

Contenido de azufre total del residuo agrícola de la cosecha de caña de azúcar de Tucumán, Argentina

Gabriela Mistretta*, Cynthia Gutierrez*, Gimena Zamora Rueda*, Florencia Peralta*, Marcos A. Golato*, Dora Paz*, Gerónimo Cárdenas* y Marcelo Ruiz**

RESUMEN

Para predecir el posible comportamiento corrosivo de un combustible sólido en el interior de un generador de vapor es necesario analizar los componentes elementales que se transformarán, durante la combustión, en componentes ácidos, solubles e insolubles, altamente corrosivos. Uno de estos elementos es el azufre (S), que al combinarse con el oxígeno (O₂) y con el hidrógeno (H₂) formarán óxidos de azufre (SO₂ y SO₃) y sulfuro de hidrógeno (H₂S) respectivamente, y que favorecen los mecanismos de la corrosión. Se caracteriza el residuo agrícola de cosecha de caña de azúcar (RAC) de la variedad LCP 85-384, de difusión comercial predominante en el área cañera de la provincia de Tucumán, siguiendo la metodología indicada en la norma ASTM D 3177 (ASTM, 2002). Se trabajó con 48 muestras recolectadas de diferentes campos cañeros tucumanos. El contenido de azufre total %S (b.s.) determinado se encuentra en un rango de 0,13% a 0,39%, con un promedio de 0,23% y una desviación estándar (C.V. %) de 27,41%.

Palabras clave: biomasa, biocombustibles, energía, combustión

ABSTRACT

Total sulphur content of the agricultural residue from the sugar cane harvest in Tucumán, Argentina

To predict the possible corrosive behavior of a solid fuel inside a steam generator it is necessary to analyze the elemental components that will be transformed, during combustion, into acid, soluble and insoluble, highly corrosive components. One of these elements is sulfur (S), which when combined with oxygen (O₂) and hydrogen (H₂) will form oxides of sulfur (SO₂ and SO₃) and hydrogen sulfide (H₂S) respectively, facilitating the mechanisms of corrosion. The agricultural residue of sugarcane harvest of the LCP 85-384 variety, of predominant commercial diffusion in the sugarcane area of the province of Tucumán, was characterized, following the methodology indicated in the ASTM D 3177 standard (ASTM, 2002). Samples were collected from different sugar cane fields in Tucumán. The total sulfur content %S (b.s.) was determined in a range of 0.13% to 0.39%, with an average of 0.23% and one standard deviation (C.V.%) of 27.41%.

Key words: biomass, biofuels, energy.

Fecha Ingreso: 4/04/18 – Fecha Egreso: 2/05/18

Área Industrial. Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres (EEAOC). C.P. 4101- Las Talitas - Tucumán.
www.eeaoc.org.ar - Tel. 0381-4521000 e-mail: mgmistretta@eeaoc.org.ar

INTRODUCCIÓN

El aprovechamiento del RAC es una de las alternativas con las que cuenta Tucumán para la producción de energía renovable, puesto que estos residuos pueden utilizarse, previo acondicionamiento, en las calderas de vapor de los ingenios azucareros de la provincia (Casen *et al.*, 2012; Feijóo *et al.*, 2015; Golato *et al.*, 2017).

El RAC es un material lignocelulósico formado por compuestos elementales como el carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S). (Gehlawat, 1994; Nogués *et al.*, 2010). Además, suele contener cantidades relativamente importantes de Silicio (Si), Potasio (K), Sodio (Na) y Cloro (Cl). (Berlanga Labari *et al.*, 2006; Kirkby y Römheld, 2007; Fungaro y Reis, 2014).

En la biomasa, los metales alcalinos se encuentran asociados, bien químicamente a la parte orgánica o bien como sales simples; esto significa que se pueden liberar fácilmente a la fase gaseosa durante la combustión (Berlanga-Labari *et al.*, 2006).

El material orgánico de la biomasa se quema durante el proceso de la combustión y parte del material inorgánico se transforma y forma la ceniza o residuo sólido que queda post combustión.

