cromatografía; azufre y nitrógeno determinado por diferencia suponiendo que estos elementos no estaban presentes en la fase acuosa del líquido

- **Distribución de la energía en los productos:**

Debido a que se conoce la distribución másica de los productos de la pirólisis y el poder calorífico de cada uno de ellos, fue posible determinar la distribución de la energía almacenada en los productos. Las Figuras **3-5** y **3-6** presentan la distribución del poder calorífico en los productos en base libre de agua y en base húmeda (considerando el 70 % de agua presente en los biosólidos iniciales y las cenizas) respectivamente.

En la Figura **3-5** se observa que si no se tiene en cuenta el agua contenida en los productos ni el 70 % de humedad inicial, el poder calorífico se encuentra concentrado en los productos líquido y gaseoso. A pesar de que la masa de carbonizado obtenida

es mayor a la de los volátiles su poder calorífico es tan bajo comparado con el de los volátiles que al someterlo a combustión desprendería una cantidad de energía menor. Cuando se tiene en cuenta el agua contenida en los biosólidos iniciales (Recolectados en la PTAR El Salitre con aproximadamente 70 %) la distribución de productos (Ver Figura 3-5) cambia respecto a la que se presenta cuando no se considera el agua inicial. El aporte energético del líquido se ve reducido en en 76,6 %. La distribución del poder calorífico está inclinada hacia el producto gaseoso, indicando que el gas producido a partir de la pirólisis de biosólidos puede utilizarse como fuente de energía.

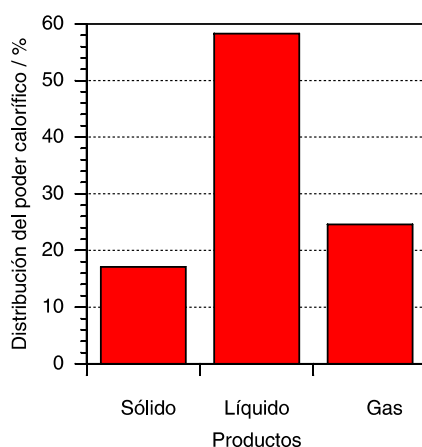


Figura 3-5: Distribución del poder calorífico en base seca.

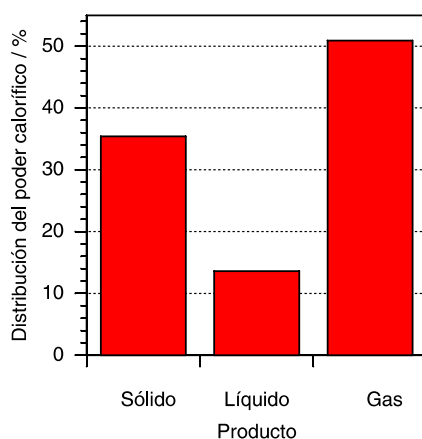


Figura 3-6: Distribución del poder calorífico en base húmeda.





## 4 Pirólisis en termobalanza

En este capítulo se presentan los resultados de la pirólisis en termobalanza de biosólidos de la PTAR El Salitre y su correspondiente análisis. Como se mencionó en la Sección 2.3.3 para realizar el estudio termogravimétrico se emplea una termobalanza construida por el grupo BIOT (Figura 2-2).

### 4.1. Plan experimental

El estudio de la pirólisis de biosólidos en termobalanza incluye la variación del diámetro de partícula, la altura de la cama de biosólido y la tasa de calentamiento. Las condiciones experimentales fueron seleccionadas teniendo en cuenta la minimización de los efectos de la transferencia de masa, la transferencia de calor y las reacciones secundarias. Las condiciones que se plantean inicialmente están basadas en la literatura y en la experimentación previa del grupo BIOT. A partir de ellas se hace un estudio de la variación del diámetro de partícula y de la altura de la cama de biosólido para verificar el cumplimiento de las condiciones deseadas y definir las condiciones definitivas bajo las cuales se hacen los experimentos asociados a la variación de la tasa de calentamiento. La Figura 4-1 presenta un esquema del plan experimental.

**Materia prima:** Todos los experimentos fueron realizados con biosólido de 4,46 % de humedad.

**Temperatura final:** En todos los experimentos la temperatura final es 950 °C, definida considerando la máxima temperatura aconsejable para trabajar con el reactor y el crisol de cuarzo.

**Gas de arrastre:** El gas de arrastre es nitrógeno grado 5.0, se emplean 1,5 l/min medidos a condiciones ambientales para todos los experimentos. Este flujo fue seleccionado teniendo en cuenta el empleado por otros investigadores en experimentos termogravimétricos con ausencia de efectos de transferencia de masa y de calor.

El grupo de investigación BIOT ha realizado experimentos previos en donde se varia el flujo de gas de arrastre, demostrando que un flujo de 1,5 l/min es suficiente para minimizar los efectos antes citados. La experimentación que permitió definir este flujo fue realizada en el mismo equipo de termogravimetría en el que se realiza la parte experimental de la presente tesis. En equipos termogravimétricos similares Gomez et al. [57], Inguanzo et al. [65] y Mendoza [80] emplean un flujo de gas de arrastre de 1,5 l/min para masas de hasta 20 g

