

Estudio de la combustión latente de tierras contaminadas con hidrocarburos, como método de tratamiento y valorización de residuos peligrosos

Ing. Santiago Lassus Gerpe

Programa de Posgrado en Ingeniería de la Energía Facultad de Ingeniería Universidad de la República

> Montevideo – Uruguay Noviembre de 2023



Estudio de la combustión latente de tierras contaminadas con hidrocarburos, como método de tratamiento y valorización de residuos peligrosos

Ing. Santiago Lassus Gerpe

Tesis de Maestría presentada al Programa de Posgrado en Ingeniería de la Energía, Facultad de Ingeniería de la Universidad de la República, como parte de los requisitos necesarios para la obtención del título de Magíster en Ingeniería de la Energía.

Directores:

Prof. Dr. Andrés Cuña Profa. Dra. Mirian Casco

Montevideo – Uruguay Noviembre de 2023 Lassus Gerpe, Ing. Santiago

Estudio de la combustión latente de tierras contaminadas con hidrocarburos, como método de tratamiento y valorización de residuos peligrosos / Ing. Santiago Lassus Gerpe. - Montevideo: Universidad de la República, Facultad de Ingeniería, 2023.

XIX, 89 p.: il.; 29,7cm.

Directores:

Andrés Cuña

Mirian Casco

Tesis de Maestría – Universidad de la República, Programa en Ingeniería de la Energía, 2023.

Referencias bibliográficas: p. 84 - 88.

- 1. Combustión latente, 2. Smouldering, 3. Tratamiento de residuos, 4. Tierra contaminada con hidrocarburos,
- 5. Energía. I. Cuña, Andrés, Casco, Mirian,
- II. Universidad de la República, Programa de Posgrado en Ingeniería de la Energía. III. Título.

INTEGRANTES DEL TRIBUNAL DE DEFENSA DE TESIS

| (Facultad de Ingeniería, Udelar) Dr. Gabriel Pena |
|---|
| |
| (Facultad de Química, Udelar) Dr. Martin Torres |
| |
| (Fundación Latitud, LATU) Dr. Gustavo Doming |

Montevideo – Uruguay Noviembre de 2023

A Patín, mi energía.

Agradecimientos

Quisiera agradecer en primer lugar a mis tutores, Andrés y Mirian, por su paciencia y dedicación. Luego, agradecer a Santiago Sanguinetti, Federico Makowski, Cyntia Benett, Karen De Mello, Lucía Inthamoussu y Francisco Ortisi de ANCAP. También a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) por la confianza al otorgar la beca a este proyecto (código POS_NAC_M_ 2020_ 1_ 164356). A la Udelar y la Facultad de Ingeniería, por permitirme ser parte de este programa gratuito de posgrado, y por haberme dado la posibilidad de formarme como profesional y ciudadano. Por último, a Kare, mi familia, mi red y amigos, por el apoyo, soporte y acompañamiento constante.

(Epígrafe:) La ciencia no es sino una perversión de sí misma, a menos que tenga como objetivo final el mejoramiento de la humanidad.

Nikola Tesla

RESUMEN

La combustión latente (smouldering, en inglés) es un tipo de combustión que ocurre en condiciones de baja temperatura, en forma autosustentable y con ausencia de una llama visible. Una de las posibles aplicaciones del smouldering es en la remediación de suelos contaminados con residuos peligrosos, permitiendo el tratamiento in-situ de diferentes materiales con amplio rango de humedad y con menor costo energético. Aunque las investigaciones y aplicaciones de este tipo de combustión se vienen desarrollando desde hace varios años a nivel internacional, al comienzo de este trabajo (finales del año 2020), la investigación en Uruguay estaba en un estado muy incipiente y no se registraban publicaciones científicas al respecto. En esta tesis se presenta el resultado de la investigación realizada en el laboratorio del Área de Energías Renovables del Instituto Polo Tecnológico de Pando (IPTP) de la Facultad de Química (Udelar), donde se evaluó la combustión latente como forma de tratamiento de tierras contaminadas de hidrocarburos. Esta investigación se puede dividir en tres grandes partes:

- Construcción y puesta a punto de un reactor de combustión latente a escala de laboratorio.
- Caracterización fisicoquímica de la tierra contaminada y realización de los diferentes experimentos de smouldering para su descontaminación.
- Presentación y discusión de los resultados obtenidos, incluyendo el análisis del coste energético e impacto ambiental del proceso estudiado.

En primera instancia se presenta y discute el estado del arte en el área de la investigación y aplicación de la combustión latente, donde se repasan las bases teóricas, se describen las principales características del proceso de este tipo de combustión, y se mencionan sus principales aplicaciones. Luego se pone en contexto de los principales residuos sólidos que se generan en Uruguay, desde un punto de vista legal y técnico, al mismo tiempo que se analizan las características que tiene la generación de estos residuos a nivel nacional. A continuación se describen los diferentes componentes del reactor de combustión latente construido y de la configuración experimental para la realización

de las experiencias de combustión latente. En la parte metodológica se describen las diferentes etapas desarrolladas y sus características, y se mencionan las particularidades de cada ajuste y preparación de las experiencias realizadas. Finalmente, se presentan y discuten todos los resultados obtenidos, incluyendo además una evaluación primaria del coste energético y el posible impacto medioambiental. Los mejores resultados muestran que, mediante el proceso utilizado, usando aserrín de madera como combustible auxiliar ($\approx 11\%$ en peso de aserrín respecto a la cantidad de tierra tratada), se logró la remoción del 95% de los hidrocarburos presentes en 3,6 kg de tierra contaminada, con un costo energético de 3,7 kWh. Los resultados obtenidos en esta tesis muestran que la combustión latente puede ser un método interesante para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos.

Palabras claves:

Combustión latente, Smouldering, Tratamiento de residuos, Tierra contaminada con hidrocarburos, Energía.

Lista de figuras

| 3.1 | Transferencia de calor, flujo de aire y propagación del smoulde- | |
|------|---|----|
| | ring, imagen adaptada de (Wyn et al. 2020) $\ \ldots \ \ldots \ \ldots$ | 8 |
| 3.2 | Procesos en reacciones de smouldering unidireccional y contra- | |
| | flujo, imagen adaptada (Wyn et al. 2020) | 9 |
| 3.3 | Sección transversal esquemática de celdas de prueba en campo | |
| | superficiales (a) y profundas (b) (Scholes et al. 2015) $\ \ldots \ \ldots$ | 13 |
| 3.4 | Pirámide invertida de los residuos (INA, s.f.) | 21 |
| 3.5 | Objetivos de Desarrollo Sostenible (NU, 2015) | 22 |
| 3.6 | Acumulado anual de generación de residuos en Uruguay | 25 |
| 3.7 | Acumulado anual de generación de residuos en la fabricación de | |
| | productos de refinación de petróleo | 26 |
| 3.8 | Porcentaje de participación de los diferentes tratamientos de | |
| | residuos por año | 27 |
| 4.1 | Esquema de la configuración realizada para este reactor, y sus | |
| | principales componentes | 29 |
| 4.2 | Cuerpo central de la reacción de smouldering, aislado en lana | |
| | de roca y recubierto por lámina de aluminio $\ \ldots \ \ldots \ \ldots$ | 30 |
| 4.3 | Compresor marca Goldex de 100 L de capacidad | 32 |
| 4.4 | Controlador de flujo marca SMC modelo PFM750S | 33 |
| 4.5 | Resistencia blindada CoilHeat | 34 |
| 4.6 | Gabinete de control de la resistencia blindada instalada. $\ .\ .\ .$ | 34 |
| 4.7 | Manojo de termocuplas que sale del reactor hacia el datalogger. | 35 |
| 4.8 | Datalogger marca Applent, modelo AT4516 | 36 |
| 4.9 | Registro gráfico de las termocuplas en software | 37 |
| 4.10 | Medidores de energía instalados | 37 |
| 5.1 | Tarrina de tierra a tratar en proceso de preparación | 40 |
| | | |

| 5.2 | Mezcladora con tierra contaminada | 41 |
|------|---|----|
| 5.3 | Frascos con muestras de tierra contaminada, donde se extraerá | |
| | el material para los ensayos a realizar por triplicado | 41 |
| 5.4 | Mufla utilizada para el ensayo de determinación de volátiles | 42 |
| 5.5 | Cápsulas de porcelana utilizadas para realizar el ensayo de de- | |
| | terminación de volátiles | 43 |
| 5.6 | Cápsulas de porcelana al finalizar el calentamiento del ensayo | |
| | de determinación de volátiles | 43 |
| 5.7 | Bureta graduada con tierra contaminada, y balanza analítica | |
| | utilizada para el cálculo de la densidad aparente | 44 |
| 5.8 | Cápsulas dentro de la mufla para ensayo de cenizas $\ \ldots \ \ldots$ | 45 |
| 5.9 | Equipo utilizado para el ensayo de Análisis Termogravimétrico | |
| | (TGA). \dots | 46 |
| 5.10 | Bomba calorimétrica utilizada para el análisis | 47 |
| 5.11 | Arena adquirida para las experiencias (Gianni, 2023) $\ \ldots \ \ldots$ | 48 |
| 5.12 | Mezcla del trinomio arena-tierra-aserrín luego del desgrane manual | 53 |
| 6.1 | Analisis termogravimétrico en aire de las tierras contaminadas. | |
| | Flujo de aire 50 /ml min ⁻¹ y velocidad calentamiento de 20 /°C | |
| | \min^{-1} | 58 |
| 6.2 | Analisis termogravimétrico en N_2 de las tierras contaminadas. | |
| | Flujo de aire 50 /ml min ⁻¹ y velocidad calentamiento de 20 /°C | |
| | \min^{-1} | 59 |
| 6.3 | Analisis termogravimétrico en N_2 del aserrín de Abeto blanco $\ .$ | 61 |
| 6.4 | Analisis termogravimétrico en aire del aserrín de Abeto blanco . | 62 |
| 6.5 | Evolución del frente de reacción para la experiencia 1 en el reac- | |
| | tor. T1 es la termocupla más cercana a la resistencia, y la T10 | |
| | es la más alejada | 65 |
| 6.6 | Hueco producido a causa del colapso de la mezcla en experiencia 1 | 66 |
| 6.7 | Evolución del frente de reacción para la experiencia 2 en el reac- | |
| | tor. T1 es la termocupla más cercana a la resistencia, y la T10 | |
| | es la más alejada | 67 |
| 6.8 | Hueco producido a causa del colapso de la mezcla en experiencia 2 | 68 |
| 6.9 | Resultados de la experiencia 3 en el reactor. T1 es la termocupla | |
| | más cercana a la resistencia, y la T10 es la más alejada | 69 |
| 6.10 | Superficie del reactor luego de finalizada la experiencia 3 | 71 |

| 6.11 | Resultados de la experiencia 4 en el reactor | 72 |
|------|---|----|
| 6.12 | Superficie del reactor luego de finalizada la experiencia $4 \ldots \ldots$ | 73 |
| 6.13 | Restos de combustión quitados del reactor, luego de experiencia | |
| | de smouldering | 75 |
| 6.14 | Muestras tomadas de los restos de combustión | 76 |

