

Características energéticas de combustibles densificados de residuos de la uva isabella (*Vitis labrusca* L.)

Andrés Felipe Rojas González,^{1*} Ángela Viviana Ruales Salcedo,²
Francisco Velasco³

¹Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Departamento de Ingeniería Química, Campus La Nubia, Manizales, Colombia.

²Estudiante de Doctorado Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Departamento de Ingeniería Química, Campus La Nubia, Manizales, Colombia

³Director Técnico, Laboratorio de Combustión Combustibles - LCC, Universidad del Valle, Ciudadela Meléndez, Cali, Colombia.

*Autor para correspondencia: anfrojasgo@unal.edu.co

RESUMEN

Los procesos de densificación son utilizados para mejorar las características fisicoquímicas de biomasa, con la finalidad de que esta sea empleada como combustible. En este trabajo se muestran los resultados de las características energéticas que presentan los residuos provenientes del cultivo (sarmientos) y producción de jugo de uva (hollejos, escobajos y semillas), al ser densificados. Para evaluar las características energéticas, tanto los residuos como las briquetas se caracterizaron respecto a su análisis próximo, análisis último y se determinó el índice de reactividad por medio de la relación materia volátil/carbono fijo (MV/CF). Se encontró no fue posible densificar las semillas por la presencia de aceite en su composición pero es el residuo de mayor HHV. También se encontró que el proceso de densificación favorece la concentración de energía y se recomienda elaborar briquetas con la mezcla de los residuos tal cual se obtienen en el cultivo y procesamiento de la uva.

Palabras clave: residuos de uva, combustibles densificados, características energéticas.

Editor: Hernández Fernández, J.

Citation: Gamboa, M. (2015). Características energéticas de combustibles densificados de residuos de la uva isabella (*Vitis labrusca* L.) *Revista Mutis* 5(2); págs. 5-15.

Received: August 2, 2015. **Accepted:** September 5, 2015. **Published online:** December 31, 2015.

Copyright: ©2015 Gamboa. This is an open-access article, which permits unrestricted use, distributions and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited.

Competing Interests: The authors have no conflict of interest.

Densified fuels energy characteristics of waste from isabella grapes (*Vitis labrusca* L.)

ABSTRACT

Densification processes are used to enhance the physicochemical characteristics of biomass, in order to be used as a fuel. In this paper the energy characteristics results of waste from crop (shoots) and grape juice production (skins, seeds and stalks), when they are densified, are presented. To establish the energy characteristics, both as waste briquettes were characterized regarding their proximal analysis, elemental analysis and calorific power, and the reactivity index was determined by the volatile / fixed carbon



(MV / CF) material relationship. It was found that the seeds were not possible densified by oil presence in their composition but it is waste of higher HHV. It was also found that the densification process benefits the energy concentration and it is recommended to produce briquettes mixing the waste obtained in the crop and processing of grapes.

Keywords: grape waste, densified fuels, energetic characteristics.

INTRODUCCIÓN

En los procesos de producción y transformación de la uva son generados residuos que poseen características de interés para el uso agronómico, alimentario, farmacéutico/cosmético y energético. Se han encontrado estudios donde algunos de estos residuos son utilizados como materia prima en la producción de pulpa de papel (Peralbo-Molina, A. & Luque de Castro, M. D., 2013), carbón activado (Jimenez-Cordero, D. *et al.*, 2014), extracción de compuestos antioxidantes (Da Porto, C. *et al.*, 2013), y suplemento de bebidas (Toaldo, I. M. *et al.*, 2013), entre otros. En Colombia, la producción de uva es de aproximadamente 24.000 t/año (Agronet, 2011), la cual es destinada a la producción de pulpas, zumos, mermeladas, bebidas alcohólicas y consumo en refresco. Actualmente en el país, estos residuos son de poco valor económico debido a que no se realiza un aprovechamiento importante de ellos y se encuentra poca información en este tema.

El valor energético y económico de la biomasa se puede incrementar por medio de procesos que mejoren sus características, disminuyendo la humedad, aumentando la densidad y por tanto concentrando su energía. Algunos de los procesos que se utilizan con esta finalidad son la producción de combustibles densificados, como *pellets* y briquetas y la obtención de carbonizados por medio del procesos de pirólisis. La biomasa en su forma original tiene bajo valor económico debido a que presenta alto contenido de humedad, irregularidad en la forma y tamaño, y baja densidad aparente. Una alternativa utilizada para aumentar el valor económico y energético de la biomasa es realizar pretratamientos como secado, molienda y densificación (Mediavilla, I. *et al.*, 2009). Las briquetas y *pellets* producidos por densificación a partir de biomasa, son una forma de biocombustibles sólidos densificados, elaborados de residuos lignocelulósicos

comprimidos a alta presión y temperatura. Aquí la temperatura hace que el almidón y las proteínas presentes en la biomasa actúen como agentes aglutinantes que contribuyen a la dureza y durabilidad de las briquetas (Chen, L. *et al.*, 2009; Kaliyan, N. & Morey, R. V., 2009). Uno de los principales objetivos de la densificación es aumentar la densidad aparente de la biomasa (de 40–200 kg m⁻³ a 600–800 kg m⁻³) para reducir los costos de transporte, manejo y almacenamiento, facilitando su uso directo en combustión, co-combustión, gasificación y pirólisis (Kaliyan, N. & Morey, R. V., 2009).

En la elaboración de materiales densificados generalmente son utilizadas dos técnicas: aglomeración por secado y aglomeración por presión. En la primera, los aglomerados se forman durante el movimiento adecuado de los materiales particulados con un agente aglutinante. En la aglomeración por presión, las partículas de biomasa se someten a alta presión dentro de un volumen confinado, con la finalidad de aumentar la densidad del material (Kaliyan, N. & Morey, R. V., 2009).