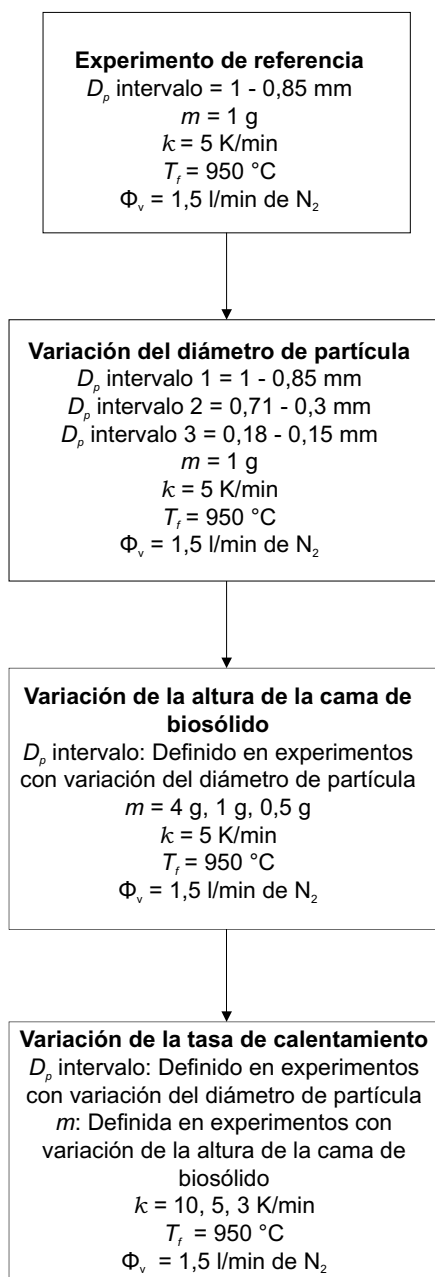
como en el caso de Inguanzo. Onay et al. [91] emplea flujos de gas de arrastre entre 0,05 y 0,4 l/min de nitrógeno para masas de 10 y 3 g.

**Experimento de referencia:** Se selecciona un diámetro de partícula entre 0,85 y 1 mm, una masa de materia prima de 1 g, una tasa de calentamiento de 5 K/min y una temperatura final de 950 °C. Se obtiene la gráfica de pérdida de masa en función del tiempo para el experimento de referencia y a partir de las condiciones citadas se procede a la variación del diámetro de partícula.

**Variación del diámetro de partícula:** Se hacen tres experimentos en donde se incluye la variación del diámetro de partícula. Cada experimento está asociado a un intervalo de tamaño de grano diferente. Los intervalos son: de 1 a 0,85 mm, de 0,71 a 0,3 mm y de 0,18 a 0,15 mm. A partir de los experimentos se selecciona uno de los intervalos para realizar los experimentos en los que se varía la altura de la cama de biosólidos.

**Variación de la altura de la cama de biosólido:** La altura de la cama de biosólidos en el crisol está directamente relacionada con la masa, a mayor masa de biosólido mayor altura de la cama de material. Para los experimentos se toma la masa de materia prima para realizar el análisis, debido a que ésta puede ser medida con mayor exactitud. Los experimentos se realizan con el diámetro de partícula seleccionado a partir de la variación del diámetro de partícula. Se obtienen gráficas de la pérdida de masa en función de la temperatura para 4, 1, 0,7 y 0,5 g. A partir de esta serie de experimentos se selecciona una masa de biosólidos para realizar los experimentos con variación de la tasa de calentamiento.

**Variación de la tasa de calentamiento:** Con las condiciones que permiten la minimización de efectos secundarios de transferencia de masa y de calor en el sistema de termogravimetría se procede a hacer los experimentos variando la tasa de calentamiento. Se emplean tasas de 3, 5 y 10 K/min.



**Figura 4-1:** Diagrama del plan experimental de pirólisis de biosólidos en termobalanza

## 4.2. Efectos de transferencia de masa y de calor en el equipo de termogravimetría

La velocidad con que los gases generados son removidos del reactor fue calculada. Se emplea la Ec. 4-1 en la que  $A$  corresponde al área transversal del reactor donde está ubicado el crisol que contiene los biosólidos  $v$  corresponde a la velocidad con la que los gases son retirados del reactor y  $\dot{m}$  corresponde al flujo másico de gas.

$$v = \frac{\dot{m}}{\rho A} \quad (4-1)$$

El flujo volumétrico para realizar el cálculo es 1,5 l/min el cual corresponde a la succión medida por los rotámetros a condiciones ambientales (18 °C y 560 mmHg). Para las condiciones citadas en las que el gas es principalmente nitrógeno se obtiene un flujo másico de 0,079 kg/h. Teniendo en consideración que el flujo másico de succión permanece constante se calcula la velocidad de arrastre para varias temperaturas. La Figura 4-2 presenta las diferentes velocidades de arrastre. La mínima velocidad de arrastre (15 m/h) se presenta a temperatura ambiente. La etapa en la que se producen más gases como consecuencia de las reacciones y continúa descomposición (de 300 a 500 °C) posee una velocidad entre 36 y 42 m/h. En esta etapa la masa de biosólido descompuesta en una hora es de 0,0003248 kg, durante esa hora la masa de nitrógeno retirada del reactor es 99,6 % mayor a la generada lo cual implica que el flujo de gas de arrastre es lo suficientemente grande para retirar los gases de pirólisis producidos de tal manera que éstos se retiran rápidamente de la zona de reacción y no existe acumulación de productos en la muestra sólida, lo cual ayuda a evitar que se presenten reacciones secundarias.

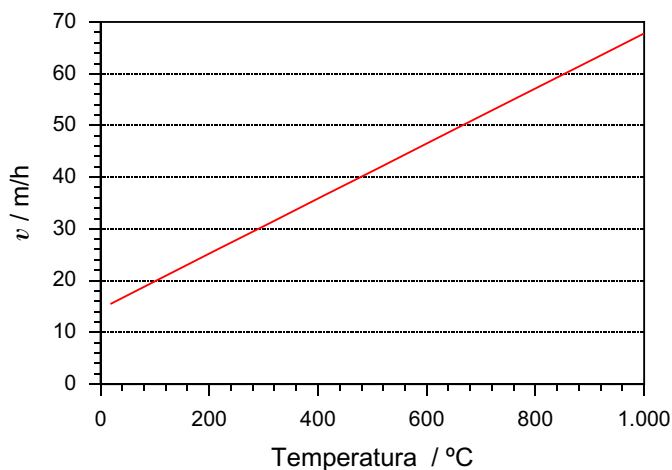


Figura 4-2: Velocidad del gas de arrastre en función de la temperatura al interior del reactor