Lista de tablas

| 3.1 | (Wyn et al. 2020) | 7 |
|-----|--|----|
| 3.2 | Posibles productos de la oxidación (Wyn et al. 2020) | 10 |
| 3.3 | Dependencia del smouldering unidireccional y la saturación del | 10 |
| | combustible (Pironi et al. 2009) | 17 |
| 3.4 | Límites máximos permisibles para fracciones de hidrocarburos | |
| | en suelo en México | 27 |
| 3.5 | Diagrama de flujo para la fundamentación ecológica de la deci- | |
| | sión sobre la urgencia de la remedición de suelos contaminados | |
| | en Países Bajos | 28 |
| 5.1 | Resultados de los ensayos realizados por ANCAP a las muestras | |
| | de tierra contaminada | 39 |
| 5.2 | Proporciones de tierra contaminada y arena estudiadas en el | |
| | reactor | 51 |
| 5.3 | Masa preparada en cada muestra para las experiencias de smoul- | |
| | dering | 52 |
| 6.1 | Resultados de los ensayos fisicoquímicos realizados a las mues- | |
| | tras de tierra contaminada | 57 |
| 6.2 | Resultados de los ensayos fisicoquímicos realizados a las mues- | |
| | tras de aserrín | 60 |
| 6.3 | Velocidad de propagación de la combustión latente obtenida en | |
| | las diferentes experiencias realizadas | 74 |
| 6.4 | Resultados del ensayo de determinación del material extraíble | |
| | con n-hexanos y materia seca, en los restos de la experiencia N°4. | 76 |
| 6.5 | Estimación de consumo de PC y datalogger en cada experiencia | 77 |
| 6.6 | Registros de los medidores de energía en las experiencias | 78 |

 $6.7\,\,$ Consumo energético de cada experiencia de smouldering realizada $\,78\,$

Lista de siglas

Lista de siglas que se pueden encontrar a lo largo del texto

```
ANCAP Administración Nacional de Combustibles Alcohol y Pórtland 1, 3,
     4, 23, 25, 38, 39, 50, 56, 58
ANII Agencia Nacional de Investigación e Innovación VI
BID Banco Interamericano de Desarrollo 22
CIU Cámara de Industrias del Uruguay 1, 25
COTAMA Comisión Técnica Asesora de la Protección del Medio Ambiente
     17
DINACEA Dirección Nacional de Calidad y Evaluación Ambiental 17, 24,
     28
DINAMA Dirección Nacional de Medio Ambiente 17
EC50 Concentración Efectiva Media 23
FQ Facultad de Química 4, 17, 40, 46, 49
IM Intendencia de Montevideo 1, 25, 26
IPTP Instituto Polo Tecnológico de Pando 4, 17, 83
LAMA Laboratorio de Medio Ambiente de ANCAP 38, 75, 76
MA Ministerio de Ambiente 21, 22, 23, 24
MVOT Ministerio de Vivienda y Ordenamiento Territorial 21
MVOTMA Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Am-
     biente 17, 21
NU Naciones Unidas 22
OAN Observatorio Ambiental Nacional 24, 25
PCI poder calorífico inferior 59, 60, 62
PCS poder calorífico superior 57, 59, 60
PGAO Plan de Gestión Ambiental de Operación 28
PNGR Plan Nacional de Gestión de Residuos 22
```

```
STAR Tratamiento autosostenible de remediación activa 12, 13, 14
TCE tricloroetileno 14
TGA Análisis Termogravimétrico XI, XVIII, 40, 45, 46, 57
UdelaR Universidad de la República 4
b.h. base húmeda 39, 57
b.s. base seca 27, 39, 76
```

Tabla de contenidos

| Li | sta d | le figu | ras | X | | | |
|---------------|---------------|----------|--|------|--|--|--|
| \mathbf{Li} | sta d | le tabl | as | XIII | | | |
| \mathbf{Li} | sta d | le síml | oolos | XIV | | | |
| N | otaci | ones | | XIV | | | |
| Li | sta d | le sigla | as | XVI | | | |
| 1 | Intr | roducc | ión | 1 | | | |
| 2 | Obj | jetivos | | 3 | | | |
| | 2.1 | Objet | ivo General | . 3 | | | |
| | 2.2 | Objet | ivos Específicos | . 3 | | | |
| 3 | Marco Teórico | | | | | | |
| | 3.1 | Funda | umentos Teóricos del Smouldering | . 5 | | | |
| | | 3.1.1 | Combustión | . 5 | | | |
| | | 3.1.2 | Generalidades del smouldering | . 6 | | | |
| | | 3.1.3 | Procesos durante el smouldering | . 7 | | | |
| | | 3.1.4 | Aplicaciones y estudios sobre el smouldering | . 12 | | | |
| | | 3.1.5 | Smouldering en Uruguay | . 17 | | | |
| | 3.2 | Residu | uos en Uruguay | . 17 | | | |
| | | 3.2.1 | Aspectos legales | . 18 | | | |
| | | 3.2.2 | Caracterización de los residuos en Uruguay | . 23 | | | |
| | | 3.2.3 | Generación de Residuos en Uruguay | . 24 | | | |
| 4 | Cor | struce | ción y Puesta a Punto del Reactor | 29 | | | |
| | 4.1 | Gener | alidades | . 29 | | | |

| 8 | Per | spectiv | vas y trabajo a futuro | 82 |
|---|-----|---------|---|-----------|
| 7 | Cor | clusio | nes | 80 |
| | 6.5 | Coste | energético | 77 |
| | 6.4 | | sis de restos de combustión | |
| | | 6.3.5 | Velocidades de propagación del smouldering | |
| | | | 0% arena | |
| | | 6.3.4 | Experiencia 4: 10 % aserrín, 90 % tierra contaminada y | |
| | | | y 22.5 % arena | 69 |
| | | 6.3.3 | Experiencia 3: 10 % aserrín, 67.5 % tierra contaminada | |
| | | | 45% arena | 66 |
| | | 6.3.2 | Experiencia 2: 10 % aserrín, 45 % tierra contaminada y | |
| | | 0.0.1 | 90% arena | 64 |
| | 0.0 | 6.3.1 | Experiencia 1: 10% aserrín, 0% tierra contaminada y | 02 |
| | 6.3 | | ados de las experiencias | |
| | 6.2 | 6.1.2 | terizaciones del aserrín | |
| | | 6.1.1 | Análisis elemental y caracterizaciones fisicoquímicas TGA en aire y N_2 | |
| | 6.1 | | terización de la tierra contaminada | |
| 6 | | | s y discusión | 56 |
| _ | _ | | | |
| | | 5.4.1 | | |
| | 5.4 | | iencias realizadas | |
| | 5.3 | | ustible auxiliar: Aserrín | |
| | 5.2 | Arena | | |
| | 5.1 | 5.1.1 | contaminada a tratar | |
| 5 | | todolog | | 38 |
| _ | Nσ | | | 90 |
| | 4.7 | | lores de consumo eléctrico | |
| | 4.6 | | ocuplas y datalogger | |
| | 4.5 | | encia | |
| | 4.4 | _ | olador de flujo | |
| | 4.3 | | resor | |
| | 4.2 | Cuern | o Central del reactor | 30 |

| Bibliografía | 84 |
|--------------|----|
| Glosario | 89 |

Capítulo 1

Introducción

La gestión y tratamiento de residuos peligrosos (ver sección 3.2.2) conlleva muchos recursos económicos y energéticos, sin contar el impacto ambiental que se genera en estos procesos. Desde la ingeniería se puede realizar un gran aporte en este campo, y este trabajo va en la línea de sentar las bases para una nueva oportunidad para realizar el tratamiento de residuos peligrosos, particularmente para el tratamiento de derrames de productos químicos de difícil tratamiento.

En la actualidad son pocas las opciones que existen para el tratamiento de este tipo de residuos. La disposición final en la Cámara de Industrias del Uruguay (CIU) es la opción principal aunque, si la tierra tiene un bajo contenido de contaminantes, podría llegar a tratarse en el sitio de disposición final de la Intendencia de Montevideo (IM). Esto último es prácticamente subjetivo, ya que no hay un límite tabulado para la aceptación o no de estos residuos de acuerdo a la concentración de contaminantes presentes. También existe alguna prueba con otros tratamientos, pero es muy minoritaria (ver sección 3.2.3.1).