La producción y la calidad de las briquetas provenientes de residuos agrícolas, depende de las características fisicoquímicas propias del material, como la humedad, cenizas y características de flujo. Es por ello que en la elaboración de briquetas se recomienda un contenido de humedad bajo (10–15 %), debido a que un alto contenido de ella implica gasto energético en operaciones de secado y reducción en la temperatura de combustión. El porcentaje de cenizas debe ser inferior a 4 % para no tener problemas de formación de escorias que pueden generar depósitos en las paredes de los hornos. Por otra parte, se recomienda que la materia prima para la elaboración de las briquetas tenga un tamaño de partícula, diámetro equivalente, entre 6 a 8 mm, de esta manera puede fluir fácilmente en cintas transportadoras, tolvas y silos de almacenamiento (Chen, L. *et al.*, 2009).

La calidad de los biocombustibles densificados se determina a través de su resistencia mecánica y durabilidad, estas dos características dependen de los componentes de la biomasa como el almidón, proteína, fibra, lignina y aceite/grasa. El almidón en presencia de humedad y calor, actúa como un agente aglutinante. Por este motivo, durante el proceso de densificación, el cizallamiento mecánico mejora la gelatinización del almidón y cuanto mayor es el porcentaje de gelatinización, mayor es la durabilidad del material densificado

(Kaliyan, N. & Morey, R. V., 2009). En cuanto a las proteínas, su desnaturalización y plastificación como resultado de los efectos combinados de calor, humedad y cizallamiento en la densificación, permite su funcionalidad como aglutinante, contribuyendo a la dureza y durabilidad de las briquetas (Chen, L. *et al.*, 2009; Kaliyan, N. *et al.*, 2009). Respecto a la influencia de las fibras, la fibra soluble aumenta la viscosidad, afectando positivamente la estructura del material densificado. La fibra insoluble no permite una buena unión entre las partículas, dando lugar a puntos débiles que generan fragmentación. De otro lado, la grasa/aceite actúa como un lubricante entre las partículas, generando baja durabilidad en los materiales densificados. Adicionalmente, la grasa/aceite inhibe las propiedades de unión de los componentes solubles como almidón, proteína y fibra. Finalmente, la lignina se ablanda y se funde a altas temperaturas, exhibiendo propiedades termoestables (Chen, L. *et al.*, 2009) y actuando como un aglutinante en los materiales densificados (Kaliyan, N. & Morey, R.V., 2009).

El objetivo de este artículo es determinar las características energéticas de combustibles densificados (briquetas), preparados a partir de: i) sarmientos, que son un residuo de la poda del cultivo de la vid, y ii) escobajos, hollejos y semillas, residuos de la producción de pulpa de uva. Para establecer las características energéticas, se comparó el poder calorífico superior y el índice de reactividad determinado mediante la relación materia volátil/carbono fijo (MV/CF) entre los mismos residuos y las briquetas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Obtención de los residuos de uva

Los escobajos (ES), hollejos (HO) y semillas (SM), se obtienen en una pequeña empresa productora de pulpa de uva localizada en el municipio de Buga, en el centro del Valle del Cauca. El tiempo transcurrido entre la generación de los residuos y su almacenamiento (-20 °C) es menor a 8 horas, con la finalidad de minimizar los cambios bioquímicos que se puedan presentar. Los sarmientos (SR) se obtienen de las labores de poda de un cultivo de vid, con enrejado horizontal, localizado en el municipio de Guacarí (Valle del Cauca). Esta labor de poda, o coste de las ramas superfluas o sarmientos, se llevó a cabo a tres vides elegidas al azar de la misma edad (13 años) y ciclo vegetativo. Las

SM y HO se separan manualmente y al igual que los SR y ES, se secan en un horno a 70 °C, hasta alcanzar peso constante. Después del secado, los residuos se muelen en un molino de impacto (Retsch SR200), hasta alcanzar un tamaño de partícula menor o igual a 1 mm. Las muestras se almacenan en bolsas de polietileno con cierre hermético a temperatura ambiente. Para los análisis se utilizó un tamaño de partícula de material más fino que la malla 60 (menor a 0,246 mm).

Tratamiento y caracterización de los residuos

Los residuos se caracterizaron por medio del análisis próximo, último y poder calorífico. A través del análisis próximo se determina el porcentaje de humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo de los residuos, según la norma ASTM D7582-12. Los análisis se realizan utilizando aproximadamente 1 g de muestra en un analizador termogravimétrico marca Leco, TGA-601. El análisis último se lleva a cabo en un analizador Leco CHN-628 para determinar el contenido de carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N) según la norma ASTM D5373-14 y en un Leco S-632 para cuantificar azufre (S) de acuerdo a la norma ASTM D4239-14. En estos dos equipos se emplea un mismo tamaño de muestra de 0,1 g. Los análisis del poder calorífico se realizan utilizando 1 g de muestra en una bomba calorimétrica marca Leco AC-350, siguiendo la norma ASTM 5865-13.

Producción de combustibles densificados

La producción de las briquetas (combustible densificado) se realiza con base en la metodología propuesta por Chou, C. S. *et al.*, (2009), quienes elaboraron briquetas empleando cascarilla de arroz. Las briquetas se producen a partir de cada uno de los residuos puros (SR, ES, HO y SM) y de dos mezclas entre ellos, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición de las briquetas.

Residuo	Porcentaje en masa (%)					
	BSR	BES	BHO	BSM	BM1	BM2
SR	100	0	0	0	32,7	25
ES	0	100	0	0	18,7	25
HO	0	0	100	0	21,5	25
SM	0	0	0	100	27,1	25

BSR: briquetas de sarmientos, BES: briquetas de escobajos, BHO: briquetas de hollejos, BSM: briquetas de semillas, BM1: briquetas mezcla 1, BM2: briquetas mezcla 2.