Para evaluar el efecto de la transferencia de calor al interior de las partículas se considera el número Biot ( $B_{ih}$ ), este número relaciona la resistencia a la transferencia de calor por conducción dentro del cuerpo y la resistencia a la convección en la superficie de éste. El número de Biot se calcula de acuerdo a la Ec. 4-2. Asumiendo las partículas de biosólido como esferas se tiene que la longitud característica es  $L_c = \frac{V}{A_s} = \frac{r}{3}$

$$B_{ih} = \frac{h_c L_c}{k_c} \quad (4-2)$$

En sistemas en donde el número de Biot es menor a 0,1 la conducción de calor al interior de las partículas es mucho más rápida que la transferencia de calor por convección. Adicionalmente para números de Biot menores a uno el gradiente de temperatura dentro del sólido es menor al que existe entre la superficie y el fluido [64].

En el presente estudio se determinan los números de Biot para los tres intervalos de diámetro de partícula trabajados. Se saca un promedio de los diámetros de cada intervalo y con ellos se efectúa el cálculo. Font et al. [48] reporta una conductividad térmica ( $k_c$ ) de 0,03 W/mK para biosólidos similares a los de la PTAR El Salitre (biosólidos municipales y digeridos anaerobicamente) con contenido de humedad entre 4,76 % y 9,09 %. El coeficiente convectivo de transferencia de calor reportado por Van Velden et al. [79] para un reactor de lecho fijo para el proceso de pirólisis es de 10 W/m<sup>2</sup>K. Considerando la información antes citada se llega a los números de Biot presentados en la Tabla 4-1. Como todos los números Biot obtenidos están por debajo de 0,1 se comprueba que no hay efectos secundarios de transferencia de calor.

**Tabla 4-1:** Número de Biot calculado para los diámetros a trabajar en la termobalanza

Intervalo $D_p$ /mm	$D_p$ promedio /mm	$B_{ih}$
1 - 0,85	0,925	0,0514
0,71 - 0,3	0,505	0,0280
0,18 - 0,15	0,165	0,00912

Para considerar los efectos de la transferencia de masa se puede hacer uso del número de Biot de masa ( $B_{im}$ ). Éste número relaciona la transferencia de masa en la superficie y la transferencia de masa al interior de la partícula (Ec. 4-3). Para que no existan reacciones secundarias se desea que los gases de pirólisis sean removidos rápidamente tanto de la superficie de las partículas sólidas como del interior de estas (de los poros). El análisis de transferencia de masa se hace analizando la difusión del gas de pirólisis generado hacia el exterior de las partículas sólidas. Números de Biot de masa mucho menores a 1 indican un comportamiento

en donde predomina la difusión [45]. En esta medida si la resistencia a la transferencia de masa interna es despreciable los gases de pirólisis serán removidos fácilmente del interior de las partículas sólidas.

$$B_{im} = \frac{h_m L_c}{D_e} \quad (4-3)$$

La difusividad del gas de pirólisis en la partícula se toma de la literatura, Di Blasi et al. [12] y Meng et al. [99] reportan una difusividad efectiva de las partículas gaseosas en el lecho ( $D_e$ ) de  $0,2 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s, valor que emplean para efectuar cálculos de transferencia de masa durante la pirólisis de biomasa de distinta naturaleza en un reactor de lecho empacado. La longitud característica es igual a la empleada para el cálculo del número de Biot de transferencia de calor considerando las partículas como esferas sólidas. El coeficiente convectivo de transferencia de masa ( $h_m$ ) es calculado utilizando correlaciones clásicas de la literatura [130] considerando el flujo a través de lecho fijo de granulos. El procedimiento seguido para determinar el coeficiente convectivo de transferencia de masa se presenta a continuación:

Se determina la viscosidad ( $\mu$ ), la densidad ( $\rho$ ) y se toma la velocidad del gas de arrastre ( $v$ ) a 18 °C. De acuerdo a lo expuesto en la Figura 4-2 las velocidades de gas de arrastre más bajas se presentan al disminuir la temperatura, de manera que si se analiza el número de Biot con la velocidad de gas de arrastre más baja que se presenta (corresponde a 18 °C) y se demuestra que no hay problemas de transferencia de masa, para velocidades de gas de arrastre mayores tampoco habrían.

Se determina la velocidad del gas superficial en masa ( $G$ ) con la Ec. 4-4 y el número de Schmidt ( $S_c$ ) con la Ec. 4-5.

$$G = v\rho \quad (4-4)$$

$$S_c = \frac{\mu}{\rho D_e} \quad (4-5)$$

Se determinan los números de Reynolds ( $R_e$ ) para cada diámetro de partícula promedio presentado en la Tabla 4-2 empleando la Ec. 4-6.

$$R_e = \frac{d_p G}{\mu} \quad (4-6)$$

Se determina  $j_D$  para cada diámetro de partícula promedio asumiendo la fracción vacía en el lecho ( $\epsilon$ ) como 0,4 de acuerdo a lo presentado en la literatura [11] y empleando la Ec. 4-7 que corresponde a movimiento del gas a través de lecho fijo de granulos.

$$j_D = \frac{1,09}{\epsilon} R_e^{-\frac{2}{3}} \tag{4-7}$$

Posteriormente se calcula el número de Sherwood ( $S_h$ ) considerando la Ec. 4-10. Ésta ecuación fue obtenida a partir del número de Stanton ( $St_D$ ) Ec. 4-8 y la Ec. 4-9.

$$St_D = \frac{S_h}{R_e S_c} \tag{4-8}$$

$$j_D = St_D S_c^{\frac{2}{3}} \tag{4-9}$$

Al despejar  $St_D$  de la Ec. 4-9, reemplazarlo en la Ec. 4-8 y despejar en términos de  $S_h$  se obtiene la Ec. 4-10.

$$S_h = j_D R_e S_c^{\frac{1}{3}} \tag{4-10}$$

Considerando la definición del número de Sherwood ( $S_h$ ) (Ec. 4-11) se despeja el coeficiente convectivo de transferencia de masa  $h_m$  y se determina su valor.

$$S_h = \frac{h_m L_c}{D_e} \tag{4-11}$$

Conociendo el coeficiente convectivo de transferencia de masa para cada diámetro de partícula promedio, se obtienen los números de Biot de masa presentados en la Tabla 4-2. Según los números de Biot de masa obtenidos es probable que con diámetros de partícula entre 1 y 0,3 mm la difusión al interior de las partículas no predomine y se presenten efectos secundarios de transferencia de masa, por el contrario con diámetros de partícula entre 0,18 y 0,15 mm es menos probable que estos efectos se presenten.