La combustión latente (*smouldering* en inglés) se presenta como una alternativa viable para este tipo de tratamientos, y hay algunas experiencias a nivel global que lo demuestran (ver sección 3.1.4, debido a que se trata de un proceso autosostenible térmicamente en determinadas condiciones y, por lo tanto, de bajo costo energético. En este caso, a raíz de un problema presentado por Administración Nacional de Combustibles Alcohol y Pórtland (ANCAP), se trabaja en la remoción de hidrocarburo en tierra, a causa de un derrame ocurrido. Es claro que la ocurrencia de derrames no es ajena a la industria, y no sólo en cuanto a refinerías y petroleras se habla. Si hablamos de energía

renovable, en parques eólicos por ejemplo, un impacto ambiental significativo (además de la mortalidad de aves y murciélago) es causado por los derrames de aceites y lubricantes en el suelo. En este sentido, el campo de aplicación de este método es muy amplio e, incluso, está muy distribuido a lo largo del territorio nacional. De esta forma, la utilización de reactores de mediano o gran porte, podría mitigar el impacto que los derrames de hidrocarburos, o productos químicos en general, tienen sobre el suelo.

En esta investigación se realizan ensayos de tratamiento mediante smouldering de la tierra contaminada aportada por ANCAP, en reactor desarrollado en el Instituto Polo Tecnológico de Pando. A lo largo de esta investigación se mencionan los aspectos relevantes del smouldering junto con el estado del arte de este método, y luego se desarrolla el tema de los residuos a nivel local, tanto los aspectos legales como de generación. A continuación, se mencionan las características del reactor utilizado y se detallan las experiencias realizadas, para finalmente ver y analizar los resultados obtenidos de todas las experiencias realizadas. Por último, se realizan las conclusiones acerca del trabajo realizado y se plantean posibles desafíos para el smouldering a nivel nacional.

Capítulo 2

Objetivos

En esta breve sección se explicitarán los objetivos buscados en esta investigación, detallando las metas que se buscaron a lo largo de las experiencias realizadas.

2.1. Objetivo General

El objetivo de esta investigación es estudiar la combustión latente de tierras contaminadas con hidrocarburos generadas por ANCAP, utilizando un reactor de combustión latente de escala de laboratorio, como medio de tratamiento y valorización de residuos peligrosos.

Se busca evaluar las condiciones necesarias para que se de un smouldering que permita remover hidrocarburos de tierra contaminada de forma tal que, luego del tratamiento, se pueda volver a utilizar los restos de la combustión latente para rellenar el suelo del que se removió la porción contaminada.

2.2. Objetivos Específicos

Para lograr el objetivo general, se definen los siguientes objetivos específicos:

- Construcción y puesta a punto de un reactor de smouldering de escala de laboratorio.
- Realizar la caracterización fisicoquímica de la tierra contaminada.
- Estudio y optimización del smouldering para el residuo suministrado por ANCAP.

 Realizar la evaluación energética del proceso, discriminando los consumos en cada etapa de las experiencias realizadas.

La mayor parte del trabajo experimenal de esta tesis se realizó en el Laboratorio del Área de Energías Renovables del Instituto Polo Tecnológico de Pando (IPTP), y el Área Fisicoquímica de la Facultad de Química (FQ), Universidad de la República (UdelaR). Cabe destacar que, hasta el momento de inicio de esta tesis, no habían experiencias de trabajo con reactores de combustión latente en Uruguay, por lo que el reactor a construir e instalar en el laboratorio del IPTP, ha sido el primero en nuestro país. Cómo fue el armado, las partes y las características del reactor se desarrolla en las secciones siguientes, en particular en la sección 4.

Siendo que no hay experiencias previas sobre smouldering de tierra contaminada con la cantidad específica de hidrocarburos, tal cual tienen las muestras de ANCAP, la optimización refiere a la búsqueda para encontrar una mezcla óptima de tierra con un medio poroso y, un combustible auxiliar, para poder lograr las reacciones necesarias para que ocurra el smouldering. Sobre esto se comentará en las secciones siguientes, en particular en la sección 5.4.

Finalmente, se realizó un estudio de la energía consumida durante las experiencias realizadas, de forma de determinar el gasto energético que implica el smouldering en este tratamiento particular. Como resultado final, se busca tener un valor económico que refleje el costo que se requiere para que opere un reactor de este tipo.

Capítulo 3

Marco Teórico

3.1. Fundamentos Teóricos del Smouldering

En esta sección se presentarán conceptos generales de combustión para luego comentar las características principales del smouldering y sus variantes. Además, se mencionarán diferentes estudios que hay al respecto, enfatizando aquellos en que se realiza tratamiento de residuos peligrosos. Finalmente, se comentarán los desafíos que tiene en la actualidad el smouldering, principalmente aquí en Uruguay.

3.1.1. Combustión

La combustión es un proceso químico exotérmico en el cual un combustible reacciona con un comburente (en general oxígeno) y se libera energía en forma de calor y luz. La reacción de combustión es entonces una reacción de oxidación, donde se necesitan cuatro elementos fundamentales:

- Combustible
- Comburente
- Energía inicial
- Reacciones en cadena

Los combustibles serán entonces aquellas sustancias o elementos que tienen la capacidad de reaccionar con el oxígeno generando la reacción, siempre que se de la mezcla correcta de ambos, con la cantidad de energía necesaria para iniciar el proceso. Los combustibles se pueden clasificar de diferentes formas, aunque una usual suele ser en función de su estado de agregación, ya sea sólido, líquido o gaseoso. No obstante, es oportuno mencionar que, en última instancia, sólo los gases son capaces de reaccionar con el oxígeno generando combustión. En este sentido, los combustibles sólidos y líquidos deberán recibir una cantidad de energía tal que se inicien procesos de descomposición como pueden ser la pirólisis (en caso de los combustibles sólidos) y la evaporación, liberando así los componentes volátiles que sí podrán quemarse.

Según la relación combustible/comburente, la temperatura y el tiempo en que estén en contacto ambos componentes, se podrá tener una combustión completa o una incompleta. En la combustión completa, se da una reacción de oxidación total, en la que se logra extraer la mayor cantidad de energía posible, y como productos de combustión se tiene dióxido de carbono (CO_2) , agua (H_2O) y cenizas (todos productos inhertes). Por otro lado en la combustión incompleta, además de obtener dióxido de carbono CO_2 , agua H_2O y cenizas, se tienen subproductos que aún pueden generar energía, como lo es el monóxido de carbono CO u otros componentes más complejos como hidrocarburos no quemados, óxidos de nitrógeno (NO_x) , dióxido de azufre (SO_2) , amoniaco (NH_3) e incluso partículas de carbono en forma de hollín.

3.1.2. Generalidades del smouldering

El smouldering es un proceso de combustión que ocurre en condiciones de baja temperatura y en ausencia de una llama visible. A diferencia de la combustión convencional, que implica una reacción exotérmica rápida, el smouldering es un fenómeno lento y puede llegar a ser autosustentable en determinadas condiciones, que se caracteriza por una liberación gradual de calor y humos.

En el artículo publicado por Wyn y colaboradores en 2020 (Wyn et al. 2020) se presenta una comparación de algunos parámetros asociados a la combustión convencional (con llama) y el smouldering, tal cual se puede apreciar en la Tabla 3.1.

Allí queda en evidencia las 2 características mencionadas inicialmente:

Baja temperatura: si bien las temperaturas máximas pueden ser acercarse a las de una combustión tradicional, el fenómeno de smouldering se puede dar a temperaturas muy inferiores respecto a la combustión con llama. Esto favorece a que el material preserve su estructura y la liberación de calor sea sostenida.

 Propagación lenta: la velocidad de propagación es del orden de 2 órdenes de magnitud inferior a la combustión tradicional. En este sentido, la liberación de energía puede ser más controlada.

Tabla 3.1: Combustión con llama y smouldering en diferentes condiciones (Wyn et al. 2020).

| | Combustión con llama | Smouldering |
|--|------------------------------------|-----------------------------|
| Pico de temperatura (°C) | $\sim 1995^a$ $\sim 1000 - 1200^b$ | $280 - 550^d$ $430 - 800^e$ |
| - | $\sim 1100^{c}$ | $650 - 1200^f$ |
| Velocidad de propagación / mm min^-1 | $\sim 100^g$ | 1^h |

- a Temperatura de llama adiabática para propano.
- b Incendios en compartimentos con paredes de madera.
- c Temperatura máxima de un incendio en la copa de los árboles.
- d Combustión lenta de turba de musgo boreal.
- e Smouldering unidireccional de heces.
- f Smouldering natural y forzado del carbón.
- g Normalmente dos órdenes de magnitud más rápido que la velocidad de propagación del smouldering natural.
- h Smouldering natural.

Además de la baja temperatura y la lenta velocidad de propagación, el smouldering se caracteriza por la ausencia de llama visible. En esta combustión se generan brasas incandescentes que emiten luz en el rango infrarrojo. Adicionalmente, se puede afirmar que en el smouldering las pérdidas de calor son mínimas en comparación con las que se tienen en una combustión de llama abierta. Esto hace posible que pueda darse el smouldering con combustibles con un poder calorífico muy bajo o un contenido de humedad muy alto como para que puedan quemarse con llama (Yermán, Wall, Torero et al. 2015).

3.1.3. Procesos durante el smouldering

La combustión con llama en medios porosos inertes ha sido estudiada como un mecanismo para controlar las pérdidas de calor en las reacciones de combustión, logrando así quemar combustibles de bajo poder calorífico o mezclas muy pobres. El problema de esto es que se requiere que el combustible esté en fase gaseosa, limitando así la aplicación de este método. Por otro lado, el smouldering pasa a ser una opción mucho más beneficiosa de combustión en medios porosos (Pironi et al. 2009).

Para que ocurra el smouldering se tienen que dar una serie de procesos físico-químicos complejos. El medio poroso cumple la función de propagación

del smouldering ya que esto genera una gran superficie para que pueda darse la transferencia de calor y masa necesaria. Además permite que el flujo de oxígeno se dé hacia la zona de reacción. El encendido está principalmente gobernado por la transferencia de calor y da comienzo a la pirólisis y otros procesos endotérmicos, como la evaporación, antes de que ocurra la oxidación. El smouldering comenzará a propagarse cuando la reacción exotérmica de oxidación libere la energía suficiente como para superar el calor requerido para la pirólisis y las pérdidas de calor. Si la energía disponible no es suficiente, la combustión latente se extinguirá y la propagación cesará (Yermán, 2016). En la Figura 3.1 se puede observar un esquema de la reacción de smouldering unidireccional.

