

# ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA PIROLÍTICA DEL ALPEORUJO MEDIANTE EL MODELO ISO-CONVERSIONAL PROPUESTO POR OZAWA-FLYNN-WALL

Calero de Hoces, Mónica<sup>(1)</sup>; Blázquez García, Gabriel<sup>(1)</sup>; Iáñez Rodríguez, Irene<sup>(1)</sup>; Ronda Gálvez, Alicia<sup>(1)</sup>; Martín Lara, M<sup>a</sup> Ángeles<sup>(1)</sup>

mcaleroh@ugr.es

Universidad de Granada, Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química

## RESUMEN

El presente trabajo presenta los resultados obtenidos en el estudio de la cinética del proceso de descomposición térmica en atmósfera inerte de nitrógeno del alpeorujo mediante termogravimetría (TGA) en modo dinámico utilizando distintas velocidades de calefacción (5, 10 y 20 °C/min). La cinética del proceso ha sido evaluada basándose en el modelo sencillo iso-conversional propuesto por Ozawa-Flynn-Wall.

En primer lugar se presentan las curvas experimentales de pérdida de masa frente a la temperatura de los experimentos dinámicos a las tres velocidades de calefacción. En general se observa que un aumento de la velocidad de calefacción produce un desplazamiento de las curvas a temperaturas mayores. Este comportamiento se da por lo general en cualquier análisis termogravimétrico, y se puede interpretar como una consecuencia de la forma matemática de la ley cinética del proceso, suponiendo transmisión de calor infinitamente rápida y parámetros cinéticos constantes.

Por otra parte, el perfil de la curva DTG muestra que existen cuatro etapas de degradación, asociadas a la humedad y los principales componentes del alpeorujo (hemicelulosa, celulosa y lignina). Se observa un primer pico alrededor de 100°C, y se debe a la humedad que se evapora del sólido antes de que éste empiece a descomponerse, observándose una pequeña pérdida de masa. El segundo y tercer pico se encuentran en la etapa principal de pérdida de masa, entre 250 y 400°C, y corresponden, por tanto, a la formación de compuestos volátiles, básicamente hidrocarburos alifáticos de cadena corta. El cuarto y último pico se presenta a temperaturas superiores a 400 °C y corresponde principalmente a la descomposición de la lignina.

En el intervalo de valores del grado de conversión analizado (0,1 – 0,9), la energía de activación aumenta con el grado de conversión para el modelo cinético estudiado (Ozawa-Flynn-Wall) proporcionando valores entre los 85,8 y los 214,5 kJ/mol. Estas variaciones en la energía de activación en función del grado de conversión sugieren que la pirólisis del alpeorujo tiene una cinética compleja consistente en diversas reacciones con energías de activación diferentes.

**Palabras clave:** Alpeorujo; Cinética; Pirólisis.

## 1. Introducción

El cultivo del olivo se remonta a los tiempos de la prehistoria, cuando comenzó en las etapas paleolítica y neolítica, en Oriente Próximo y Asia Menor. Esta antigüedad, junto con su facilidad de propagación es causa de la amplia difusión de la especie. A partir de aquí y por medio de los flujos comerciales y militares de la historia se fue extendiendo alrededor del mediterráneo y, posteriormente al resto del mundo con un clima similar. La extensión de la cultura del olivo en la cuenca mediterránea se confunde con la historia de sus civilizaciones y ha estado estrechamente relacionada con las necesidades religiosas, socioculturales, medicinales y nutricionales del hombre. Hoy en día se mantiene como una parte esencial de las prácticas agrícolas de la región mediterránea. La producción de aceite de oliva, es por lo tanto, una de las industrias agrícolas más tradicionales, y todavía es de principal importancia para la economía de la mayoría de sus países, siendo más acentuada esta importancia para la comunidad autónoma española de Andalucía, la cual es la mayor productora de aceite de oliva del mundo.