Los porcentajes de la mezcla 1 se establecen teniendo en cuenta la proporción de SR y uva que se produce en una hectárea de cultivo, y el porcentaje de ES, HO y SM que se genera en la producción de pulpa de uva. La mezcla 2 se prepara mezclando en proporciones iguales los cuatro residuos.

Para la elaboración de las briquetas, los residuos se secan y muelen a tamaños de partícula de $\pm 1,0$ mm. Se toma una muestra de 30 g, la cual se calienta en un recipiente hasta alcanzar $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posteriormente, este residuo a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ se deposita en un molde cilíndrico de acero de 55,0 mm de diámetro, el cual se encuentra a una temperatura de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. El residuo se comprime en una prensa hidráulica, hasta aproximadamente 58 MPa. La presión y la temperatura que se utiliza en la compresión de las briquetas se seleccionan debido a que son los máximos valores alcanzados en la prensa hidráulica. Transcurrido el tiempo de prensado, el molde se retira de la prensa, se enfría hasta que alcance la temperatura ambiente y se desmolda la briketa.

La producción de combustibles densificados se realiza en dos etapas. En la primera etapa se producen briquetas a partir de SR, empleando cuatro tiempos de prensado de 5, 15, 30 y 45 min., con la finalidad de evaluar la influencia del tiempo de prensado en la resistencia a la compresibilidad de las briquetas y establecer el mejor tiempo de prensado. Una vez se establece el tiempo de prensado, en la segunda etapa se elaboran briquetas a partir de SR, ES, HO, SM y de dos mezclas, a las mismas condiciones de temperatura, presión y tiempo.

Caracterización de los combustibles densificados

Las briquetas después de ser obtenidas, se pesan, se mide el diámetro y la altura con un vernier, se determina la densidad y la resistencia a la compresibilidad. La resistencia a la compresibilidad es la carga máxima que un combustible densificado puede soportar antes de sufrir agrietamiento o rotura. La densidad de las briquetas se determina dividiendo la masa entre el volumen, asumiendo que la briketa es un cilindro. La determinación de la resistencia a la compresibilidad se realiza mediante pruebas de compresión axial y diametral, las cuales consisten en ubicar el combustible densificado entre dos placas planas paralelas y aplicar carga a velocidad constante, hasta que la briketa falla (Kaliyan, N. & Morey,

R. V., 2009). Estas pruebas simulan el esfuerzo a la compresión que se produce en el almacenamiento debido al peso de las briquetas localizadas en la parte superior.

El análisis de resistencia a la compresibilidad se realiza empleando una prensa universal para las pruebas de compresión axial y una prensa sistematizada con una celda de carga de 5 kN (TEDEA-Huntleigh, modelo 615) para la compresión diametral. En las pruebas de compresión axial, la briketa se ubica de forma horizontal y se somete a diferentes cargas de presión hasta una carga máxima de 110,3 MPa (máxima presión de la prensa). Para las pruebas de compresión diametral, la briketa se ubica de forma vertical y se somete a diferentes cargas hasta su fractura. Ambos análisis se llevan a cabo a una misma velocidad de 1,09 mm/min. Los cálculos de resistencia a la compresibilidad (RC) se realizan por medio de la ecuación (1), donde F es la fuerza de colapso (N), d es el diámetro de la briketa (mm) y h es la altura de la briketa (mm).

$$RC = \frac{2}{\pi} * \frac{F}{dh} RC = \frac{2}{\pi} * \frac{F}{dh} \quad (1)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Obtención y preparación de los residuos

Durante el proceso de obtención y preparación de las muestras se determina la composición de los residuos generados en la producción de pulpa de uva, en términos de porcentaje en masa de ES, HO y SM, y la cantidad (en t/ha) de SR obtenidos en la poda de la vid. En la tabla 2 se presentan los resultados de la composición del residuo de la producción de pulpa, junto con datos dados por Toscano, G. *et al.* (2013) en el proceso de elaboración de vino. Los valores obtenidos (en base seca) de uva isabella muestran que las SM son el residuos que se obtiene en mayor proporción (2.6 %), mientras que en la literatura (Toscano, G. *et al.*, 2013), los HO (7.3 %) son generados en mayor cantidad. En los resultados en base húmeda se observa que en los datos de la literatura se genera más del doble de residuos (27.0 %) en comparación con los obtenidos en el presente estudio (10.2 %). Estas diferencias pueden estar asociadas tanto a la variedad de uva como a la tecnología de extracción utilizada.

Tabla 2. Composición del residuo generado en la producción de pulpa de uva.

Residuo	Isabella b.h.	Literatura b.h. ^a	Isabella b.s.	Literatura b.s. ^a
% ES	2,8	3,0	1,1	1,2
% HO	3,7	19,5	1,2	7,3
% SM	3,7	4,5	2,6	2,8
Total	10,2	27,0	4,9	11,3

^a Toscano *et al.*, 2013. b.h.: base húmeda, b.s.: base seca.

De otro lado, la cantidad de SR que se produce en una hectárea (ha) de cultivo de vid se calcula multiplicando la masa del residuo generado en la poda de una planta de vid, con la densidad de siembra del cultivo, la cual es de aproximadamente 2.000 plantas/ha. En la tabla 3 se presenta una comparación de la cantidad de sarmientos generados en las labores de poda de los resultados obtenidos, con datos publicados por Velázquez-Martí, J. M. *et al.* (2011). En esta tabla se observa que los kg de sarmientos en base seca por

planta de la variedad isabella (1,39 kg/planta) es aproximadamente 3 y 2 veces inferior a la variedad Italia y red globe, respectivamente. Sin embargo, la diferencia en las toneladas de SR en base seca por hectárea, entre la variedad isabella y las otras dos variedades son menores, debido a que la densidad de siembra en los cultivos de uva Italia y red globe es de 1.100 plantas/ha (Velázquez-Martí, J. M. *et al.*, 2011). En la figura 1 se muestra el resumen de los resultados presentados en esta sección, junto con las imágenes de cada uno de los residuos.