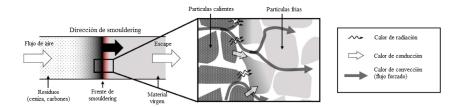


Figura 3.1: Transferencia de calor, flujo de aire y propagación del smouldering, imagen adaptada de (Wyn et al. 2020)

La química de la combustión lenta es compleja y el estudio de las reacciones químicas involucradas no está bien comprendido (Yermán, Wall y Torero, 2017). En un artículo de Ohlmiller publicado en 1985 (Ohlemiller, 1985) se pueden encontrar discusiones acerca de lo complejo que es el modelado de la propagación, y los problemas que han tenido algunos de los intentos realizados. Lo mismo ocurre en el artículo publicado en 2015 por Hasan y colaboradores (Hasan et al. 2015), donde se logra realizar un modelo que se acerca a las mediciones obtenidas, pero con diferencias significativas en los resultados, para el smouldering de arena contaminada con alquitrán, para una configuración en 2 dimensiones, para diferentes flujos de aire inyectado. Quizás un acercamiento más interesante en el modelado y simulación de procesos de smouldering es presentado en el artículo realizado por McPhee y colaboradores (MacPhee et al. 2012), donde se desarrolla y prueba un concepto de modelado numérico basado en fenomenología, capaz de simular la expansión de un frente de combustión en un proceso de smouldering a gran escala, para líquidos de fase no acuosa insertos en el suelo. El modelo desarrollado requiere calibración para cada tipo de combustible, y no se considera la dependencia con el contenido de humedad y las propiedades de los fluidos involucrados.

A continuación se describen características de los diferentes procesos que se dan internamente en el smouldering, con un enfoque cualitativo y no cuantitativo, ya que el modelado de los procesos no es parte de esta investigación. Los procesos a detallar se enlistas a continuación y se pueden ver en la Fig. 3.2.

- Oxidación
- Pirólisis
- Reducción
- Precalentamiento y secado
- Recondensación de productos líquidos
- Trasferencia de calor

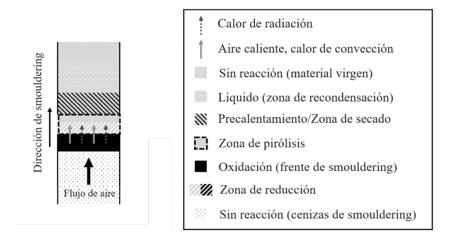


Figura 3.2: Procesos en reacciones de smouldering unidireccional y contraflujo, imagen adaptada (Wyn et al. 2020)

3.1.3.1. Oxidación

El proceso de oxidación es exotérmico y produce energía que se utiliza para pre-calentar y secar la mezcla, así como para empezar la pirólisis. En la tabla 3.2 se pueden ver los posibles productos de la reacción de oxidación que se pueden dar durante el smouldering a nivel general.

En esta oxidación se generarán humos cuyos componentes serán los asociados a una combustión incompleta como se puede ver en la tabla 3.2. Es

Tabla 3.2: Posibles productos de la oxidación (Wyn et al. 2020).

| Tipo de reacción | Ecuación | $\triangle H\left(\frac{kJ}{mol}\right)$ |
|---------------------------|---|--|
| C oxidación | $C + O_2 \rightarrow CO_2$ | -395 |
| C oxidación parcial | $C + 0.5O_2 \rightarrow CO$ | -111 |
| CO oxidación | $CO + 0.5O_2 \rightarrow CO_2$ | -284 |
| $\mathrm{C}H_4$ oxidación | $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$ | -803 |
| H_2 oxidación | $H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O$ | -242 |
| Oxidación parcial | $C_n H_m + \frac{n}{2} O_2 \rightarrow nCO + \frac{m}{2} H_2$ | Exotérmico |

por eso que, en las zonas que se encuentran aguas abajo de la zona de oxidación, la presencia de oxígena será escasa propiciando así el desarrollo de otras reacciones como lo son la pirólisis y la reducción.

3.1.3.2. Pirólisis

En una zona aguas abajo de la oxidación, como consecuencia de la temperatura allí generada y la falta de oxígeno, se da la pirólisis. Ésta es un proceso termoquímico que consiste en la degradación de la materia orgánica en ausencia de oxígeno o con una presencia insignificante. Se emplean temperaturas relativamente bajas (rangos que van entre 500 y 800°C), sobre todo si se comparan con las temperaturas de gasificación (800-1100°C). Por lo general, se obtienen tres productos: gas, líquido y carbón, cuyas proporciones relativas dependen en gran medida del método de pirólisis y de los parámetros de reacción. Por ejemplo, la pirólisis rápida o flash, se da en tiempos cortos y con una alta tasa de calentamiento. Se utiliza para maximizar ya sea los productos gaseosos o líquidos según la temperatura empleada. Por otro lado la pirólisis lenta requiere de mayor tiempo ya que en general tiene una temperatura y una tasa de calentamiento menor. Se utiliza para maximizar la producción de carbón sólido aunque también se consiguen productos líquidos y gaseosos (Bridgwater y Grassi, 1991).

La pirólisis en el caso del smouldering comienza con la aplicación de calor al material a tratar, lo que provoca la descomposición térmica de la materia orgánica en volátiles gaseosos, líquidos y carbón. La quema de esos gases colabora para sostener el avance del frente de combustión.

3.1.3.3. Reducción

Los procesos involucrados en la zona de reducción son altamente complejos. En la zona de reducción, el contenido de oxígeno es lo suficientemente bajo como para que ocurran reacciones de gasificación, gracias a la oxidación que se da aguas arriba de esta zona. Los productos de la pirólisis reaccionan con los productos de la oxidación para producir gases combustibles. En la combustión latente hacia adelante, los productos de oxidación (CO_2 y H_2O) reaccionan con los productos de pirólisis y con la ayuda del calor producido en la zona de combustión latente, se produce la reducción generando productos gaseosos (Wyn et al. 2020).

3.1.3.4. Precalentamiento y secado

Una de las prestaciones que puede dar el smouldering como tratamiento de residuos, es que se pueden tratar materiales con un alto contenido de humedad. Por tanto, es usual que el agua tenga una fuerte presencia en los materiales a tratar. Además, también es un producto de la oxidación. Cómo se transporte el agua dentro y fuera de la fase condensada puede alterar la velocidad de propagación del smouldering (Ohlemiller, 1985). La zona de secado y precalentamiento está situada a continuación de la zona de pirólisis, como se puede ver en la Fig. 3.2.

3.1.3.5. Recondensación de productos líquidos

En el smouldering unidireccional, se puede dar la recondensación de gases que van desde una zona caliente a una zona más fría. Al hablar de gases se habla principalmente de agua (que es tanto parte de la mezcla en general, como un producto de la oxidación), pero también podría ocurrir con alquitranes. Esto hace que, aguas abajo de la reacción de oxidación, se puedan obtener zonas con mayor contenido de humedad, debido a la recondensación del vapor de agua (Wyn et al. 2020).

3.1.3.6. Transferencia de calor

Como se mostró en la Figura 3.1, en el smouldering unidireccional se dan los 3 tipos de transferencia de calor posible: conducción, convección y radiación.

Para lograr que el smouldering sea unidireccional, además de requerir una geometría de reactor que lo favorezca (esto es contar con una dirección predominante), se debe intentar homogeneizar las condiciones de encendido, la inyección de aire y, principalmente, contar con una buena aislación lateral del reactor. En el caso particular del reactor utilizado para las experiencias realizadas en esta investigación, se puede observar esto en la sección 4.2. Aislando el lateral del reactor, minimizamos las pérdidas y conseguimos que la diferencia de potencial térmico que se da dentro del reactor, ocurra en la dirección deseada.

Como se comentó anteriormente, el medio poroso promueve que exista una mayor área para el intercambio de calor ya que, de forma general, la transferencia va a estar regida por la siguiente ecuación: $\dot{Q} = UA\Delta T$, donde U es el coeficiente global de transferencia, A es el área de intercambio involucrada y ΔT es la diferencia de temperatura a través de la cual se está produciendo la transferencia de calor (el potencial de la trassferencia).

3.1.4. Aplicaciones y estudios sobre el smouldering

En esta sección se mencionarán las principales aplicaciones del método de smouldering que se conocen en este momento, al mismo tiempo que se darán referencias acerca de esas aplicaciones y algunos comentarios sobre los resultados.

3.1.4.1. Tratamiento autosostenible de remediación activa (STAR)

El tratamiento autosostenible de remediación activa (STAR por su sigla en inglés) es presentado por Switzer et al. 2009 pero ya hay varias experiencias al respecto. El método consiste en remediar suelos contaminados con residuos peligrosos, y se centra en aprovechar smouldering para destruir los contaminantes presentes en el suelo (líquidos de fase no acuosa), transformándolos en productos menos tóxicos. La singularidad de este enfoque radica en su capacidad para mantenerse por sí mismo una vez iniciada la combustión, minimizando la necesidad de un suministro adicional de energía, lo que redunda en un costo de aplicación menor.

Lo peculiar de este tipo de tratamiento que utiliza el smouldering, es que se hace en sitio, con un esquema como el que se muestra en la Figura 3.3. De esta forma, se podría recuperar grandes derrames sin la necesidad de remover

y trasladar enormes cantidades de suelo contaminado para su tratamiento.