Aunque la producción de aceite de oliva tiene una gran tradición, inevitablemente el transcurso del tiempo y el surgimiento de nuevas tecnologías han supuesto un mayor grado de automatización y mejoras en su obtención, pero no en el tratamiento y eliminación de los residuos. En la década de los setenta, el sistema de prensa para la extracción del aceite de la aceituna ya molida, el cual era discontinuo, necesitaba más mano de obra y conseguía rendimientos horarios bajos se sustituyó por las nuevas técnicas de centrifugación en sistema continuo. En este sistema de centrifugación, la pasta resultante de la molienda en almazara de la aceituna se separaba en tres fases: Orujo, alpechín y aceite de oliva. La correcta separación de la fase sólida (orujo de oliva) de las líquidas (aceite y alpechín) se realizaba mediante la adición de agua a la pasta de aceituna con el fin de fluidificarla y lograr así un funcionamiento óptimo de la centrífuga, si bien se incrementa el consumo de agua y, sobre todo, también el vertido final de alpechín, principal inconveniente de este sistema de extracción debido a su elevada carga contaminante.

El sector intentó paliar la problemática generada por el alpechín, buscando medios para su aprovechamiento y depuración, si bien no fueron considerados suficientemente eficaces ni económicamente viables, razón por la cual esta técnica de elaboración evolucionó en el sentido de diseñar instalaciones capaces de funcionar con el menor caudal posible de agua de fluidificación de la pasta.

Así, a finales de la campaña oleícola 1991-1992 se presentó el nuevo sistema de centrifugación de dos fases, también llamado “ecológico”, que efectúa la separación del aceite sin adición de agua al decánter o con una adición mínima, dependiendo de la humedad de la aceituna a tratar. Actualmente más del 90% de las almazaras en España operan con este sistema.

Entre las ventajas de este nuevo sistema de extracción, cabe señalar que permite obtener un aceite cualitativamente superior debido a su mayor contenido en agentes antioxidantes, lo que le otorga una mayor estabilidad frente a los fenómenos oxidativos, consigue un caudal de trabajo similar o superior al de tres fases y una importante reducción del consumo de agua (65-70%), con el consiguiente ahorro en energía de calefacción. Sin embargo, la ventaja más importante de este sistema es que no genera alpechín, reduciéndose el efluente acuoso generado básicamente al agua de lavado de los aceites y, en menor cuantía, al agua de lavado de las aceitunas y limpieza general de la maquinaria, originando como residuo únicamente el orujo de dos fases, también llamado alpeorujo.

Como principales inconvenientes del sistema de dos fases cabe citar el aumento considerable del volumen de alpeorujo producido, debido a la incorporación de la fracción acuosa a la del orujo, así como el manejo y aprovechamiento del mismo. La gran abundancia de sólidos finos y compuestos tales como azúcares, ácidos orgánicos y polialcoholes, le otorgan al alpeorujo una excesiva fluidez que se traduce en problemas para su almacenamiento, transporte y secado, de modo que el almacenamiento tradicional del orujo en superficies abiertas ha tenido que sustituirse por el vertido en balsas, mientras que para su transporte interno las cintas transportadoras se han sustituido por tornillos sinfines cerrados o cintas de cangilones y, para el externo, se deben utilizar camiones con cajas selladas o tipo cuba.

Las peculiares propiedades fisicoquímicas del alpeorujo causan problemas específicos de gestión en las almazaras, que han llevado a la adaptación y transformación de las estrategias tradicionales de valorización. Aunque algunos métodos de tratamiento están fuertemente consolidados en este sector, como la combustión, otras opciones más respetuosas con el medio ambiente deberían ser también consideradas.

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio sobre la degradación térmica de alpeorujo en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> mediante análisis termogravimétrico. Asimismo, para realizar el análisis cinético de dicho proceso de degradación se emplearon tres velocidades de calentamiento diferentes. Con ello, se pretende estudiar cómo varía la energía de activación con el grado de conversión durante este proceso.

## 2. Material y métodos

### 2.1. Alpeorujo

El alpeorujo fue suministrado por una industria de extracción de aceite, “Vadolivo, S.A.”, localizada en Jaén. La muestra se secó a temperatura ambiente hasta conseguir una pesada constante. Posteriormente fue molida y tamizada, eligiéndose para los análisis la fracción <1mm.