Para predecir la posible existencia de fenómenos de corrosión, deposición y/o escorificación en generadores de vapor que utilizan combustibles sólidos, se debe realizar un análisis de los elementos constitutivos de la biomasa y de sus cenizas; esto permite establecer los porcentajes en peso de C, H, N, O, S y Cl (Nogués *et al.*, 2010).

Normalmente los problemas de corrosión y deposición, que suceden en el interior de un generador de vapor, se producen en las zonas más frías de las superficies de transferencia de calor, desde el sobrecalentador hasta el último paquete de tubos de haz convectivo.

A elevadas temperaturas de trabajo de los equipos sobrecalentadores de vapor, el potasio presente en la biomasa genera sulfato, cloruro y/o silicato, que formarán depósitos sobre los tubos. El sulfato de potasio (K_2SO_4) es la única fase sólida que se mantiene estable durante las transformaciones, siempre que exista suficiente cantidad de azufre en el sistema (Berlanga-Labari *et al.*, 2006).

Los compuestos considerados responsables de aumentar el proceso de corrosión en las calderas de biomasa y que forman los depósitos son el cloruro de potasio (KCl) y cloruro de sodio (NaCl), que en contacto con SO_2 y/o SO_3 , presente en los gases, generan ácido clorhídrico HCl, que se condensa sobre la superficie del metal. Este último mecanismo en particular ocurre cuando los combustibles tienen bajo contenido de azufre y significativamente alto contenido de cloro (Melissari, 2012;

Berlanga-Labari *et al.*, 2006).

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar el contenido de %S total del residuo de cosecha de caña de azúcar (RAC) de la variedad LCP 85-384 en Tucumán, Argentina, mediante análisis en laboratorio, siguiendo una metodología estandarizada de la American Society for Testing and Materials (ASTM).

MATERIALES Y MÉTODOS

El estudio fue realizado en el Laboratorio de Ensayos y Mediciones Industriales (LEMI), de la Sección Ingeniería y Proyectos Agroindustriales de la Estación Experimental Agroindustrial Obispo Colombres (EEAOC).

Para ello, se recolectaron 48 muestras de RAC de caña de azúcar provenientes de diferentes lotes ubicados en distintos puntos del área cañera de Tucumán (ver Tabla 1), plantados con la variedad LCP 85-384, que representa el 83,05% de los cañaverales cultivados en la provincia (Ostengo *et al.*, 2015).

La determinación del porcentaje de azufre (%S) se realizó siguiendo la metodología propuesta en la norma ASTM D 3177-02 (ASTM, 2002), creada originalmente para carbón mineral. Esta indica dos procedimientos alternativos: el método de prueba A (método "Eschka") y el método B, también llamado "método de lavado de la bomba".

Las determinaciones expresadas en este trabajo se realizaron por el método B, donde se determinó el %S mediante la combustión de una muestra de biomasa en bomba calorimétrica. Para ello se utilizó una bomba calorimétrica automatizada, marca IKA, modelo C5000, en operación adiabática, donde se realizó la combustión de una pastilla fabricada a partir de una muestra representativa de RAC de 0,5 a 1,0 g.

Posteriormente se lavó el interior de la bomba y la cápsula porta muestra con una solución de indicador de naranja de metilo al 2% y se recogieron los contenidos del lavado en un vaso de precipitación para su posterior análisis. A este lavado se le midió el pH, se ajustó este a un valor de 7 con hidróxido de amonio (NH_4OH), luego se hirvió y se filtró a través de papel filtro, el cual se lavó posteriormente con agua destilada hervida hasta que alcanzó un volumen de 250 ml. A esta última solución de lavado se la hirvió nuevamente y se le añadieron 10 ml de cloruro de bario ($BaCl_2$) por medio de una pipeta, con agitación constante. Se continuó la ebullición de la solución durante 15 minutos y se dejó reposar 24 horas. Al enfriarse esta solución, el azufre precipitó en forma de sulfato de bario ($BaSO_4$), que luego se filtró en papel bajo en cenizas (menor al 0,01%) y se lavó con agua caliente. Seguidamente se colocó el filtro húmedo que contiene el precipitado de $BaSO_4$ en un crisol de porcelana, previamente calcinado y pesado para eliminar

Tabla 1. Origen de las muestras analizadas.