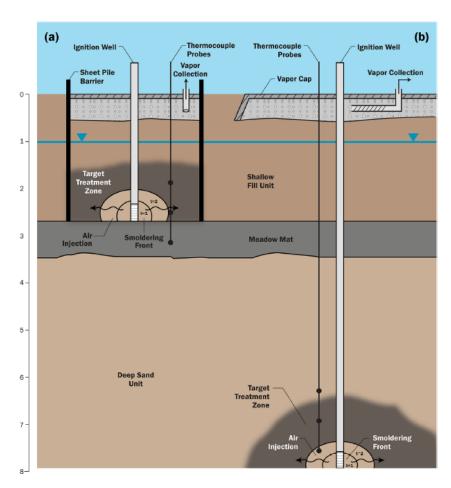


Figura 3.3: Sección transversal esquemática de celdas de prueba en campo superficiales (a) y profundas (b) (Scholes et al. 2015)

En un estudio llevado por MacPhee et al. 2012, se desarrolla un método de simulación que permite analizar y optimizar los parámetros clave del proceso de STAR que son:

- Velocidad de inyección de aire
- Geometría de los pozos de inyección
- Distribución de temperatura

Luego, en un estudio realizado por Scholes et al. 2015 se muestran los resultados obtenidos tras una experiencia de STAR para un suelo contaminado con alquitrán. En este estudio se logró una significativa reducción de la concentración de compuestos contaminantes en el suelo tratado, así como también

una disminución en la liberación de vapores tóxicos durante y después del tratamiento.

Además, en el artículo Salman et al. 2015 se detalla lo realizado en la aplicación de la tecnología STAR para la remediación de suelos con tricloroetileno (TCE). En este caso se utiliza aceite vegetal como combustible para lograr la degradación del contaminante, logrando resultados promisorios en cuanto a la reducción de los TCE.

También se cuenta con lo realizado por Torero et al. 2018, en donde se analiza el tratamiento de suelos contaminados por líquidos de fase no acuosa, y se muestran diferentes experiencias desde una escala de laboratorio, una mediana escala y un método STAR en sitio.

3.1.4.2. Tratamiento de heces

El manejo y tratamiento adecuado de las heces humanas y de animales representa un desafío crítico en el ámbito del saneamiento y la salud pública. En la búsqueda de soluciones sostenibles y eficaces para abordar esta problemática, especialmente en áreas donde el acceso a sistemas de saneamiento es limitado, el smouldering se presenta como una posible alternativa para la eliminación de desechos fecales, ya que puede lograr la destrucción de patógenos y la reducción de los residuos sólidos.

En un artículo (Yermán et al. 2016) se muestra en detalle los parámetros clave que pueden influir en la eficacia del smouldering para el tratamiento de las heces:

- Humedad de las heces
- Temperatura de encendido
- Flujo de aire
- Cantidad y tipo de arena a mezclar con las heces

Luego, se presentan los resultados de las experiencias y simulaciones numéricas que intentan modelar la influencia de estos parámetros en la propagación y la eficiencia del smouldering para las heces. Se analiza la destrucción de patógenos y la calidad del efluente resultante.

Aquí se destaca como resultado que:

 La humedad actúa como sumidero de calor y es el parámetro crucial para la determinación o no de la autosostenibilidad del proceso

- El flujo de aire y la velocidad de propagación son proporcionales
- El flujo de aire también tiene incidencia (pero poca) en la temperatura, pero en este sentido es más relevante la arena.
- La temperatura de encendido no demuestra ser un parámetro determinante en la velocidad de propagación o en la temperatura.

Un año antes, (Yermán, Hadden et al. 2015) había publicado un artículo sobre el impacto del parámetro espacio (altura del reactor) en el tratamiento de heces, llevando adelante experiencias similares a las descritas anteriormente, con diferentes alturas de columna de mezcla heces/arena. En la misma línea, analizando problemas en el escalado de los reactores para el tratamiento de heces, Wall et al. 2015 escriben un artículo donde se muestran los resultados obtenidos para los diferentes tamaños de reactores, concluyendo que la velocidad de reacción es independiente de la escala.

A su vez, en lo publicado en Yermán, Wall, Torero et al. 2015 sobre el tratamiento de heces, se llega a un diámetro mínimo de columna de reactor, para optimizar el sistema. También se sugiere recuperar energía del sistema, mezclando la arena que queda como resultado del smouldering, con nuevas heces a tratar, para reducir la humedad de la mezcla. Además, se muestra que la arena se puede reutilizar ya que no se ha encontrado incidencia significativa de cenizas de la combustión luego de 5 re-utilizaciones.

Por último, en lo descrito por Yermán, Cormier et al. 2017 se estudia la viabilidad de extraer bio-aceites como sub-producto del tratamiento de smouldering de heces mezcladas con arena. En este caso por ejemplo, se logró un bio-aceite con la capacidad de producir la energía necesaria para el encendido del proceso, lo que haría aún más autosostenible esta forma de tratamiento.

3.1.4.3. Tratamiento de tierras contaminadas, residuos y lodos

Hay varios artículos que trabajan sobre el tratamiento de tierras contaminadas, lodos y residuos y en esta sección se expondrán algunos de ellos. Lo que tienen en común es que se utilizan reactores y procesos similares a los que se utilizan en esta investigación, y es por eso que se agrupan en este punto.

En el artículo escrito por Yerman y colaboradores (Yerman et al. 2016), se plantea el uso del smouldering como un método revolucionario para el manejo y tratamiento de lodos. Los lodos son subproductos generados en procesos de tratamiento de aguas residuales, y contienen una variedad de compuestos

orgánicos e inorgánicos que requieren una gestión adecuada para minimizar su impacto ambiental y cumplir ciertos estándares ambientales. En las experiencias detalladas se logra el smouldering autosostenido y, por lo tanto, se plantea esto como un tratamiento viable tanto en lo económico como en lo técnico, sobre todo en comparación con los métodos tradicionales como lo son el vertido en relleno sanitario o la incineración.

En el artículo Rashwan et al. 2016 se trabaja por una línea similar y se estudia específicamente la viabilidad de tratar aguas residuales de una planta de tratamiento de Canadá. En este sentido, se llega a que las aguas residuales con un contenido de humedad de hasta 80 %, con bajos poderes caloríficos, se pueden tratar con smouldering de forma satisfactoria, siempre que se mezclen con un lecho de arena. Se estudian comportamientos con la relación arena/residuos, así como también con la humedad de la mezcla.

Por otra parte, en el artículo Yermán, Wall y Torero, 2017, además de mostrar los resultados obtenidos para el tratamiento de aguas residuales, se presenta una expresión que describe que la velocidad de propagación del frente de combustión es proporcional al flujo de aire y al inverso de la densidad de la arena utilizada en la mezcla. La ecuación puede utilizarse para cada tamaño de reactor, contenido de humedad, concentración de combustible y velocidad de flujo de aire, siempre que la reacción de combustión lenta sea robusta.

Sobre las tierras contaminadas y sus tratamientos, cabe destacar que uno de los estudios más comunes se realiza con alquitrán. Según lo analizado por Switzer et al. 2014 en su artículo sobre las diferentes escalas del smouldering para el tratamiento de suelos contaminados, el escalado del problema trae aún consigo resultados exitosos. En este estudio se realizan experiencias con 3 configuraciones de reactores de diferentes escalas, y con dos combustibles/contaminantes: alquitrán y aceite de desecho. Allí se ve, entre otras cosas, que las pérdidas de calor disminuyen a medida que se aumenta la escala del reactor, mejorando la eficiencia y el rango de autosustentabilidad de la reacción.

En el artículo escrito por Hasan y colaboradores (Hasan et al. 2015), se estudia el smouldering de alquitrán para una configuración en 2 dimensiones. Se realizan simulaciones para predecir el desarrollo de la combustión, comparando con las mediciones realizadas en el proceso de remoción del alquitrán de la arena mediante el smouldering.

Años antes, en el 2009 (Pironi et al. 2009), ya se estaba experimentando

con alquitrán, logrando un relativo éxito en la remoción del contaminante en una mezcla con arena, con resultados de velocidad de propagación y de picos de temperatura, que variaban según la saturación del alquitrán en la arena, tal cual se puede apreciar en la tabla 3.3.

Tabla 3.3: Dependencia del smouldering unidireccional y la saturación del combustible (Pironi et al. 2009).

| Saturación | 10 % | 25% | 50 % |
|------------------------------------|------|------|------|
| Velocidad promedio / cm min^{-1} | 0.94 | 0.84 | 0.61 |
| Pico de temperatura promedio / °C | 784 | 1010 | 1045 |

3.1.5. Smouldering en Uruguay

Al comienzo del trabajo de tesis no se tenía conocimiento de la existencia de estudios publicados o experiencias avanzadas en la implementación del smouldering como forma de tratamiento de residuos, por lo que esta investigación sería de las primeras en desarrollarse en territorio nacional.

Actualmente, integrantes del Área de Energías Renovables del IPTP y del Área Fisicoquímica de la FQ, en colaboración con el Dr. Luis Yerman de la Universidad de Queensland en Australia, vienen desarrollando investigaciones relacionadas con el uso del smouldering como método para el tratamiento, valorización y obtención de energía a partir de residuos industriales y recursos fósiles no convencionales. En este sentido, el presente trabajo constituye un aporte técnico y aporta conocimiento sobre el know-how para el desarrollo de esta interesante y novedosa área de investigación para nuestro país.

3.2. Residuos en Uruguay

La gestión de residuos a nivel nacional es un tema que, desafortunadamente, no es tan antiguo en los hechos, a pesar que ya en 1990 se crea el Ministerio de Vivienda, Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente (MVOTMA) (Ley N°16.112), la Comisión Técnica Asesora de la Protección del Medio Ambiente (COTAMA) y la Dirección Nacional de Medio Ambiente (DINAMA) (ahora llamada Dirección Nacional de Calidad y Evaluación Ambiental (DINACEA))

En esta sección se expondrá el contexto legal a nivel nacional sobre este tema, su historia y también cuáles son los métodos principales que se utilizan en Uruguay para el tratamiento de residuos.