Tabla 3. Cuantificación de los sarmientos generados en la poda del cultivo de vid.

Variedad	kg SR/planta b.h.	kg SR/planta b.s.	t SR/ha b.s.
Isabella	1,88 ± 0,33	1,39 ± 0,32	2,78
^a Italia	7,24	4,54	5,05
^a Red Globe	4,48	2,81	3,12

^aVelázquez-Martí, B. *et al.*, 2011.

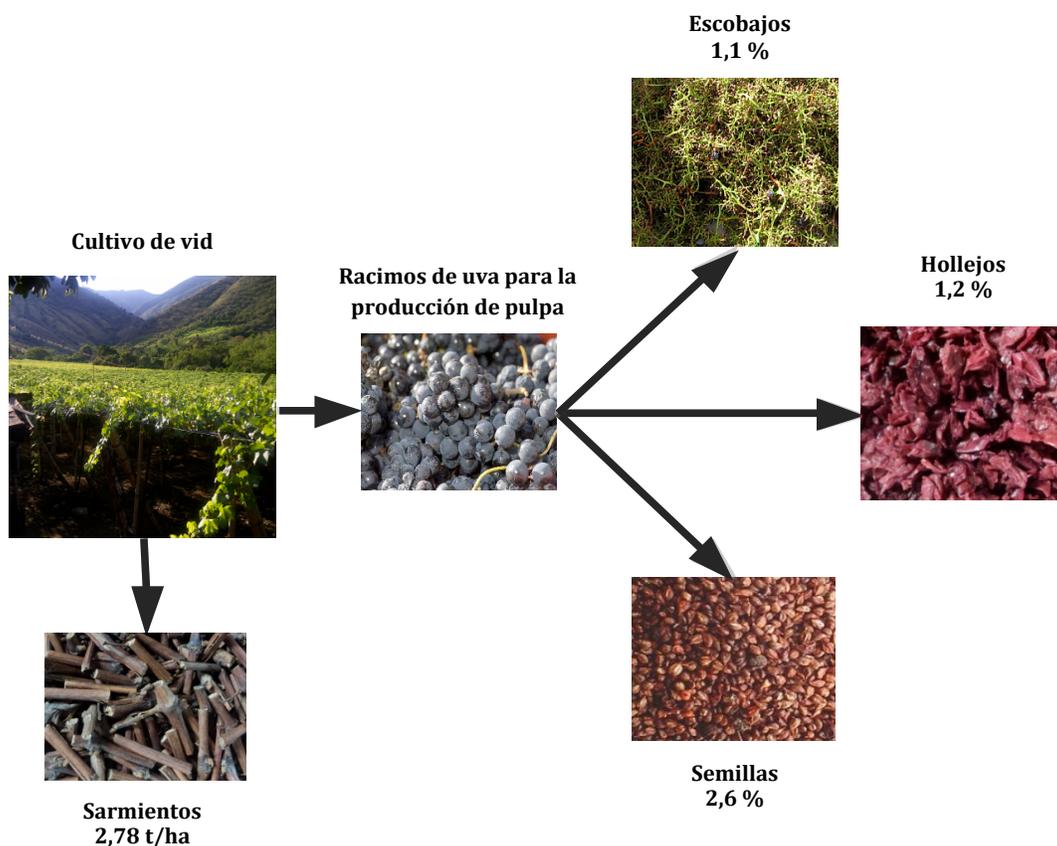


Figura 1. Composición del residuo producido en la producción de pulpa de uva y cuantificación de los sarmientos obtenidos en la poda del cultivo de vid. Todos los valores se reportan en base seca.

Caracterización de los residuos

Los resultados del análisis próximo, último y poder calorífico, se presentan en la tabla 4. Los valores del análisis próximo muestran que el mayor porcentaje de HM (67.70 %) y MV (84.4 %) corresponde a los HO, mientras que el CF (19.80 %) y las CZ (6.33 %) se encuentran en mayor proporción en los ES. En cuanto a los otros residuos, se observa que los SR y SM también presentan alta concentración de MV y CF, respectivamente.

Los resultados del análisis próximo difieren con los reportados por otros autores (Gañán, J. *et al.*, 2006; Fiori, L. *et al.*, 2012; Spinelli, R. *et al.*, 2012; Valente, M. *et al.*, 2015), dado que los valores de HM, CZ y CF de

los residuos estudiados son menores a los de la literatura, y los porcentajes de MV hallados son mayores. Estos valores altos de MV, indican que los residuos de la uva isabella son más reactivos en los procesos de combustión. Respecto a los resultados del análisis último, reportados en la tabla 4, se muestra que las SM tienen el mayor porcentaje de C, N y S. Los SR y ES, al igual que los HO y SM presentan los mayores porcentajes de O e H, respectivamente. El mayor contenido de C en las semillas indica que este residuo es capaz de entregar más energía. Sin embargo, se debe tener en cuenta que posiblemente las SM generan más compuestos contaminantes de tipo NO_x y SO_x en procesos de combustión, debido a los mayores porcentajes de N y S respecto a los otros residuos.

Tabla 4. Análisis próximo, último y poder calorífico de los residuos de uva.