Muestra	Edad	Región Agroecológica	Variedad
1	Soca 2	Llanura deprimida	384
2	Soca 1	Llanura deprimida	384
3	Soca 2	Llanura deprimida	384
4	Soca 3	Llanura deprimida	384
5	Soca 3	Llanura deprimida	384
6	Soca 4	Chaco Pampeana	384
7	Soca 3	Llanura deprimida	384
8	Soca 3	Chaco Pampeana	384
9	Soca 1	Chaco Pampeana	384
10	Soca 4	Chaco Pampeana	384
11	Soca 1	Chaco Pampeana	384
12	Soca 3	Chaco Pampeana	384
13	Soca 3	Chaco Pampeana	384
14	Soca 1	Chaco Pampeana	384
15	Caña Planta	Pedemonte	384
16	Caña Plata	Pedemonte	384
17	Soca 2	Pedemonte	384
18	Caña Planta	Llanura deprimida	384
19	Soca 2	Chaco Pampeana	384
20	Caña Planta	Chaco Pampeana	384
21	Soca 3	Chaco Pampeana	384
22	Soca 3	Chaco Pampeana	384
23	Soca 3	Chaco Pampeana	384
24	Soca 3	Chaco Pampeana	384
25	Soca 3	Chaco Pampeana	384
26	Soca 3	Chaco Pampeana	384
27	Soca 3	Chaco Pampeana	384
28	Soca 3	Chaco Pampeana	384
29	Soca 3	Chaco Pampeana	384
30	Soca 3	Chaco Pampeana	384
31	Soca 3	Chaco Pampeana	384
32	Soca 3	Chaco Pampeana	384
33	Soca 3	Chaco Pampeana	384
34	Soca 3	Chaco Pampeana	384
35	Soca 3	Chaco Pampeana	384
36	Soca 3	Chaco Pampeana	384
37	Soca 3	Chaco Pampeana	384
38	Soca 3	Chaco Pampeana	384
39	Soca 1	Chaco Pampeana	384
40	Soca 1	Chaco Pampeana	384
41	Soca 1	Chaco Pampeana	384

Tabla 1, Sigue en página siguiente

Continúa de página anterior, Tabla 1. Origen de las muestras analizadas.

42	Soca 1	Chaco Pampeana	384
43	Soca 1	Chaco Pampeana	384
44	Soca 1	Chaco Pampeana	384
45	Soca 1	Chaco Pampeana	384
46	Soca 1	Chaco Pampeana	384
47	Soca 4	Chaco Pampeana	384
48	Soca 4	Chaco Pampeana	384

impurezas, y se calcinó el papel a 800°C hasta peso constante.

La cantidad de azufre se determinó por cálculo, según ASTM D 3177, de acuerdo a la Ecuación 1.

Donde:

$$\% S \left[\frac{g S}{100 g muestra b.s.} \right] = \frac{A * 13,738}{B}$$

A= gramos de BaSO₄ precipitados

B = gramos de muestra utilizados

13,738= Peso equivalente del ion sulfuro [g/eq.]

%S= gramos de azufre por cada 100 gramos de muestra en base seca

Para el análisis estadístico se determinaron el promedio, el máximo, el mínimo y el coeficiente de variación del lote de muestras analizadas.

contenido de %S de las muestras de RAC de caña de azúcar analizadas en este estudio; estos se encuentran expresados en porciento en base seca (b.s.). Además, se señalan los principales indicadores estadísticos de las muestras ensayadas.

El rango de los valores obtenidos se encontró entre 0,13% a 0,39%, con un valor promedio de 0,23% y un CV% de 27,41.

La variabilidad encontrada en S% podría asociarse con los diferentes tipos de suelos de los que provienen las muestras (Zuccardi y Fadda, 1985), con variaciones en la productividad, edad del cañaveral, momento de cosecha y altura del despuntado de cada lote, como también en ciertas situaciones con la calidad del agua de riego y con el empleo de algunos fertilizantes nitrogenados líquidos que tienen azufre en su composición (Kirkby y Römheld, 2007; Singh *et al.*, 2008).