### 2.2. Procedimiento experimental

Para el estudio de la cinética de descomposición del alpeorujo en atmósfera inerte se empleó una termo balanza marca Perkin Elmer modelo STA 6000. El portamuestras se encuentra en el interior de un horno cilíndrico vertical por el que circulan el gas inerte (N<sub>2</sub>). La medida de la temperatura se realiza con un termopar situado bajo el portamuestras a la menor distancia posible.

Se realizaron un total de tres experimentos en atmósfera de N<sub>2</sub> en condiciones dinámicas con tres velocidades de calefacción (5, 10 y 20 °C/min). Todos los experimentos se realizaron con una masa inicial de muestra de unos 60 mg y un flujo del gas portador de 20 mL/min y por duplicado.

Cada curva obtenida es el resultado de la diferencia entre la curva correspondiente a la muestra y la de un blanco en las mismas condiciones y en ausencia de muestra. De este modo se elimina el efecto del empuje del gas portador debido al incremento de caudal al aumentar la temperatura del horno.

En todos los casos, la temperatura utilizada es la temperatura medida directamente con el termopar en la termobalanza bajo la muestra, no la teórica asignada según la velocidad de calefacción, de manera que se tienen en cuenta pequeñas desviaciones que puedan ocurrir de un punto a otro.

### 2.3. Modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall

Los ensayos termogravimétricos permiten la caracterización cinética de los procesos de degradación térmica. Para llevar a cabo estos estudios, se define el parámetro grado de conversión( $\alpha$ ) como fracción de masa que ha reaccionado:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (1)$$

Siendo  $m$  la masa de muestra a un tiempo determinado  $t$ ,  $m_0$  la masa inicial de muestra y  $m_f$  la masa final.

El grado de la descomposición térmica,  $\alpha$ , puede expresarse como una función dependiente de las variables  $\alpha$  y  $T$  (temperatura), expresión que se conoce como ecuación de velocidad:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (2)$$

donde  $t$  es el tiempo,  $k(T)$  es la constante cinética y  $f(\alpha)$  es la llamada función cinética que representa la contribución de la dependencia con el grado de conversión.

Por otro lado, el modelo prácticamente universal que se acepta para ajustar y modelizar la dependencia de la velocidad de la reacción con la temperatura  $k(T)$  en un proceso de degradación térmica es la ecuación de Arrhenius:

$$k(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (3)$$

Donde  $A$  es el factor de pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación y  $R$  es la constante universal de los gases ideales.

De este modo, la ecuación que representa el modelo de la ecuación de velocidad queda:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Como en un régimen de calentamiento dinámico la temperatura varía a una velocidad constante y controlada,  $\beta$ , la variación en el grado de conversión puede ser analizada como una función de la temperatura de la forma siguiente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \rightarrow \left\{ \beta = \frac{dT}{dt} \right\} \rightarrow \frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \beta \quad (5)$$

donde  $\beta$  es la velocidad de calefacción.

Combinando las ecuaciones (4) y (5) se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) f(\alpha) \quad (6)$$

La dificultad del análisis cinético reside precisamente en la determinación de la función  $f(\alpha)$ , debido a la existencia de numerosos mecanismos y modelos de degradación con sus correspondientes  $f(\alpha)$ .

Los métodos isoconversionales permiten obtener los parámetros cinéticos sin la necesidad de presuponer ningún tipo de cinética en los estadios iniciales del análisis. Estos métodos se basan en la suposición de que la velocidad de descomposición ( $da/dt$ ), para un determinado grado de conversión  $\alpha$  fijo, es sólo función de la temperatura.

De acuerdo con el método de Ozawa-Flynn-Wall [2-4], un gráfico  $\log \beta$  frente a  $1/T$  (a un grado de conversión concreto) proporciona la energía de activación, sin ninguna suposición acerca de la función integral.

### 3. Discusión de resultados

En la Figura 1 se han representado las curvas experimentales de pérdida de masa frente a la temperatura de los experimentos dinámicos a las tres velocidades de calefacción para el residuo nativo. En las gráficas,  $w$  se define como la fracción másica de sólido (incluyendo tanto al residuo formado como al reactivo sólido no reaccionado), es decir, representa la relación entre la masa total de sólido en cualquier instante ( $m$ ) con respecto a la masa de sólido inicial ( $m_0$ ).