	Residuo					
	SR	ES	HO	SM	M1	M2
Análisis próximo						
%HM	26,10	59,20	67,70	30,60	42,45	45,90
%MV ^a	82,90	73,88	84,14	77,83	80,11	79,67
%CZ ^a	3,42	6,33	3,23	3,25	3,88	4,06
%CF ^a	13,69	19,80	12,64	18,93	16,03	16,27
MV/CF	6,06	3,73	6,66	4,11	5,00	4,90
HHV ^a (MJ/kg)	18,57	17,39	20,59	21,53	19,59	19,52
Análisis último						
%C ^b	50,82	50,82	55,10	57,57	53,57	54,58
%H ^b	7,57	7,54	8,41	8,07	7,88	7,90
%N ^b	0,77	1,12	1,71	2,67	1,55	1,57
%S ^b	0,07	0,07	0,14	0,19	0,12	0,12
%O ^b	40,77	40,45	34,64	31,50	36,88	36,84
Relaciones atómicas						
H/C	1,77	1,77	1,82	1,67	1,77	1,74
O/C	0,60	0,60	0,47	0,41	0,52	0,51

^a Base seca; ^b base seca libre de cenizas.

Caracterización de los combustibles densificados

En la evaluación de la influencia del tiempo de prensado, las briquetas se sometieron a pruebas de compresión axial a diferentes cargas de presión, las cuales no presentaron fractura en todo el transcurso de la prueba. Al finalizar el análisis se observó que la briqueta tenía una consistencia más compacta que antes

de ser sometida a compresión, lo cual indica que las briquetas se pueden someter a mayor presión durante su elaboración, lo que posiblemente mejoraría sus características de resistencia y densidad.

En la figura 2 se presenta la variación de la resistencia a la compresión diametral con el tiempo de prensado de las briquetas de sarmientos. En esta figura se en-

contró que la resistencia a la compresión diametral se incrementa hasta el tiempo de prensado de 30 min y posteriormente, a un tiempo de 45 min, esta resistencia disminuye.

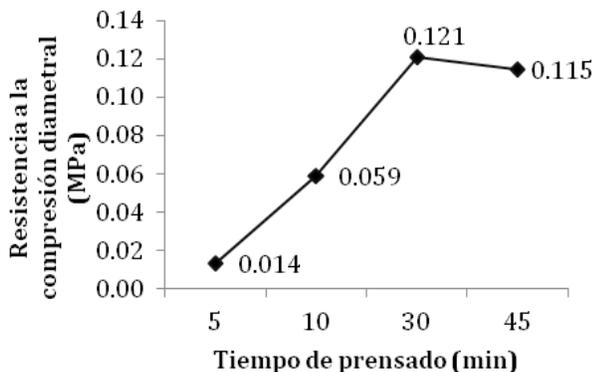


Figura 2. Variación de la resistencia a la tracción diametral con el tiempo de prensado de las briquetas de sarmientos.

El comportamiento de estos resultados podría explicarse en el hecho de que el almidón, las proteínas, la fibra soluble y la lignina de la biomasa actúan como aglutinantes en presencia de calor, y a medida que se incrementa el tiempo de exposición de la biomasa a la presión y temperatura de prensado, el calor

se homogeniza en la briqueta permitiendo que gran parte de los agentes aglutinantes actúen y den mayor resistencia. Sin embargo, transcurrido cierto tiempo de prensado, la temperatura se vuelve homogénea y constante en la biomasa, y esto hace que el aceite contenido en la estructura de la briqueta se solubilice y actúe como lubricante entre las partículas. Con base en los resultados de compresión axial y diametral, se selecciona un tiempo de prensado de 30 min para la producción de las briquetas de sarmientos (BSR), escobajos (BES), hollejos (BHO), semillas (BSM) y de las dos mezclas denominadas BM1 y BM2, como se muestra en la figura 3. Se encontró que las BSM no logran ser compactadas (ver figura 3 BSM) siguiendo la metodología propuesta, esto posiblemente por el alto contenido de aceite en la estructura de las SM, el cual actúa como lubricante entre las partículas e inhibe las propiedades de unión de componentes como almidón, proteína y fibras solubles (Kaliyan, N. & Morey, R. V., 2009). Mientras, las otras briquetas se compactaron sin presentar rompimiento o agrietamiento de las mismas incluidas las briquetas de las M1 y M2, como se muestra en la figura 3, que tienen un importante porcentaje de semillas en su composición, de tal manera que las características lubricantes del aceite presente en las semillas no afectaron la densificación.

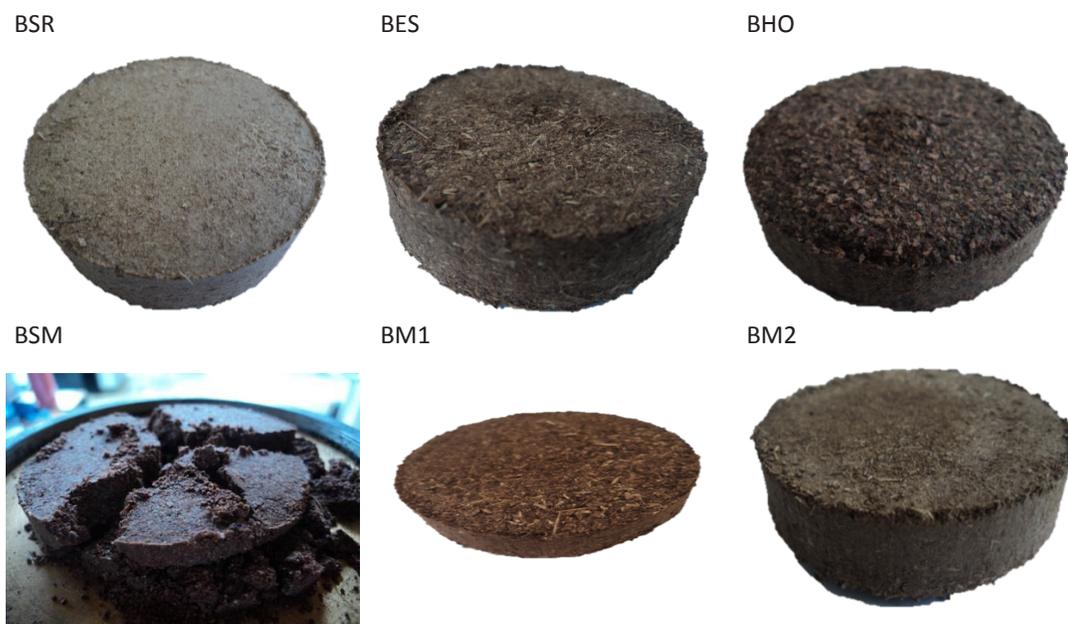


Figura 3. Briquetas producidas con residuos de uva.