**Tabla 4-2:** Valores asociados al cálculo del número de Biot

Intervalo $D_p$ /mm	$D_p$ promedio /mm	$R_e$	$h_m/m/s$	$B_{im}$
1 - 0,85	0,925	0,17	0,2064	1,59
0,71 - 0,3	0,505	0,094	0,3090	1,30
0,18 - 0,15	0,165	0,03	0,65	0,89

### 4.3. Procedimiento y ejecución de experimentos

En la presente sección se describe el procedimiento detallado seguido para la ejecución de los experimentos de pirólisis. La numeración que se hace en el texto (números entre parentesis) hace referencia a las convenciones empleadas en la Figura 2-2.

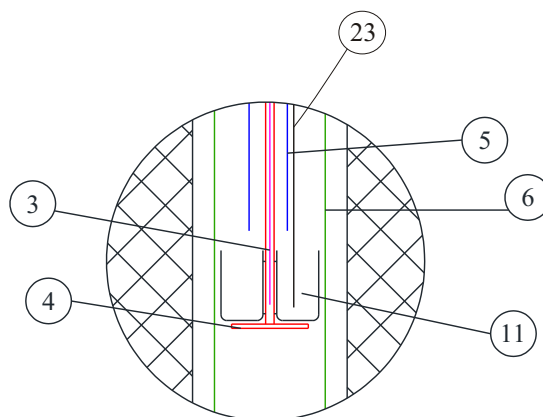
1. Los biosólidos que poseen 4,46 % de humedad son molidos en un molino manual marca Corona y posteriormente son sometidos a tamizado en una tamizadora marca Tyler número 17682 que opera con tamices de la misma marca y cumplen las especificaciones de la norma ASTM E-11.
2. La masa requerida de biosólidos con el diámetro de partícula deseado para cada experimento es pesada dentro del crisol (11) en una balanza analítica marca OHAUS modelo AR2140 con 0,1 mg de sensibilidad. Se procede a armar el montaje de la Figura 2-2 en donde el crisol queda suspendido y ubicado concéntricamente en el reactor.
3. Para los experimentos de pirólisis se realiza un programa de calentamiento en el controlador de temperatura que incluye una etapa inicial de secado en donde a una tasa de 3 K/min se llega a 105 °C y se mantiene esta temperatura por dos horas. Después de culminada la etapa de secado se procede a incrementar la temperatura a una tasa de calentamiento constante ( 3 K/min, 5 K/min o 10 K/min dependiendo del experimento) hasta 950 °C. Los 950 °C se mantienen durante 15 minutos para asegurar que toda la muestra alcance la temperatura deseada y finalmente se suspende el calentamiento.
4. El flujo de alimentación de nitrógeno es ajustado mediante dos reguladores de flujo marca Cole-Parmer (7) y (8), uno alimenta 0,6 l/min y el otro 1,1 l/min al sistema. Posteriormente se hace fluir nitrógeno y se ajustan los rotámetros marca King (18) y (19) de manera que la succión sea de 1,5 l/min. El flujo del gas de salida es medido con un medidor de flujo de tambor marca Ritter tipo TG3/1 (22).
5. Se pone a recircular agua en el condensador (13), se tara la balanza (1) y se espera aproximadamente 5 minutos a que el sistema se estabilice. Posteriormente la adquisición de datos es puesta en funcionamiento y se inicia el programa de calentamiento.
6. Una vez se ha culminado satisfactoriamente el programa de calentamiento y se han adquirido los datos de masa en función del tiempo, se suprime el suministro de energía al horno. La muestra es dejada dentro del reactor con un flujo de nitrógeno de 1,0 l/min hasta que alcanza 100 °C. Lo anterior se hace con el objetivo de que no ocurran reacciones de oxidación durante el enfriamiento.
7. Finalmente el carbonizado (residuo sólido producto de la pirólisis) es retirado del reactor y pesado.



## 4.4. Experimentos de caracterización del funcionamiento del equipo de termogravimetría

Antes de realizar los experimentos que corresponden al plan experimental se realiza una serie de experimentos con el objetivo de verificar las condiciones en las que trabaja el equipo de termogravimetría y de ser necesario incluir correcciones a los datos obtenidos en el sistema de adquisición de datos.

1. En la termobalanza empleada en la presente tesis es imposible medir la temperatura dentro de la cama de biosólidos y al mismo tiempo medir la variación de la masa. El montaje incluye un termopar ((3) en Figuras 2-2 y 4-3) que está lo más cerca posible a la muestra pero no sobre ésta. Se hace un experimento con un termopar adicional ubicado dentro del crisol exactamente donde se deposita el biosólido (termopar (23) de la Figura 4-3) para verificar la diferencia entre la temperatura del termopar (3) que es la reportada en los experimentos de pirólisis, la temperatura real a la que se encuentran los biosólidos y la temperatura programada.