En general se observa que un aumento de la velocidad de calefacción produce un desplazamiento de las curvas a temperaturas mayores. Cuanto mayor es la energía de activación o menor el factor pre-exponencial de un proceso, más sensible resulta éste a la velocidad de calefacción. Este comportamiento se da por lo general en cualquier análisis termogravimétrico, y se puede interpretar

como una consecuencia de la forma matemática de la ley cinética del proceso, suponiendo transmisión de calor infinitamente rápida y parámetros cinéticos constantes [5].

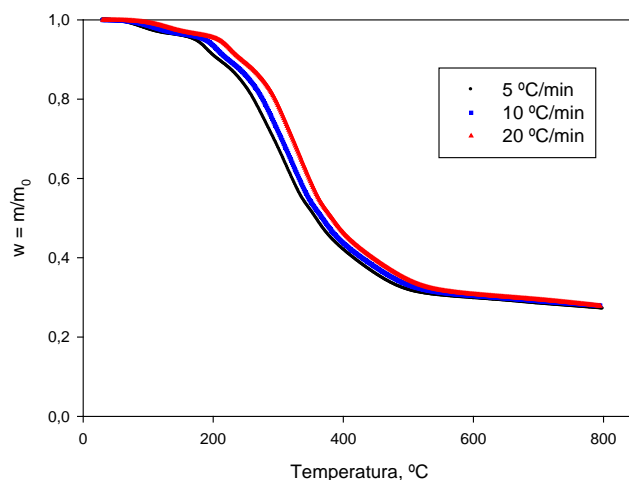


Figura 1. Efecto de la velocidad de calefacción (5, 10 y 20 °C/min) en los termogramas (TGs) experimentales de la pirólisis del hueso de aceituna.

En atmósfera de nitrógeno, la descomposición principal tiene lugar en un intervalo de temperaturas entre 200°C y 500°C, determinándose un contenido de humedad de aproximadamente el 7%, un contenido en volátiles próximo al 65% y la cantidad de residuo sólido final (cenizas + carbono fijo) aproximadamente del 28%.

Por otra parte, la representación de los datos de las curvas de TGs mediante el uso de las curvas derivadas (DTGs) proporciona información útil en el sentido de que éstas permiten apreciar de forma más clara pequeños cambios difícilmente observables en las curvas de TGs. El cálculo de las curvas DTGs debe realizarse con precaución, puesto que también pequeños errores experimentales de fluctuación se ven magnificados con estas curvas.

En las curvas de DTGs de la Figura 2 se han representado los valores de  $dw/dt$  frente a la temperatura  $T$ . En esta Figura se aprecia como la descomposición pirolítica a diferentes velocidades de calefacción sigue una misma tendencia tal y como se había observado en las curvas de TGs.

En la Figura 2 es posible distinguir cuatro picos. El primero tiene lugar alrededor de 100°C y se debe a la humedad que se evapora del sólido antes de que éste empiece a descomponerse, observándose una pequeña pérdida de masa. El segundo y tercer pico tienen lugar en la etapa principal de pérdida de masa, entre 250 y 400°C, y corresponde por tanto a la formación de compuestos volátiles, básicamente hidrocarburos alifáticos de cadena corta. Entre la pérdida de humedad y 250 °C hay un hombro asociado por numerosos autores a la descomposición de la hemicelulosa [6-8]. Entre 325°C y 400 °C hay un pico asociado a la pirolisis de la celulosa. Finalmente, el último pico tiene lugar a partir de 400 °C (descomponiéndose a altas temperaturas) y corresponde principalmente a la descomposición de la lignina.