En cuanto a los resultados de las características físicas de las briquetas, en la tabla 5 se registra la altura, el diámetro, el peso, la densidad y el valor de resistencia a compresión diametral de las briquetas, a excepción de la BSM que no fue posible compactar. Aquí se puede observar que la altura que alcanzan las briquetas se encuentra en un rango de 13 a 16 mm, y el diámetro es de aproximadamente 55 mm. Dichas dimensiones son equivalentes al tamaño de partícula aproximado del carbón empleados en calderas de parrilla fija, si se desea sustituir parte del carbón empleando estas briquetas en la generación de vapor y energía eléctrica (Medavilla, I. *et al.*, 2009). La masa de las briquetas varía entre 26 a 27 g, esto indica que durante la producción se pierde entre 10 y 13 % de la masa inicial de la biomasa (30

g) destinada para la elaboración de la briqueta. El valor de la densidad absoluta de las briquetas es similar, exceptuando las BSR que presentan una densidad inferior. Aunque se espera que a mayor densidad, la resistencia a la compresión diametral aumente, los resultados no presentaron relación entre estos dos parámetros.

En la tabla también se observa que las BSR y BHO presentan los valores más altos de resistencia a la compresión diametral, esto indica que en condiciones de almacenamiento y transporte, estas briquetas soportan mayor presión que la BES, BM1 y BM2, presentando menores daños por fractura. Las pruebas de resistencia a la compresión axial mostraron que las briquetas pueden soportar altas presiones sin presentar fractura.

Tabla 5. Prueba mecánica de resistencia a la tracción diametral.

Muestra	Altura (mm)	Diámetro (mm)	Masa (g)	Densidad (kg/m ³)	Resistencia a la compresión diametral (MPa)
BSR	16,282 ± 0,231	55,042 ± 0,103	26,451 ± 0,013	682,74	0,121
BES	13,459 ± 0,153	55,172 ± 0,105	26,427 ± 0,673	821,31	0,025
BHO	13,668 ± 0,212	54,915 ± 0,145	27,098 ± 0,192	837,07	0,115
BM1	14,221 ± 0,248	55,072 ± 0,151	27,263 ± 0,361	804,81	0,057
BM2	13,849 ± 0,223	55,019 ± 0,147	26,967 ± 0,208	819,03	0,048

Respecto a las propiedades químicas de las briquetas, estas se determinaron a través del análisis próximo, último y poder calorífico, como se presenta en la tabla 6. El análisis próximo de las briquetas muestra que las BES tienen la mayor concentración de CF (22.15 %), seguidas por las BM1 (17.22 %) y BM2 (17.52 %). El mayor porcentaje de MV se presenta en las BHO (84.98 %) y BSR (81.82 %), mientras que la mayor cantidad de cenizas se encuentran en las BES (6.21 %). El porcentaje de humedad es similar en todas las briquetas, donde el rango varía entre 5.72 y 6.86 %, valores que corresponden a las BHO y BM2, respectivamente.

En los resultados del HHV, mostrados en la tabla 6, las BHO (21,89 MJ/kg) reportan el mayor contenido energético, seguidas por la BM1 (20,15 MJ/kg) y BM2 (20,63 MJ/kg). El mayor HHV en las BHO es congruente con los datos del análisis último, debido a que estas briquetas tienen el mayor porcentaje de C e H y menor contenido de O, respecto a las otras muestras. Lo anterior significa que en su estructura se encuentra mayor número de enlaces C-H, los cuales liberan más energía que los C-O, cuando son sometidos a combustión. La relación entre el HHV y el análisis último también se

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

	Residuo				
	BSR	BES	BHO	BM1	BM2
Análisis próximo					
%HM	6,50	6,30	5,72	6,19	6,82
%MV ^a	81,82	71,65	84,98	79,00	78,58
%CZ ^a	3,34	6,21	2,70	3,79	3,91
%CF ^a	14,85	22,15	12,32	17,22	17,52
MV/CF	5,51	3,23	6,90	4,59	4,49
HHV ^a (MJ/kg)	18,44	18,87	21,89	20,14	20,63
Análisis último					
%C ^b	51,52	54,01	56,20	54,63	54,70
%H ^b	7,35	7,05	8,22	7,64	7,70
%N ^b	0,77	1,86	1,58	1,60	1,63
%S ^b	0,07	0,11	0,14	0,11	0,12
%O ^b	40,30	36,97	33,87	36,02	35,85
Relaciones atómicas					
H/C	1,71	1,57	1,76	1,68	1,60
O/C	0,59	0,51	0,45	0,49	0,47

^aBase seca; ^bbase seca libre de cenizas.

observa en las BSR y BES, las cuales tienen menor concentración de C y mayor contenido de O, respecto a las demás briquetas, indicando que el HHV es menor.