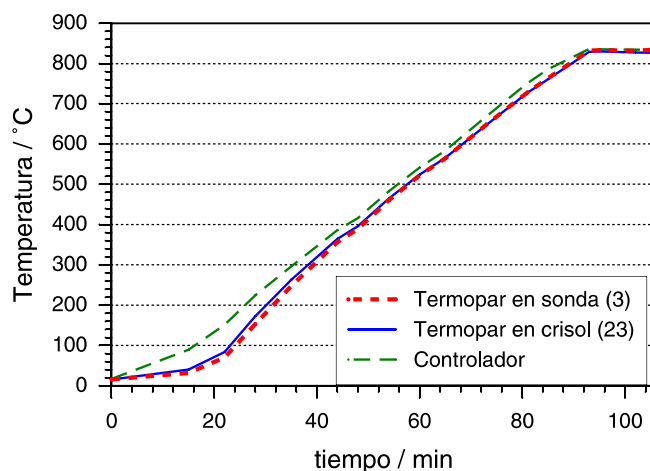


Convención	Descripción
3	Termopar
4	Sonda
5	Tapa del reactor
6	Reactor
11	Crisol
23	Termopar en crisol

**Figura 4-3:** Detalle de la Figura 2-2 con termopar adicional dentro del crisol

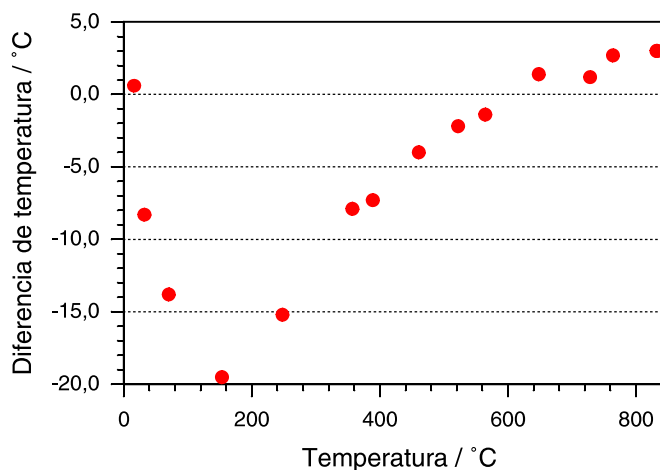
La Figura 4-4 presenta las temperaturas para un experimento programado a una tasa de calentamiento de 3 K/min hasta 850 °C sin biosólido. De ésta Figura se puede concluir que la temperatura medida por ambos termopares es cercana a la del controlador

de temperatura y sólo hay una diferencia notable al inicio del experimento, por debajo de 100 °C. La Figura 4-5 presenta la diferencia de temperatura entre el termopar (3) que está ubicado dentro de la sonda y el termopar (23) que está en contacto con la muestra en función de la temperatura del termopar (3). La máxima diferencia de temperatura que se presenta entre los termopares es de 20 °C. Sin embargo la diferencia de temperatura promedio entre los termopares es de 6,2 °C, lo cual es un valor aceptable considerando la resistencia a la transferencia de calor que ejerce el crisol (11), la sonda (4) y la masa de biosólido que separa los termopares analizados. Sharp [116] comenta que los gradientes de temperatura de 5 °C son inevitables y que los de 10 °C son comunes. En los ensayos de termogravimetría se reporta la temperatura del termopar (3) sin hacerle ninguna corrección debido a que en el intervalo en donde se presentan la mayor parte de las reacciones (entre 200 y 600 °C) la diferencia de temperatura entre la reportada y la real es menor a 7 °C.



**Figura 4-4:** Temperatura en función del tiempo para dos termopares y el control de temperatura ( $\kappa=3$  K/min,  $T_f=850$  °C,  $\Phi_V=1,5$  l/min)

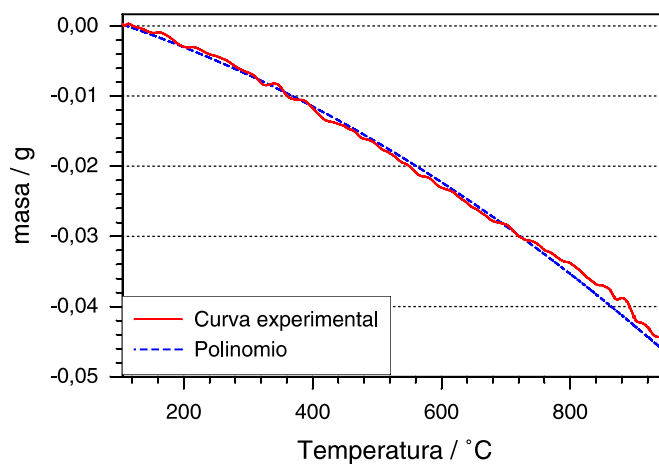
2. Se realiza un experimento para determinar la influencia de la fuerza de flotación ocasionada por el flujo de gas de arrastre. La prueba se realiza sin biosólido empleado las condiciones del experimento de referencia (1,5 l/min de nitrógeno, tasa de calentamiento 5 K/min y 950 °C de temperatura final). Debido a que el efecto de la fuerza de flotación es independiente de la tasa de calentamiento no se hacen experimentos a otras tasas de calentamiento. En la Figura 4-6 se presentan los resultados del experimento. Al aumentar la temperatura la balanza reporta una disminución en la masa, esto se debe a la fuerza que actúa sobre el crisol de abajo hacia arriba del reactor. A partir de la curva se obtiene un polinomio el cual es empleado para suprimir el efecto de



**Figura 4-5:** Diferencia de temperatura entre el termopar que está dentro de la sonda (3) y el termopar que está dentro del crisol

flotación en los experimentos de pirólisis. La Ec. 4-12 presenta el polinomio.