En la Figura 1 puede observarse un gráfico de dispersión de los valores obtenidos en el estudio e indicados en la Tabla 2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos del

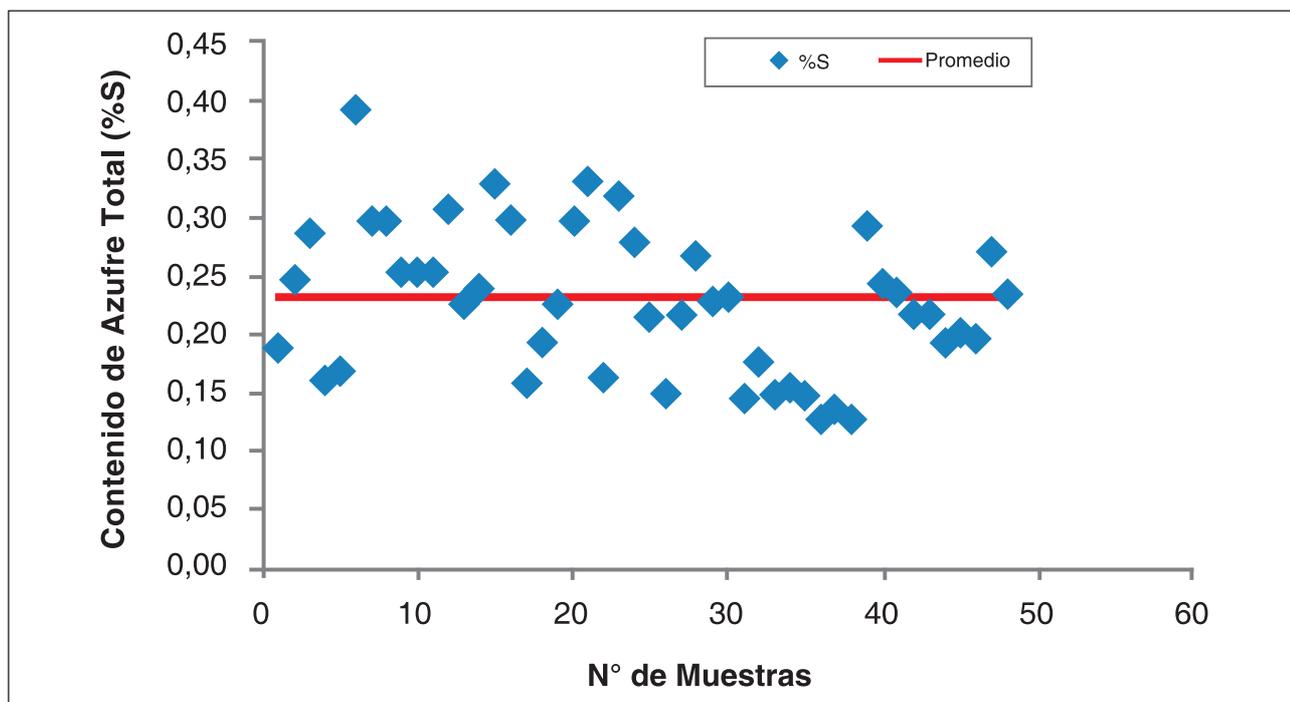


Figura 1. Contenido de %S (b.s.) de las muestras analizadas del RAC de caña de azúcar, var. LCP 85-384, en Tucumán.

Tabla 2. Contenido de azufre total %S (b.s.) para muestras de RAC de la variedad LCP 85-384 en Tucumán.

Medidas	Valores
Nº de muestras (n)	48,00
Contenido Promedio %S (b.s.)	0,23
Contenido Mínimo %S (b.s.)	0,13
Contenido Máximo %S (b.s.)	0,39
Coefficiente de variación (CV%)	27,41

La Tabla 3 muestra una comparación entre el contenido total de azufre en muestras de RAC determinados en este trabajo con los obtenidos en diferentes regiones del mundo.