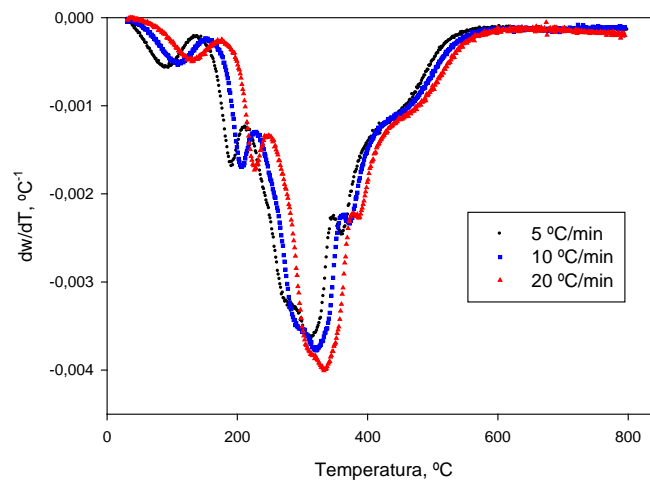


Figura 2. Curvas derivadas (DTGs) a diferentes velocidades de calefacción (5, 10 y 20 °C/min) de la pirolisis del hueso de aceituna.

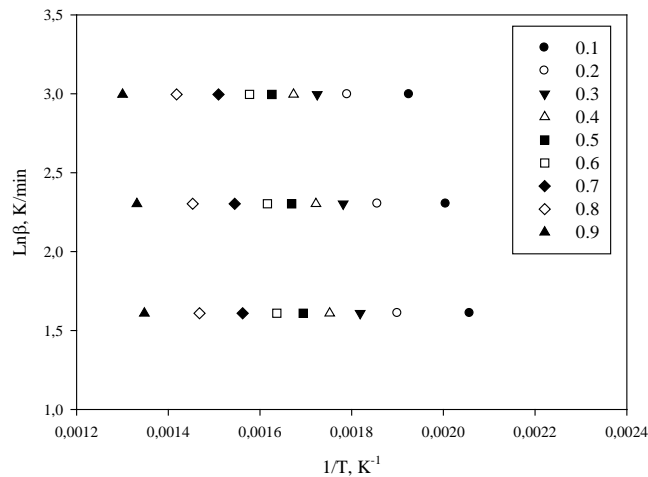


Figura 3. Rectas de ajuste obtenidas con el modelo cinético de Ozawa-Flynn-Wall para diferentes grados de conversión.

En la Tabla 1 se muestran los valores de las pendientes de las rectas para cada uno de los grados de conversión y los respectivos coeficientes de correlación. Los valores obtenidos del coeficiente de correlación son mayores que 0,95, así que se puede decir que el modelo de Ozawa-Flynn-Wall presenta una buena linealidad para la interpretación cinética del proceso de degradación térmica pirolítica del alpeorujo. También se presentan en la Tabla 1 los valores de la energía de activación obtenidos para cada uno de los grados de conversión. Como se puede ver en la tabla, estos valores van aumentando a medida que aumenta el grado de conversión de la muestra. Este incremento en la energía de activación se representa en la Figura 4.

Tabla 1. Pendientes y coeficientes de correlación para cada recta de ajuste obtenida con el método de Ozawa-Flynn-Wall y valores de energía de activación obtenidos.

$\alpha$	Ensayos A			Ensayos B - Duplicado			$E_{a, media}, \text{ kJ/mol}$
	Pendiente	$R^2$	$E_a, \text{ kJ/mol}$	Pendiente	$R^2$	$E_a, \text{ kJ/mol}$	
0,1	-10350,9	0,99	81,8	-11360,2	0,97	89,8	$85,8 \pm 5,6$
0,2	-12473,6	0,99	98,6	-12405,8	0,99	98,1	$98,4 \pm 0,4$
0,3	-14583,3	0,99	115,3	-15702,3	0,96	124,1	$119,7 \pm 6,2$
0,4	-17277,4	0,98	136,6	-16774,7	0,97	132,6	$134,6 \pm 2,8$
0,5	-19793,0	0,98	156,5	-18004,8	0,98	142,3	$149,4 \pm 10,0$
0,6	-22582,8	0,97	178,5	-23281,2	0,98	184,1	$181,3 \pm 3,9$
0,7	-25325,3	0,96	200,2	-24831,1	0,99	196,3	$198,3 \pm 2,8$
0,8	-26283,3	0,95	207,8	-26665,1	0,98	210,8	$209,3 \pm 2,1$
0,9	-28280,0	0,97	223,6	-25977,4	0,99	205,4	$214,5 \pm 12,9$