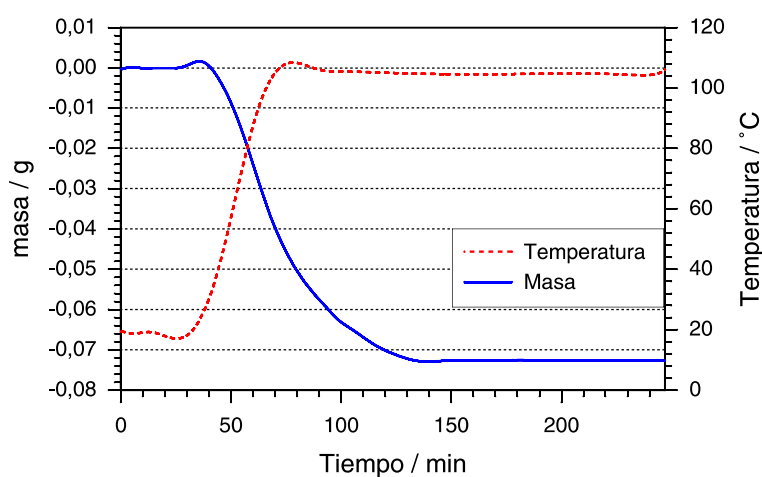
$$m_{flot} = 0,0017 - 0,000035376T - 0,000000017619T^2 \quad (4-12)$$



**Figura 4-6:** Efecto de la fuerza de flotación sobre el crisol que soporta la muestra de biosólido en la termobalanza ( $\kappa=5$  K/min,  $T_f=850$  °C,  $\Phi_V=1,5$  l/min).

3. Se realiza un experimento en termobalanza para determinar el tiempo requerido para secar completamente la muestra de biosólidos. La prueba se realiza con 1 g de biosólido con diámetro de partícula menor a 1 mm y 1,5 l/min de nitrógeno. Se realiza el

calentamiento de la muestra a una tasa de 3 K/min hasta 105 °C y se deja a esta temperatura durante 3 horas. La temperatura de secado se selecciona considerando la norma DIN 14774 la cual establece un procedimiento para realizar secado a  $105 \pm 2$  °C de muestras de biocombustibles. En la Figura 4-7 se presentan los resultados del experimento. Se observa que después de pasada hora y media contados a partir del tiempo en el que la muestra llega a 105 °C no se registra pérdida de masa y lo que indica que se ha eliminado toda la humedad. Para todos los experimentos se emplea un tiempo de secado de dos horas.



**Figura 4-7:** Experimento para determinar el tiempo de secado del biosólido en la termobalanza ( $m=1$  g,  $D_p<1$  mm,  $\kappa=3$  K/min,  $T_f=105$  °C,  $\Phi_V=1,5$  l/min).

## 4.5. Manejo de datos experimentales

Los datos aportados por el sistema de adquisición de datos después del secado son tratados matemáticamente mediante el programa XACT. Con la masa se calcula la fracción másica del material inicial que permanece en el crisol en base libre de agua y de ceniza ( $w_{waf}$ ), adicional a la fracción másica se calcula la derivada de la fracción másica de utilidad para el estudio cinético. A continuación se muestran los cálculos respectivos.

Lo primero que se realiza es la corrección de los datos por la flotación. A la masa reportada por el sistema de adquisición de datos se le resta el polinomio obtenido a partir de la curva de la Figura 4-6, el polinomio se presenta en la Ec. 4-12. El cálculo de la masa corregida por flotación ( $m_{corr}$ ) se presenta en la Ec. 4-13, en donde  $m$  corresponde a la masa medida.

$$m_{corr} = m - m_{flot} \quad (4-13)$$

Teniendo en cuenta la masa corregida por flotación se obtiene la masa libre de agua (Ec. 4-14) y la masa libre de agua y de ceniza que permanece en el crisol en cada instante (Ec. 4-15). Para el análisis se tienen en cuenta los datos después del secado, el tratamiento descrito a continuación se hace para los datos reportados en la balanza después de finalizado el secado.  $m_0$  corresponde a la masa inicial de biosólido pesada en la balanza analítica y  $m_a$  corresponde a la masa de ceniza presente en los biosólidos sometidos a pirólisis.

$$m_{wf} = m_{corr} + m_0 \quad (4-14)$$

$$m_{waf} = m_{wf} - m_a \quad (4-15)$$

Se calcula también la fracción de masa en base libre de agua y de ceniza considerando la Ec. 4-16.  $m_{waf,o}$  corresponde a la masa libre de agua y de ceniza justo después de terminado el secado (masa determinada considerando el punto representado con asterisco en la Figura 4-9). La curva obtenida con los valores de esta fracción ( $W_{waf}$ ) se denomina curva de pérdida de masa y a su derivada respecto a la temperatura derivada de la pérdida de masa.

$$W_{waf} = \frac{m_{waf}}{m_{waf,o}} \quad (4-16)$$

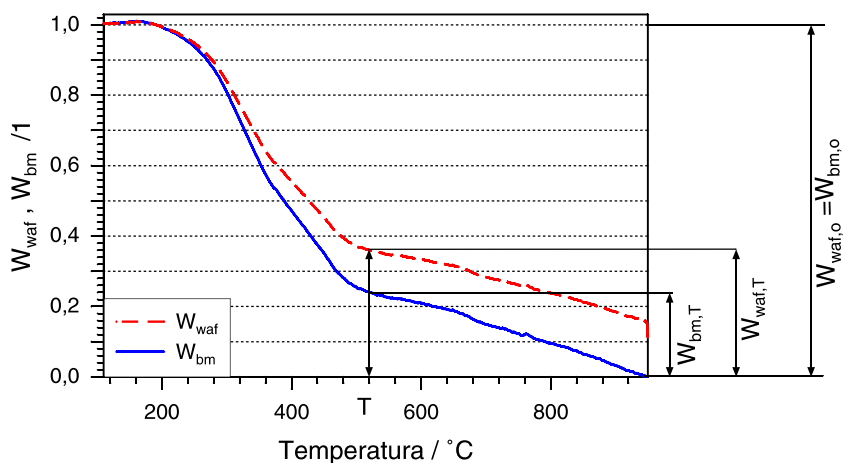
Los valores que se miden directamente en la balanza analítica corresponden a ceniza, carbonizado y material orgánico sin reaccionar, éste último (material orgánico  $m_{bm}$ ) se puede calcular considerando la masa libre de agua y de ceniza y todo el carbonizado formado  $m_{p,\infty}$ . Se hace la suposición de que a 950 °C todo el material orgánico se ha descompuesto obteniendo solo carbonizado y ceniza, tal y como lo propone Gómez et al. [57] (Ec. 4-17).