3.2.1. Aspectos legales

3.2.1.1. Constitución de la República: artículo N°47

Si bien aparece de forma genérica, en el artículo 47 de la Constitución de la República ya se explicita por escrito que "La protección del medio ambiente es de interés general. Las personas deberán abstenerse de cualquier acto que cause depredación, destrucción o contaminación graves al medio ambiente. (...)". No obstante, se podría decir quizás que el foco de atención legal y normativo, que surge a raíz del mencionado artículo, fue hacia el cuidado de las aguas, y los tratamientos de los residuos industriales quedaron un poco relegados. De todas formas, claramente es relevante que aparezca mencionado el tema a nivel constitucional. El artículo 47 fue publicado en 1967, y sufrió modificaciones en los plebiscitos de Reforma Constitucional de 1996 y 2004.

3.2.1.2. Declaración de Río de Janeiro - Naciones Unidas

En el año 1992 se realiza una Conferencia de las Naciones Unidas en Río de Janeiro, cuyo tema principal era el Medio Ambiente y el Desarrollo, basada de una Conferencia ocurrida 20 años antes en Estocolmo: Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Humano, 1972.

En la Conferencia de Río se establecen una serie de 27 principios, para que los países miembros puedan tomar directivas y generar sus propias legislaciones en concordancia con lo allí establecido. Es así que se introducen términos y conceptos como desarrollo sostenible; protección del medio ambiente; vulnerabilidad ambiental; conservación, protección y restablecimiento de la salud y la integridad de los ecosistemas de la Tierra (NU, 1992)

En Uruguay llevó unos años generar leyes y decretos para reglamentar y poder actuar en concordancia con esa Conferencia de Río, pero se han realizado algunos pasos concretos en esa línea. El primer paso fue la Ley 16.517 que, aunque 2 años después en 1994, aprueba lo establecido en Río de Janeiro en 1992.

3.2.1.3. Ley de Protección del Medio Ambiente

A fin del año 2000 se publica la Ley N°17.283 titulada Ley de Protección del Medio Ambiente, y es de las primeras menciones a la Conferencia de Río comentada en la sección 3.2.1.2 («Ley N° 17283: Protección del medio ambiente», 2000).

En esta Ley, se comienza a reglamentar algunos aspectos de lo manifestado en la Constitución y, entre otras cosas, se declara de interés nacional lo establecido en el artículo 47. El objetivo de esta Ley es, como se establece en el artículo 5: "(...) establecer previsiones generales básicas atinentes a la política nacional ambiental y a la gestión ambiental coordinada con los distintos sectores públicos y privados"

A su vez, en el artículo 6, fija los principios en los que se basará la política ambiental nacional. Es aquí que nace la distinción de Uruguay como País Natural, y se menciona al cambio climático, y se nombran algunos elementos de gestión ambiental.

No obstante, no fue hasta 2013 que se generaron los primeros Decretos que reglamentaron parte de lo expresado en esta Ley:

- El Decreto 152/013 se encarga básicamente de establecer reglas para la actividad agropecuaria y las industrias bioquímicas que hacen productos para utilizarlo en ellas («Reglamentación del Ley 17.283 (Ley General De Protección Del Medio Ambiente)», 2013).
- El Decreto 182/013 establece qué condiciones debe cumplir la gestión de los residuos, "desde la cuna" (su generación) "a la tumba" (hasta su destino final que puede ser reciclado, valorización/tratamiento, disposición final y/o eliminación), incluyendo condiciones para el almacenamiento y el transporte de los diferentes tipos de residuos. También se categorizan los residuos en función de la peligrosidad, aspecto que se verá más adelante, en la sección 3.2.3 («Reglamentacion del articulo 21 de la Ley 17.283 (Ley General De Protección Del Medio Ambiente)», 2013).

Luego, en 2019 se emite el Decreto N° 222/019 que también reglamenta la Ley de Protección del Medio Ambiente («Aprobacion del Plan Nacional Ambiental Para El Desarrollo Sostenible», 2019). Entre otras cosas, este decreto aprueba el "Plan Nacional Ambiental para el Desarrollo Sostenible", que tiene objetivos generales y específicos que indican el rumbo que hay que sostener en todos los ámbitos. En particular, la meta trazada hacia 2030 en el Plan para

los residuos sólidos es la siguiente: "El $95\%^1$ de los residuos sólidos se gestionan mediante un abordaje integral y sostenible. La generación de residuos se reduce en $10\%^1$ y la disposición final disminuye en un $20\%^1$ con respecto al nivel de referencia. Se valoriza el $50\%^1$ de los residuos generados. Se captura el metano generado por el $60\%^1$ de los residuos sólidos urbanos en sitios de disposición final" («Diario Oficial - Decreto 222/019», 2019)

Como se comentó en la sección 2, la idea de este trabajo es estudiar el smouldering como método para tratamiento de residuos, por lo que se enmarca este estudio en uno de los objetivos del Plan Nacional Ambiental para el Desarrollo Sostenible.

3.2.1.4. Acuerdo Marco sobre Medio Ambiente del Mercosur

En el año 2003 se aprueba el acuerdo Marco sobre Medio Ambiente del Mercosur donde los estados miembros reafirman su compromiso con lo establecido en la Declaración de Río de Janeiro (sección 3.2.1.2) (MERCOSUR, 2001).

Además, en este acuerdo se establecen voluntades de cooperación en materia ambiental entre naciones, indicando algunas acciones relativamente concretas al respecto, y fijando diferentes áreas temáticas de trabajo. Particularmente sobre los residuos, se definen los siguientes ítems de trabajo:

- Residuos urbanos e industriales
- Residuos peligrosos
- Sustancias y productos peligrosos

3.2.1.5. Ley N°19.829 Normas para la Gestión Integral de Residuos

En el año 2019 se aprueba la Ley N°19.829 que tiene por objeto ahondar lo establecido en la Ley N°17.283 (mencionada en la sección 3.2.1.3), protegiendo el ambiente y promocionando un modelo de desarrollo sostenible («Aprobación de normas para la gestión integral de residuos», 2019).

Sobre la gestión de residuos, esta Ley establece cosas como la "Responsabilidad del Generador", obligando a cada generador de residuo de cualquier tipo a hacerse responsable de la gestión para su tratamiento, pudiendo utilizar a terceros siempre y cuando estén habilitados para ello. Además, se establece la escala jerárquica para la gestión de residuos:

¹Porcentaje expresado en peso.

- 1. Minimizar la generación de residuos
- 2. Reutilizar y valorizar residuos a través del reciclaje
- 3. Valorización energética de los residuos
- 4. Disposición final de residuos contemplando la prevención, mitigación y/o compensación de impactos ambientales derivados

Para fijar esta idea, se realiza la pirámide invertida de los residuos, que clarifica la relevancia e impacto de cada uno de esos puntos, como se puede apreciar en la Figura 3.4.

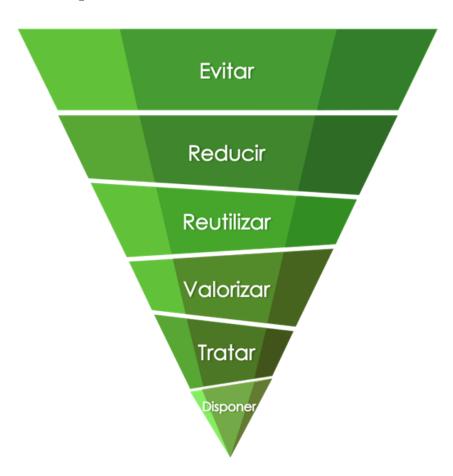


Figura 3.4: Pirámide invertida de los residuos (INA, s.f.)

3.2.1.6. Ley N°19.889 Creación del Ministerio de Ambiente (MA)

En el año 2020 se crea mediante la Ley N°19.889 el MA, dejando de estar la gestión ambiental en la órbita del MVOTMA, que ahora pasó a llamarse simplemente Ministerio de Vivienda y Ordenamiento Territorial (MVOT).

Como se menciona en el inciso A del artículo 293, queda este nuevo Ministerio facultado en "la formulación, ejecución, supervisión y evaluación de los planes nacionales de protección del ambiente, ordenamiento ambiental y conservación y uso de los recursos naturales, así como la instrumentación de la política nacional en la materia." («Ley de Urgente Consideración», 2020).

3.2.1.7. Plan Nacional de Gestión de Residuos: Uruguay + Circular

En diciembre del 2021 se publica el Plan Nacional de Gestión de Residuos (PNGR) llamado "Uruguay + Circular", creado por el MA con apoyo del Banco Interamericano de Desarrollo (BID) (Ministerio de Ambiente, 2021).

Para la creación de este Plan, se tienen en cuenta los objetivos de la agenda 2030 de las Naciones Unidas (NU), que se pueden observar en la Figura 3.5.



Figura 3.5: Objetivos de Desarrollo Sostenible (NU, 2015)

El PNGR se ha diseñado para mejorar la gestión de residuos en un plazo de 10 años (periodo 2022-2032), con una revisión intermedia prevista al quinto año de implementación. Se busca que los procesos de producción y de consumo se transformen o apliquen modelos y conceptos de economía circular, logrando así minimizar la generación de residuos, al mismo tiempo que se desarrollan sistemas de aprovechamiento de residuos, camino hacia la sostenibilidad de todo el sistema.

3.2.2. Caracterización de los residuos en Uruguay

Como se comentó en la sección 3.2.1.3, según el Decreto 182/013 («Reglamentacion del articulo 21 de la Ley 17.283 (Ley General De Protección Del Medio Ambiente)», 2013), se categorizan los residuos según su peligrosidad y su impacto para el medio ambiente en dos.