Los resultados de este estudio fueron comparados con los señalados por Baxter *et al.* (1998) y Jenkins *et al.* (1998), que utilizaron la norma original ASTM E775; por Woytiuk (2006), quien obtuvo sus valores de Hazen Research Inc., Golden CO; por Bizzo *et al.* (2013), quienes realizaron sus determinaciones por medio de espectrómetro óptico de plasma; por Azad *et al.* (2014) y Reyes Montiel *et al.* (2005), quienes no especifican el método utilizado y, por último, por Hassuani *et al.* (2005), que utilizaron la norma ASTM D 4208 que se aplica para carbón mineral.

Los resultados determinados en este trabajo se encuentran en igual orden de magnitud que los informados por Baxter *et al.* (1997); Jenkins *et al.* (1998); Woytiuk (2006); Bizzo *et al.* (2013) y Azad *et al.* (2014). La

Tabla 3. Contenido de %S (b.s.) en RAC en diferentes regiones del mundo productoras de caña de azúcar.

Referencia Bibliográfica	Contenido %S	Lugar
Baxter <i>et al.</i> , 1997	0,16	EEUU
Jenkins <i>et al.</i> , 1998	0,16	EEUU
Woytiuk, 2006	0,22	Maui, Hawái
Bizzo <i>et al.</i> , 2013	0,24	Brasil
Azad <i>et al.</i> , 2014	0,20	Malasia
Reyes Montiel <i>et al.</i> , 2005	0,13	Cuba
Hassuani <i>et al.</i> , 2005	0,11	San Pablo, Brasil
Leal <i>et al.</i> , 2013	0,20	Brasil
RAC de este estudio	0,23	Tucumán, Argentina

metodología utilizada en este trabajo (ASTM D3177-02) resultó adecuada para este tipo de biomasa.

Se puede concluir que las diferencias existentes entre los resultados obtenidos en nuestro laboratorio con los de distintos autores podrían estar asociadas a la metodología de análisis utilizada, a las variedades de RAC estudiadas y al origen de las muestras (suelos, edad, cosecha, tipo de fertilización, etc.).

CONCLUSIONES

Los valores determinados del contenidos de %S en el RAC de caña de azúcar de la variedad LCP85-384, que domina los cañaverales de Tucumán, Argentina, variaron entre 0,13% y 0,39%, con un valor promedio de 0,23% y un CV de 27,41%.

AGRADECIMIENTOS

- Al Ing. Agr. Sergio Casen y al Dr. Eduardo Romero de la sección Caña de Azúcar en la toma de muestra del material ensayado.

- A la Ing. Qca. Mónica Coronel y a la Lic. Gabriela Juárez de la sección Química en la evaluación e interpretación de los resultados.

BIBLIOGRAFÍA CITADA

- ASTM D 3177-02:** Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke. USA.
- Azad A. K.; S. Islam and L. Amin. 2014.** Biomass and Bioenergy. Chapter 16: Straw Availability, Quality, Recovery, and Energy Use of Sugarcane. Editorial Springer: 275-287.
- Baxter L. L.; T. R. Miles; T. R. Miles Jr.; B. M. Jenkins; T. Milne; D. Dayton; R. W. Bryers and L. L. Oden. 1998.** The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences. Fuel Processing Technology 54: 47-78
- Berlanga Labari C. y J. Fernández Carrasquilla. 2006.** Revisión sobre la corrosión de tubos sobrecalentadores en plantas de biomasa. Revista de metalurgia 42 (4): 299-317.
- Bizzo W. A.; P.C. Lenço; D. J. Carvalho and J. P. Soto Veiga. 2013.** The generation of residual biomass during the production of bioethanol from sugarcane, its characterization and its use in energy production. Renewable and sustainable energy reviews 29: 589-603.
- Casen S. D; L. A. Marto; M. M. Medina; R. E. Romero; A. Torres Bugeau y D. Pérez. 2012.** Evaluación del desempeño de dos enfardados para la recolección del residuo agrícola de cosecha (RAC) de caña de azúcar en Tucumán. XVII Reunión Técnica de la Sociedad