$$m_{bm} = m_{bm,o} \frac{m_{waf} - m_{p,\infty}}{m_{bm,o} - m_{p,\infty}} \quad (4-17)$$

La fracción de masa de material orgánico que permanece en el crisol se calcula con la Ec. 4-18.

$$W_{bm} = \frac{m_{bm}}{m_{bm,o}} \quad (4-18)$$

La Figura 4-8 presenta la fracción másica en base libre de agua y de ceniza ( $W_{waf}$ ) y la fracción de material orgánico ( $W_{bm}$ ) que permanece en el crisol a diferentes temperaturas. A 950 °C  $W_{bm}$  equivale a cero debido a que todo el material orgánico ha sido degradado. La diferencia entre las dos curvas de la Figura 4-8 corresponde a la fracción de material orgánico que reacciona a cada temperatura. Se observa que al aumentar la temperatura la fracción de material orgánico que reacciona se hace mayor.



**Figura 4-8:** Fracción de material orgánico y fracción másica en base libre de agua y de ceniza para el experimento de referencia. ( $m=1$  g,  $D_p$  intervalo=1 - 0,85 mm,  $\kappa=5$  K/min,  $T_f=950$  °C,  $\Phi_V=1,5$  l/min)

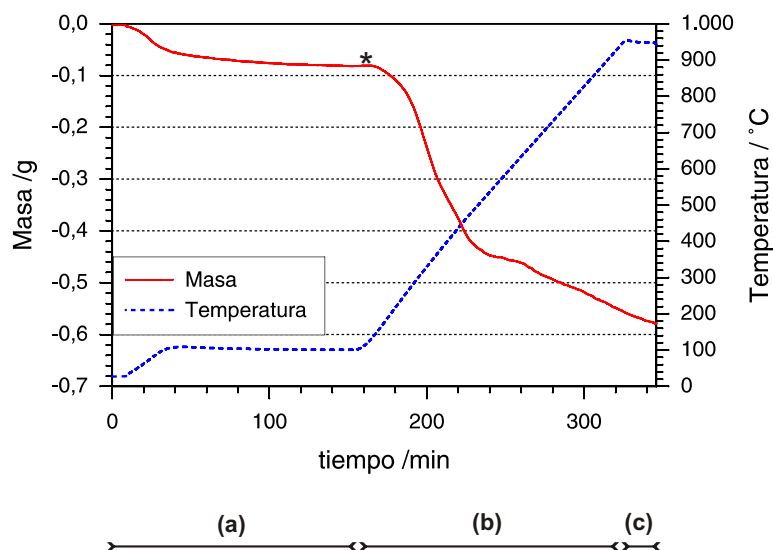
## 4.6. Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en los experimentos de pirólisis en termobalanza incluyendo la variación de diámetro de partícula, la altura de la cama de biosólidos y la tasa de calentamiento.

### 4.6.1. Experimento de referencia

La Figura 4-9 presenta los datos de temperatura, pérdida de masa y tiempo para la pirólisis de biosólidos en termobalanza considerando las condiciones del experimento de referencia ver Sección 4.1. Se puede observar la etapa de secado (a), la etapa de calentamiento hasta 950 °C (b) y el periodo en el que la temperatura final se mantiene constante (c). Durante el secado la mayor cantidad de humedad se retira en los primeros 90 minutos, posteriormente la pérdida de agua se hace mínima a tal punto que no se reporta variación en la masa indicando que el proceso de secado se realiza en su totalidad en 120 minutos. Entre 200 y 600 °C se aprecia la mayor pérdida de masa; a temperaturas mayores a 600 °C la materia prima sigue en proceso de degradación lo cual se hace evidente debido a la pérdida continua de masa. Para el caso de los biosólidos se evidencia pérdida de masa aún a 950 °C lo que indica que existe material que reacciona y que sigue ocurriendo la descomposición de la materia prima.

A partir de la derivada de la pérdida de masa presentada en la Figura 4-10 se identifican 4 regiones de reacción. La primera se presenta entre 150 y 240 °C, la segunda entre

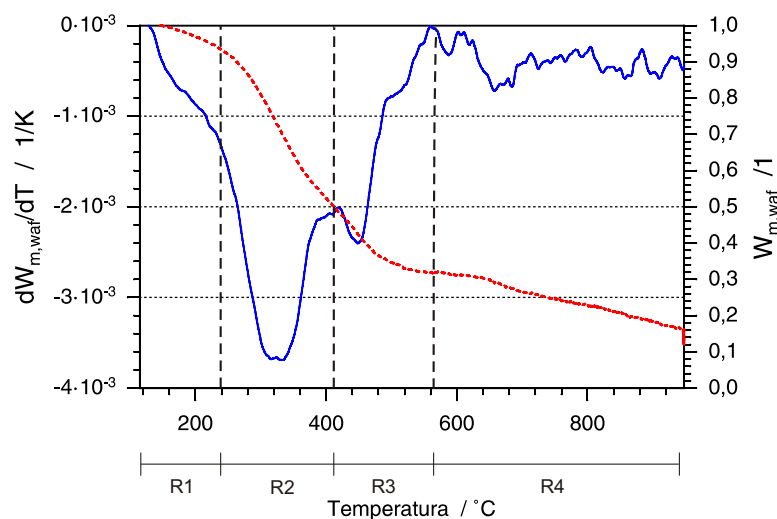


**Figura 4-9:** Experimento de referencia. (a): secado, (b): calentamiento, (c): región de temperatura constante. ( $m=1$  g,  $D_p$  intervalo=1 - 0,85 mm,  $\kappa=5$  K/min,  $T_f=950$  °C,  $\Phi_V=1,5$  l/min)

240 y 415 °C, la tercera entre 415 y 580 °C y la última región está asociada a la región con temperaturas mayores a 570 °C. Las señales más pronunciadas y de mayor altura están asociadas a una mayor pérdida de masa como consecuencia de la reacción. Éstas se presentan a 310 y 450 °C.