- 1. Categoría I: serán aquellos residuos que son:
 - a) inflamables, corrosivos o reactivos.
 - b) Contengan porcentajes mayores a determinados límites establecidos de sustancias tóxicas, carcinogénicas, mutogénicas, nocivas o irritantes.
 - c) Contengan agentes patógenos que puedan poner en riesgo la salud de la población, la salud animal o vegetal.
 - d) cuando se supere el umbral máximo de contenido de determinados elementos tales como el arsénico, el mercurio, el cromo, el plomo, entre otros.
 - e) cuando se tenga un valor inferior al 10 % de la Concentración Efectiva Media (EC50) de ecotoxicidad
- 2. Categoría II: Serán todos los residuos que no son categoría I y se comprenden en el Decreto 182/013.

De esto se desprende que los residuos peligrosos son los de Categoría I. Por lo tanto, los esfuerzos en la reducción y el correcto tratamiento de los residuos se deben concentrar en esa categoría, de forma de minimizar todos los posibles impactos.

En este sentido, las tierras contaminadas entregadas por ANCAP se enmarcan completamente en la Categoría I de residuos, ya que están contaminadas con petróleo, y esto se enmarca en el inciso a) del listado anterior. Además, si analizamos el "Catálogo de residuos sólidos y asimilados" publicado por el MA (MA, 2018), el suelo contaminado se referencia con el código 192002, dentro del rubro 1920 que corresponde a la fabricación de los productos de la refinación del petróleo. De esta forma tenemos nuestro residuo a estudiar completamente categorizado.

3.2.3. Generación de Residuos en Uruguay

En esta sección se dará un panorama general de cómo es la generación de los residuos en el país, para finalmente hacer hincapié en los residuos con hidrocarburos, en especial la tierra contaminada.

Para ello se recurrió a lo publicado por el Observatorio Ambiental Nacional (OAN) del MA, se realizó un pedido de información pública al Ministerio, y se han realizado consultas a DINACEA.

En las siguientes secciones se puede ver una síntesis de lo que hay publicado acerca de la generación y tratamiento de residuos en Uruguay, así como también se realizan reflexiones sobre lo que aún queda por realizar o sería deseable conocer a nivel nacional acerca del tema.

3.2.3.1. Cifras y tratamientos de residuos en Uruguay

Según los datos presentados por la OAN se elabora el gráfico presentado en la Figura 3.6. Como se puede apreciar allí, la generación anual presenta cierta estabilidad, tanto si miramos las 2 categorías por separado, como si vemos la suma de ambos, más allá que luego del 2018 se puede ver una pequeña tendencia a la baja.

Luego, si analizamos los datos para el sector industrial de fabricación de productos de refinación de petróleo, tenemos los resultados que se pueden ver en la Figura 3.7.

Como se puede observar no hay tanta diferencia entre los residuos Categoría I y los Categoría II. Esto se podía anticipar debido a las características de la industria analizada, en la cual el manejo del petróleo implica que muchos de los residuos generados estén contaminados con hidrocarburos, por lo que serían considerados como Categoría I.

Según lo establecido en el OAN, los principales tratamientos de residuos son:

- Incineracón
- Reutilización
- Exportación
- Acopio
- Compostaje Mejora de suelo
- Sitios de disposición final

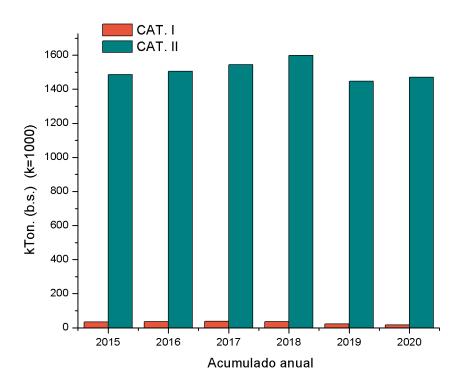


Figura 3.6: Acumulado anual de generación de residuos en Uruguay

- Reciclaje recuperación
- Valorización energética
- Otros destinos

Luego, analizando y procesando la información que se presenta en la OAN, podemos observar el porcentaje de participación de cada uno de estos tratamientos mencionados, respecto al total de los tratamientos realizados. Los resultados se pueden ver en la Figura 3.8, desde el 2016 al 2020.

Por el momento no existe en Uruguay un cruce de datos entre los tipos de residuos y los diferentes destinos de tratamiento posible. Es decir que no se tiene información oficial sobre qué porcentaje de las tierras contaminadas van a cada tipo de tratamiento detallado. Según lo relevado en campo, se tienen 2 destinos principales para la disposición final de las tierras contaminadas por un derrame: Disposición final en la CIU y disposición en relleno sanitario de la IM. También hay experiencias de remediación de suelos con landfarming, pero no es lo usual. Para ANCAP, según dónde se dé el derrame, qué cantidad de hidrocarburos se hayan vertido, las condiciones del suelo y convenios o

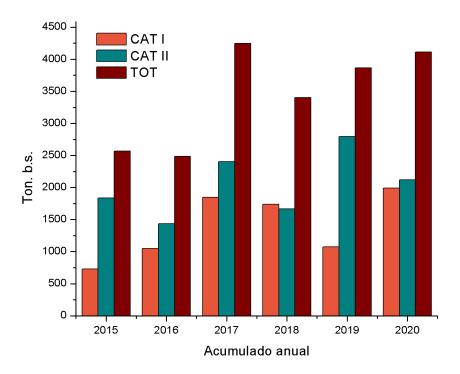


Figura 3.7: Acumulado anual de generación de residuos en la fabricación de productos de refinación de petróleo

contratos que estén activos, será el destino del suelo contaminado removido tras el derrame. No obstante, en caso de que se cumplan las condiciones para el vertido en el relleno sanitario de la IM, en general se elige por ese destino. Cabe destacar que no están pre-establecidas esas condiciones, y se evalúa en cada caso la posibilidad o no del ingreso de determinado suelo contaminado al relleno sanitario de la IM.

A su vez, en Uruguay no hay límites establecidos por decreto, normativa o reglamentos, sobre la cantidad máxima admisible de hidrocarburos en los suelos. En ese sentido, en principio es inadmisible la presencia de cualquier cantidad de hidrocarburo en tierra, independientemente del uso que se esté dando a ese suelo. A nivel internacional hay experiencias de regulación sobre límites máximos de hidrocarburos (y otras sustancias), según el destino del suelo. En la tabla 3.4 se mencionan algunos límites máximos de concentraciones de hidrocarburos, según la fracción que sea, y según el tipo de suelo afectado, datos que se pueden encontrar en la normativa Mexicana (México, 2005). En

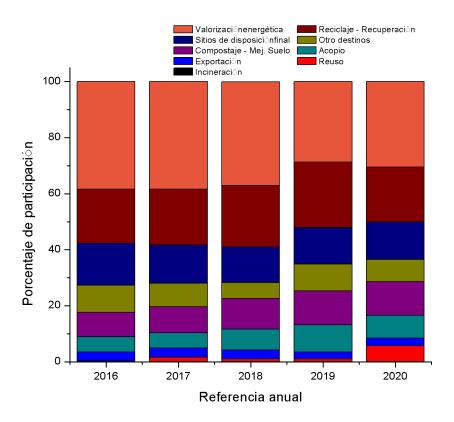


Figura 3.8: Porcentaje de participación de los diferentes tratamientos de residuos por año

la normativa de Países Bajos (Rijkswaterstaat, 2013) también se encuentran límites de alarma para concentración de diversas sustancias en suelo (en un nivel mayor de detalle respecto a la normativa Mexicana), y también se pueden encontrar criterios para determinar la necesidad y urgencia de remediación de suelos, según área y lugar de la afectación, tal como se puede ver en la tabla 3.5.

Tabla 3.4: Límites máximos permisibles para fracciones de hidrocarburos en suelo en México.

| | Uso de suelo predominante ¹ /mg kg ⁻ 1 base seca (b.s.) | | | |
|---------------------------|---|-------------|----------------|--|
| Fracción de hidrocarburos | Agrícola ² | Residencial | $Industrial^3$ | |
| Ligera | 200 | 200 | 500 | |
| Media | 1.200 | 1.200 | 5.000 | |
| Pesada | 3.000 | 3000 | 6.000 | |

^{1 -} Para usos de suelo mixto, deberá aplicarse la especificación al menor valor de los usos de suelo involucrados.

^{2 -} Agrícola incluye suelo forestal, recreativo, y de conservación.

³ - Industrial incluye comercial.

Tabla 3.5: Diagrama de flujo para la fundamentación ecológica de la decisión sobre la urgencia de la remedición de suelos contaminados en Países Bajos.

| Tipo de área afectada Superficie afectada con $TP > 0.25$ | | Superficie afectada con $TP > 0.65$ | |
|--|--|---|--|
| Parques Nacionales Agricultura y residencial Industria | $500 \ m^2$ $5.000 \ m^2$ $50.000 \ m^2$ | $\begin{array}{c} 50 \ m^2 \\ 500 \ m^2 \\ 5.000 \ m^2 \end{array}$ | |

TP es la Presión Tóxica aguda de la mezcla de contaminantes en una muestra.

3.2.3.2. Reflexiones sobre la generación y el tratamiento de residuos en Uruguay

Como se comentó en secciones anteriores, aún hay mucha información sobre la cual no se tiene registro en Uruguay. Teniendo en cuenta la normativa uruguaya, las empresas e industrias que operen en territorio nacional, en su Plan de Gestión Ambiental de Operación (PGAO) deben tener registro de cómo se tratan los residuos y, como se comentó en la sección 3.2.1.5, las empresas son responsables de esa gestión. En ese sentido, se entiende que la información está disponible, pero falta compilar lo que aporta cada empresa. Para eso, se podría trabajar en la estandarización de los formularios de presentación de datos ante DINACEA, para facilitar el procesamiento de datos. El paso más difícil ya está dado, y es que las empresas deban declarar qué es lo que hacen con los residuos, ahora resta procesar toda esa información de forma de poder realizar análisis y cruces de datos, para optimizar esfuerzos en controles, en mejoras normativas y de gestión.