- Argentina de Técnicos de la Caña de Azúcar (SATCA) 2012.
- Feijóo, E.; M. A. Golato; F. J. Franck Colombres; D. Paz y G. J. Cárdenas. 2015.** Características energéticas de los residuos agrícolas de la cosecha en verde de la caña de azúcar. *Revista industrial y agrícola de Tucumán* 92 (2): 23-32.
- Fungaro D. A. and T. Vitória da Silva Reis. 2014.** Use of sugarcane straw ash for zeolite synthesis. *International Journal of Energy and Environment*. 5 (5): 559-566.
- Gehlawat, J. K. 1994.** An analysis of a bagasse-fired boiler. Papers for the presentation at "The ISSCT combined factory / energy workshop on efficient production & utilization of steam in sugar factories". The sugar Technologists' association of India, pp.79-87.
- Golato M. A.; E. A. Feijóo; F. J. Franck Colombres; D. Paz y G. J. Cárdenas. 2017.** Aprovechamiento de los residuos agrícolas de la cosecha de la caña de azúcar (RAC) como combustible alternativo para calderas de vapor bagaceras. *Revista industrial y agrícola de Tucumán* 94 (2): 21-31.
- Hassuani, S. J.; M. R. L. Verde Leal and I. Carvalho Macedo. 2005.** Biomass power generation Sugar cane bagasse and trash. 1º Edición- Piracicaba, Brasil. Editorial PNUD (Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento), pp. 162.
- Jenkins, B. M.; L. L. Baxter; T. R. Miles Jr. and T. R. Miles. 1998.** Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology* 54: 17-46.
- Kirkby, E. A. y V. Römheld. 2007.** Micronutrientes en la fisiología de las plantas: funciones, absorción y movilidad. *Informaciones Agronómicas* 68: 13.
- Leal, M. R. L.; M. V. Galdos; F.V. Scarpore; J. E. A. Seabra; A. Walter and C. O. F. Oliveira. 2013.** Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: A literature review, pp. 13.
- Melissari, B. 2012.** Comportamiento de cenizas y su impacto en sistemas de combustión de biomasa. Memoria de trabajos de difusión científica y técnica 10. ISSN 1510-7475. [En línea] Disponible en: http://www.um.edu.uy/docs/6_comportamiento_de_cenizas_y_suimpacto_en_sistemas_de_%20combustion_de_biomasa.pdf, pp 1688-9584.
- Nogués, F. S; D. García Galindo y A. Rezeau. 2010.** Energías Renovables. Energía de la Biomasa 1. Prensa Universitaria de Zaragoza, pp. 128-139.
- Ostengo, S.; J. V. Diaz; M. A. Espinosa; E. R. Chavanne; D. D. Costilla y M. I. Cuenya. 2015.** Relevamiento de la distribución de variedades y de otras tecnologías aplicadas en el cultivo de caña de azúcar en la provincia de Tucumán: campaña 2013/2014. *Gacetilla Agroind.* 78: 20.
- Reyes Montiel, J. L.; R. Pérez Bermúdez y J. Betancourt Mena. 2005.** Uso de la biomasa cañera como alternativa para el incremento de la eficiencia energética y la reducción de la contaminación ambiental. [En línea] Disponible en: www.cubasolar.cu/biblioteca/Escolar/Escolar05/HTML/articulo01.htm. (consultado en octubre 2015).
- Singh, V. K.; A. K. Shukla; M. S. Gill; S. K. Sharma and K. N. Tiwari. 2008.** Improving Sugarcane Productivity through Balanced Nutrition with Potassium, Sulphur, and Magnesium. *Better Crops – India*: 12-14.
- Woytiuk, K. 2006.** Master's Thesis- Sugar Cane Trash Processing for Heat and Power Production. Department of applied physics and mechanical engineering. Lulea University of technology, Lulea, Switzerland. Table C2 and C3. PP Cvi- Cvii.
- Zuccardi, R. B. y G. S. Fadda. 1985.** Bosquejo agroecológico de la provincia de Tucumán. *Miscelánea* 86. Facultad de Agronomía y Zootecnia. Universidad Nacional de Tucumán, pp. 85.