En la curva que corresponde a la derivada de la pérdida de masa (Figura 4-10) se observan señales de baja intensidad que corresponden a fluctuaciones (ruido en la señal) las cuales se hacen más fuertes a temperaturas mayores a 600 °C. Las últimas señales se deben a que a temperaturas mayores a 600 °C la masa en el crisol es poca comparada con la que había inicialmente haciendo que el sistema sea sensible al suministro de gas de arrastre.

La Figura 4-11 presenta la curva de pérdida de masa y la derivada de la pérdida de masa para la pirólisis del cuesco de palma a 3 K/min obtenida por Gomez et al. [57]. Cuando se comparan las curvas de pérdida de masa de los biosólidos y del cuesco de palma se observa una diferencia significativa a temperaturas mayores a 700 °C, al contrario de los biosólidos el cuesco de palma no presenta variación en la pérdida de masa y su curva se aplanan volviéndose asintótica. Esto se debe a que a temperaturas mayores a 700 °C los biosólidos siguen reaccionando. Respecto a la curva de la derivada de pérdida de masa para los dos materiales se observa que los picos característicos del cuesco de palma son más angostos y altos indicando que las reacciones ocurren de manera más rápida. Adicionalmente se observa que los picos de

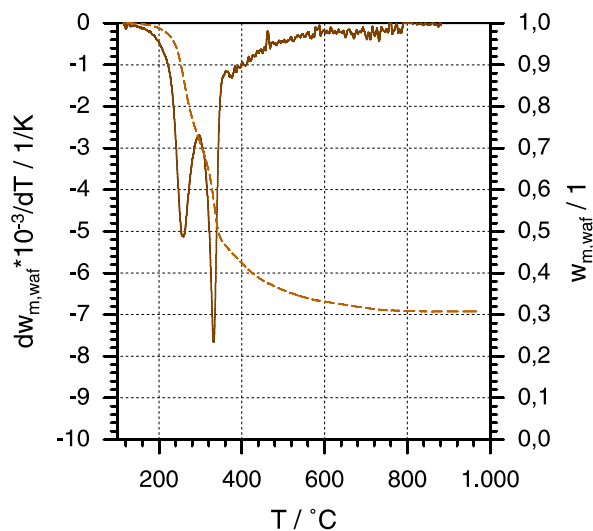


**Figura 4-10:** Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura para el experimento de referencia. R1, R2, R3 y R4 corresponden a regiones de reacción. ( $m=1$  g,  $D_p$  intervalo=1 - 0,85 mm,  $\kappa=5$  K/min,  $T_f=950$  °C,  $\Phi_V=1,5$  l/min).

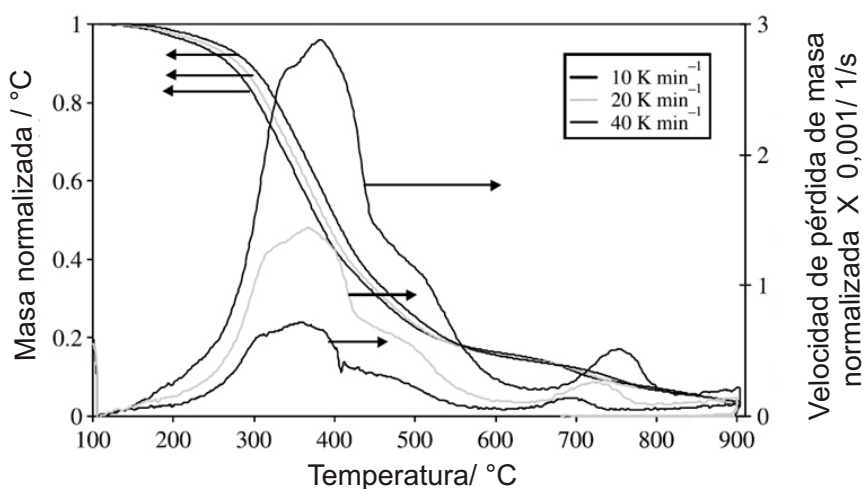
reacción para la pirólisis de cuesco de palma aparecen a temperaturas menores que los picos de reacción de la pirólisis de biosólidos. El primer pico de la derivada de la pérdida de masa para el cuesco de palma tiene el punto mínimo en 263 °C y el segundo en 335 °C, con una diferencia de 47 °C y 115 °C respectivamente respecto a la temperatura a la que aparece el mínimo en los picos más pronunciados de los biosólidos. Esto se debe a diferencias de composición entre los materiales y a que las reacciones en el cuesco se dan de manera más rápida.

Las curvas de pérdida de masa y de la derivada de pérdida de masa obtenidas en el presente trabajo siguen el mismo patrón de las curvas obtenidas por Scott et al. [113] (ver Figura 4-12) para biosólidos digeridos en el que el pico más largo es ancho.





**Figura 4-11:** Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura para la pirólisis de cuesco de palma.  $D_p < 0,5$  mm,  $\kappa = 3$  K/min,  $T_f = 968$  °C,  $\Phi_V = 1,5$  l/min, ( $m$  no reportada). [57]



Ejes traducidos

**Figura 4-12:** Pérdida de masa y derivada de la pérdida de masa con respecto a la temperatura para la pirólisis de biosólido digerido. ( $m = 4$  mg,  $D_p$  intervalo = 1,4 - 1,7 mm,  $\kappa = 10, 20$  y 40 K/min,  $T_f = 900$  °C ( $\Phi_V$  no reportado) [113]