Características energéticas de residuos de uva y combustibles densificados

Una forma de determinar las características energéticas de los residuos es utilizando el índice de reactividad a la combustión, el cual se expresa como la razón entre la MV y el CF (MV/CF). En la figura 4 se presenta un gráfico que compara el índice de reactividad a la combustión de los residuos (D.R.), datos adaptados de la literatura (D.L.) (Gañán, J. *et al.*, 2006; Fiori, L. *et al.*, 2012) y de las briquetas (D.B.) incluidas las de las dos mezclas estudiadas. Para las semillas no se reporta el dato de MV/CF para su respectiva briketa, porque esta no fue posible elaborarla. En el gráfico se observa que todos los residuos muestran un índice de reactividad mayor a los reportados en la literatura y a los datos de las briquetas. También se encuentra que los SR y los ES reducen su reactividad a la combustión cuando son sometidos al proceso de densificación, mientras que los HO experimentan un aumento en la reactividad al experimentar dicho proceso. Esto indica que posiblemente los residuos analizados tienen una temperatura de ignición más baja, haciéndolos más reactivos, ya que hay una mayor disponibilidad de MV, cuyos compuestos son los primeros en ser liberados y quemados en el proceso de combustión.

En la figura 4 también se observa que la diferencia entre los índices de reactividad a la combustión de los HO es mayor que las presentadas por los otros residuos. Esta diferencia posiblemente se debe a que los HO de la literatura (Zoecklein, B.W. *et al.*, 2001) provienen del proceso de vinificación, lo cual implica que los HO estuvieron expuestos durante un determinado periodo de tiempo a actividad microbiana, enzimática y cambios de temperatura que hacen que su composición química se modifique (Zoecklein, B.W. *et al.*, 2001).

Al comparar el índice de reactividad a la combustión entre los residuos, se observa que los HO son los residuos más reactivos y los ES los menos reactivos. Este mismo comportamiento se observa para las briquetas. Respecto a las mezclas de residuos, en la figura 4 se aprecia que el índice de reactividad a la combustión es similar en ambos casos, al igual que sus valores de HHV como se observa en la tabla 6. Esto confirma el hecho que las mezclas estudiadas son similares en-

tre sí, por lo que se recomienda no hacer separación de residuos y trabajar con la mezcla 1.

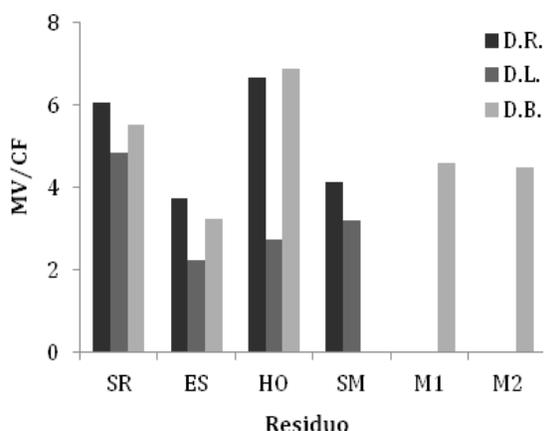


Figura 4. Índice de reactividad de los residuos de uva. D.E.: datos experimentales; D.L.: datos adaptados de la literatura (Gañán, J. *et al.*, 2006; Fiori, L. *et al.*, 2012); y D.B.: datos de las briquetas.

Otra forma de establecer las características energéticas de la biomasa, es por medio de la relación que existe entre el análisis último y el calor de combustión o poder calorífico a través del diagrama tipo Van Krevelen (Yin, C. Y., 2011; Callejón-Ferre, A. J. *et al.*, 2011; Vargas-Moreno, J. M. *et al.*, 2012), como se presenta en la figura 5. En este diagrama se observa que las SM son los residuos más cercanos al origen, mientras que los SR y ES están más alejados. Esta ubicación en el plano cartesiano indica que las SM tienen mayor poder calorífico que el resto de residuos, debido a que la menor proporción de O e H comparada con el C, permite que se produzcan más enlaces C-C, los cuales contienen mayor energía que los enlaces C-O y C-H (Gañán, J. *et al.*, 2006). Esta información es congruente con el poder calorífico presentado en la tabla 4, donde se observa que las SM tienen el mayor calor de combustión.

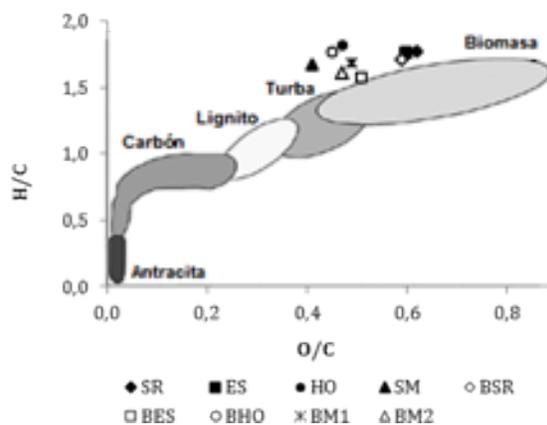


Figura 5. Diagrama tipo Van Krevelen. (Adaptado de Basu, 2010).

Al comparar entre las briquetas, se observa que todas se localizan muy cercanas entre sí, exceptuando la BSR que es la briqueta que más se aleja del punto de origen. Igualmente se aprecia que el proceso de densificación favorece la concentración de energía en los residuos de ES, HO y las mezclas entre los cuatro residuos, lo cual presenta una posibilidad de emplear las semillas en la generación de energía haciendo parte de las briquetas.

CONCLUSIONES

La comparación entre los residuos individuales mostró que las semillas tienen las mejores características para ser empleadas en procesos termoquímicos como la combustión y la pirólisis. Esto se debe a que las semillas muestran baja humedad y mayor HHV, respecto a los otros residuos.

El proceso de densificación incrementa el valor energético respecto a los residuos originales. Como es el caso principal de los HO que tienen el mayor aumento de HHV con la producción de briquetas.

Las briquetas de la mezcla 1 son una alternativa interesante para incrementar el valor energético de los residuos ya que el HHV es mayor que las briquetas de los residuos individuales. Además, si se utiliza esta mezcla, no hay necesidad de separar los hollejos y semillas que se generan en la producción de pulpa de uva, lo cual disminuye costos de producción de las briquetas.