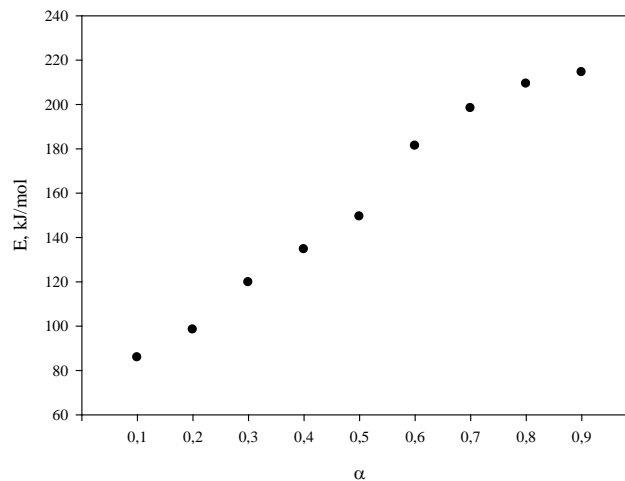


Figura 4. Valores de energía de activación en función del grado de conversión.

Estas variaciones en la energía de activación en función del grado de conversión sugieren que la pirólisis del alpeorujó tiene una cinética compleja consistente en diversas reacciones con energías de activación diferentes.

#### 4. Conclusiones y consideraciones finales

Las curvas termogravimétricas de la pirólisis de alpeorajo muestran 4 etapas diferenciadas de desvolatilización entre las temperaturas ensayadas. La primera etapa está relacionada con la pérdida de humedad, las siguientes tres etapas con la descomposición de la hemicelulosa (pequeño hombro observado en el termograma), celulosa y lignina presentes en el alpeorajo.

El análisis cinético con el método isoconversional de Ozawa-Flynn-Wall mostró un aumento en la energía de activación con el grado de conversión, tomando valores comprendidos entre 81,8 y los 223,6 kJ/mol. Estas variaciones en la energía de activación en función del grado de conversión sugieren que la pirólisis del alpeorajo tiene una cinética compleja consistente en diversas reacciones con energías de activación diferentes.

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad de Granada la financiación recibida mediante un Proyecto Precompetitivo del Plan Propio 2014.

#### 6. Referencias

- [1] DOYLE, C.D. *Series approximations to equation of thermogravimetric data*. Nature, 1965, vol. 207, pp. 290-291.
- [2] OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1965, vol. 38, pp. 1881-1886.
- [3] FLYNN, J.H., WALL, J. Quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. Polymer Letters, 1966, vol. B4, pp. 323-328.
- [4] FLYNN, J.H., WALL, J. Quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. J. Res. Bur. Stand., 1966, vol. 70A, pp. 487-523.
- [5] BLÁZQUEZ, G., CALERO, M., MARTÍNEZ, C., COTES, M.T., RONDA, A., MARTÍN-LARA, M.A. *Characterization and modeling of pyrolysis of the two-phase olive mill solid waste*. Fuel Process. Technol., 2014, vol.126, pp. 104-111.
- [6] PĂRĂRIȚĂ, E., BREBU, M., AZHAR UDDIN, Md., YANIK, J., VASILE, C. *Pyrolysis behaviors of various biomasses*. Polym. Degrad. Stabil., 2014, vol. 100, pp. 1-9.
- [7] CELEBI, M.C., KARATEPE, N. *An Investigation of Thermal Decomposition Behavior of Hazelnut Shells*. Int. J. Green Energy, 2015, vol. 12, pp. 93-97.
- [8] CHEN, D.Y., ZHENG, Y., ZHU, X.F. *In-depth investigation on the pyrolysis kinetics of raw biomass. Part I: kinetic analysis for the drying and devolatilization stages*. Bioresour. Technol., 2013, vol. 131, pp. 40-46.