Entre los residuos analizados, los HO presentan las mejores características energéticas para ser quemado directamente o someterlos a una previa densificación, debido a su alto HHV e índice de reactividad a la combustión. Sin embargo, el sistema de combustión debe tener acoplado equipos de reducción de emisores NO_x y SO_x , porque es el residuo con los mayores contenidos de N y S en su estructura.

La densificación de la mezcla de los residuos generados en el cultivo y procesamiento de la uva favorece: i) el aprovechamiento de las semillas en la generación de energía, dado que estas individualmente no son posibles de densificar por su contenido de aceite; y ii) aumenta el contenido energético de los SR y de su respectiva briqueta.

Los análisis próximo y último pueden ser útiles en el estudio de la biomasa para su uso en procesos termo-

químicos como combustión, pirólisis y gasificación. Sin embargo, dada la complejidad de los mecanismos de reacción de estos procesos, es necesario recurrir a análisis como la termogravimetría, los cuales permiten establecer de una manera general el comportamiento de la biomasa bajo condiciones específicas de degradación térmica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia por el apoyo económico mediante financiamiento del proyecto de investigación titulado "Evaluación del potencial energético y bioactivo de los residuos generados por la producción y transformación de la uva", con código 18921, y a la Universidad del Valle por la prestación de sus servicios técnicos al proyecto.

REFERENCIAS

- Agronet. Producción de uva en Colombia. (2011). Tomado de: <http://www.agronet.gov.co/www/htm3b/ReportesAjax/VerReporte.aspx> [Consulta: 30 de julio de 2014].
- Basu P. (2010). *Biomass characteristics: Biomass gasification and pyrolysis*. Oxford, Elsevier.
- Callejón-Ferre, A. J., Velázquez-Martí, B., López-Martínez, J. A., & Manzano-Agügliaro F. (2011). Greenhouse crop residues: energy potential and models for the prediction of their higher heating value. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 159, 48-55.
- Chen, L., Xing, L., & Han, L. (2009). Renewable energy from agro-residues in China: Solid biofuels and biomass briquetting technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 2689-2695.
- Chou, C. S., Lin, S. H., Peng, C. C., & Lu, W. C. (2009). The optimum conditions for preparing solid fuel briquette of rice straw by a piston-mold process using the Taguchi method. *Fuel Processing Technology*, 90, 1041-1046.
- Da Porto, C., Porretto, E., & Decorti D. (2013). Comparison of ultrasound-assisted extraction with conventional extraction methods of oil and polyphenols from grape (*Vitis vinifera* L.) seeds. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 1076-1080.

- Fiori, L., Valbusa, M., Lorenzi, D., & Fambri, L. (2012). Modeling of the devolatilization kinetics during pyrolysis of grape residues. *Bioresource Technology*, 103, 389-397.
- Gañán, J., Al-Kassir, A., Cuerda, E. M., & Macías-García, A. (2006). Energetic exploitation of vine shoot by gasification processes a preliminary study. *Fuel Processing Technology*, 87, 891-897.
- Jiménez-Cordero, D., Heras, F., Alonso-Morales, N., Gilarranz, M.A., & Rodríguez J. J. (2014). Preparation of granular activated carbons from grape seeds by cycles of liquid phase oxidation and thermal desorption. *Fuel Processing Technology*, 118, 148-155.
- Kaliyan, N., & Morey, R. V. (2009). Factors affecting strength and durability of densified biomass products. *Biomass and Bioenergy*, 33, 337-359.
- Mediavilla, I., Fernández, M. J., & Esteban, L. S. (2009). Optimization of pelletisation and combustion in a boiler of 17.5 kW for vine shoots and industrial cork residue. *Fuel Processing Technology*, 90, 621-628.
- Peralbo-Molina, A., & Luque de Castro, M. D. (2013). Potential of residues from the Mediterranean agriculture and agrifood industry. *Trends in Food Science & Technology*, 32, 16-24.
- Spinelli, R., Nati, C., Pari, L., Mescalchin, E., & Magagnotti, N. (2012). Production and quality of biomass fuels from mechanized collection and processing of vineyard pruning residues. *Applied Energy*, 89, 374-379.
- Toaldo, I. M., Fogolari, O., Pimentel, G. C., Santos de Gois, J., Borges, D. L. G., Caliar, V., & Bordignon-Luiz M. (2013). Effect of grape seeds on the polyphenol bioactive content and elemental composition by ICP-MS of grape juices from *Vitis labrusca* L. *Food Science and Technology*, 53, 1-8.
- Toscano, G., Riva, G., Duca, D., Pedretti, E. F., Corinaldesi, F., & Rossini, G. (2013). Analysis of the characteristics of the residues of the wine production chain finalized to their industrial and energy recovery. *Biomass and Bioenergy*, 55, 260-267.
- Valente, M., Brillard, A., Schönnenbeck, C., & Brillhac, J. F. (2015). Investigation of grape marc combustion using thermogravimetric analysis. Kinetic modeling using an extended independent parallel reaction (EIPR). *Fuel Processing Technology*, 131, 297-303.
- Vargas-Moreno, J. M., Callejón-Ferre, A. J., Pérez-Alonso, J., & Velázquez-Martí, B. (2012). A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 3065-3083.
- Velázquez-Martí, B., Fernández-González, E., López-Cortés, I., & Salazar-Hernández, D. M. (2011). Quantification of the residual biomass obtained from pruning of vineyards in mediterranean area. *Biomass and Bioenergy*, 35, 3453-3464.
- Yin C. Y. (2011). Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. *Fuel*, 90, 1128-32.
- Zoecklein, B. W., Fugelsang, K. C., Gump, B. H., & Nury, F. S. (2001). *Compuestos fenólicos y color del vino: Análisis y Producción de Vino*. Zaragoza, Acribia.