A su vez, hay mucho terreno por recorrer aún en lo que respecta a la definición de límites de aceptación para incidentes ambientales. Hablando de derrames de hidrocarburos en suelo, hoy en día todo se debe tratar de la misma forma. Esto, a priori, no parece ser lo ideal u óptimo. El camino recorrido por México y Países Bajos parece razonable y hay mucho por legislar para que eso pueda ocurrir. Algo similar pasa con la definición de criterios para los diferentes tratamientos. Hoy en día pareciera que el destino final de algunos residuos peligrosos, depende de algo coyuntural, ya que no hay criterios preestablecidos para algunos destinos.

El TP se calcula según lo publicado en el reporte RIVM 711701072/2008 (Rutgers et al. 2008)

Capítulo 4

Construcción y Puesta a Punto del Reactor

4.1. Generalidades

Un reactor de smouldering unidireccional básicamente es un cuerpo central metálico aislado (usualmente cilíndrico desarrollado en la vertical) que resiste alta temperatura, al cual le ingresa un flujo de aire controlado con precisión. El mismo cuenta con una fuente de calor en una sección transversal inferior, de forma tal que se alcancen temperaturas que puedan dar inicio a una combustión sin llama que irá desarrollándose de forma ascendente.

En la figura 4.1 se puede ver un esquema de la configuración realizada para este reactor, y sus principales componentes.

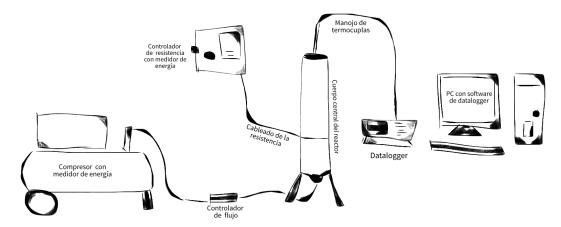


Figura 4.1: Esquema de la configuración realizada para este reactor, y sus principales componentes

4.2. Cuerpo Central del reactor

El cuerpo central del reactor de smouldering es un cilindro vertical construido en 2 partes, fabricado en acero inoxidable, de 10 cm de diámetro y 120 cm de altura. En la Figura 4.2 puede apreciarse el cuerpo central del reactor con el aislamiento de lana de roca y con el recubrimiento de lámina de aluminio.



(a) Lana de roca.

(b) Lámina de aluminio

Figura 4.2: Cuerpo central de la reacción de smouldering, aislado en lana de roca y recubierto por lámina de aluminio

El cuerpo central fue construido en un proyecto de iniciación en investigación en 2019 por estudiantes de la Facultad de Química, con el objetivo de construir un reactor completo, aunque sólo se llegó a esa parte. La estructura fue inspirada en trabajos publicados por colaboradores y fue heredada para este proyecto de tesis.

En la parte inferior posee un orificio para conectar una manguera y así inyectar aire. Dicha parte inferior está diseñada de tal forma que se genera una pequeña tobera invertida para el direccionamiento del aire de ingreso, que acompaña levemente al flujo de entrada. Luego, el orificio se encuentra en el extremo pequeño de la tobera.

En la Figura 4.2a se puede apreciar una división en la lana de roca aproximadamente en la mitad de la estructura. Allí se tiene una abrazadera que sirve para mantener unidas las dos partes que componen la estructura. Esto

es fundamental para el llenado del reactor y posterior remoción de los restos de combustión y limpieza.

En la mitad inferior (aproximadamente en un 80% del volumen total) se coloca grava para generar una difusión homogénea del aire. Luego, en el 20% restante se coloca arena limpia, para obtener así un asiento para la resistencia.

En la mitad superior se colocará la mezcla a tratar mediante smouldering. En el centro se colocarán las termocuplas y en la parte superior se deja una capa de arena limpia para finalizar la mezcla y lograr que la combustión en la zona final del reactor, se de en condiciones similares a las del resto del reactor.

Para realizar el sellado de las dos mitades de la estructura, se colocan juntas del diámetro correspondiente, y se aplica sellador de juntas de alta temperatura, para que soporte las solicitaciones del sistema.

4.3. Compresor

Para poder inyectar aire se utiliza un compresor con una capacidad tal que soporte el funcionamiento del sistema en su mayor solicitud. Esto es desde el momento en que comienza la combustión hasta que termina la experiencia. En este caso, estas condiciones refieren a un caudal de 30 L/min a 6 bar de presión. Para ello, se incorporó al sistema un compresor de la marca Goldex, de 100 L de capacidad, que se muestra en la Figura 4.3.

El compresor utilizado tiene las siguientes características:

- Alimentación eléctrica 220 V
- Potencia del motor de 3 HP
- Capacidad de tanque de 100 L
- Caudal de 366 L/min
- Presión máxima:8 bar (116 psi)
- Contiene 2 Manómetros y 2 acoples de salida de bronce
- Con regulador de presión
- Peso de 67 kg

Además de contar con un caudal adecuado para que la ignición y posterior mantenimiento del frente de combustión, es necesario que se pueda sostener una presión relativamente elevada, para poder vencer la pérdida de carga del sistema. Además de las pérdidas de carga distribuidas en las mangueras, hay



Figura 4.3: Compresor marca Goldex de 100 L de capacidad

que tener en cuenta el controlador de flujo, el ingreso por tobera a la estructura de alojamiento de smouldering, y la resistencia que ofrece el medio poroso formado por capas de arena y capas de material a tratar. Dadas las características del compresor, los instrumentos utilizados y las mangueras, se decide trabajar a 6 bar para que no haya inconvenientes con ninguna parte del sistema, al mismo tiempo que se tiene una presión suficiente para vencer las pérdidas mencionadas.

4.4. Controlador de flujo

Tanto para la etapa de calentamiento como para la etapa autosustentable del avance del frente de combustión, es necesario contar con un flujo determinado y estable de aire de ingreso, que pueda amortiguar las variaciones de presión dadas por el propio funcionamiento del compresor.

Para este caso en particular, se requiere un controlador capaz de controlar flujos entre 5 L/min y 30 L/min, con presición. En ese sentido, el controlador de flujo marca SMC, modelo PFM750S cumple con creces con los requerimientos mencionados. Su rango de operación es de 0.5 L/min a 50 L/min, y cuenta con certificado de calibración. En la Figura 4.4 se puede apreciar el controlador ya instalado y operativo.



Figura 4.4: Controlador de flujo marca SMC modelo PFM750S.

Los flujos seleccionados para las experiencias con el reactor, surgen del compromiso entre lo descrito en la bibliografía (Yermán, Cormier et al. 2017, Yermán, 2016, Wyn et al. 2020, Yermán, Hadden et al. 2015), las características del compresor y el controlador de flujo adquiridos y las experiencias preliminares realizadas.

4.5. Resistencia

Para el calentamiento del sistema, se requiere que el calor se distribuya de la forma más homogénea posible en una sección transversal del reactor. Se requiere también tener un control estable de la potencia que se entrega al sistema. En ese sentido, se adquirió una resistencia blindada CoilHeater de 750W de potencia, tal cual se muestra en la Figura 4.5

La resistencia instalada cuenta con un controlador de la marca Autonics, modelo TCN4S, como el que se muestra en la Figura 4.10. El controlador permite realizar una rampa de calentamiento, al mismo tiempo que se asegura que no se sobrepasen las limitaciones de la instalación eléctrica del laboratorio del Polo Tecnológico de Pando, donde está instalado el reactor.

La resistencia posee una termocupla que monitorea constantemente la temperatura que se logra en la resistencia, y es el input del controlador de la resistencia. Por lo tanto, para setear el valor de la resistencia se elige temperatura, no potencia eléctrica, lo que facilita enormemente el uso para esta aplicación.



Figura 4.5: Resistencia blindada CoilHeat.



- (a) Exterior del gabinete de control.
- (b) Interior del gabinete de control

Figura 4.6: Gabinete de control de la resistencia blindada instalada.

4.6. Termocuplas y datalogger

Se utilizan 10 termocuplas para realizar el registro discreto de temperaturas dentro del reactor. Las termocuplas se agrupan y se fijan entre sí con alambre, manteniendo una distancia de 5 cm entre cada extremo. De esa forma se tiene un mapeo de temperaturas suficiente para las dimensiones del reactor que se tiene. Las termocuplas utilizadas son marca Peak Sensors LTDA y son del tipo

Κ.

En la Figura 4.7 se puede ver el arreglo de termocuplas que sale del reactor. Dadas las características y el uso del laboratorio que se tiene, es necesario que las termocuplas puedan ser removidas a demanda, por lo que no se fijan a ninguna estructura ni soporte.



Figura 4.7: Manojo de termocuplas que sale del reactor hacia el datalogger.

El manojo de termocuplas se conecta a un datalogger marca Applent, modelo AT4516, que tiene canales suficientes para soportar la recolección de datos de las experiencias a realizar. En la Figura 4.8 se puede apreciar el datalogger utilizado.

Más allá que el datalogger puede guardar la información recabada directamente en una tarjeta, y muestra la medición de cada canal en tiempo real en su pantalla, con el equipo viene software específico que corre en una PC instalada en el laboratorio, en la que se grafican todas las temperaturas a tiempo real, como se puede ver en la Figura 4.9.

El registro gráfico del software facilita la ejecución de las experiencias en el reactor, ya que es muy sencillo detectar cuándo realizar los cambios de flujo de



Figura 4.8: Datalogger marca Applent, modelo AT4516.

aire, así como también identificar el momento en que comienza el proceso de smouldering, el cual es autosustentable y hace que no sea necesario utilizar la resistencia. En la sección 5.4 se pueden conocer más detalles de la información recabada por las termocuplas y cómo se identifican los momentos mencionados en cada experiencia realizada.

Luego de finalizar el registro en el software, se genera un documento específico con toda la información recabada desde que se da inicio al registro hasta que se termina.

4.7. Medidores de consumo eléctrico

Para poder cuantificar la energía consumida en las experiencias, se instalan dos medidores de consumo eléctrico para registrar el consumo de la resistencia y del compresor, como se puede apreciar en la Figura 4.10.

Para la preparación de las experiencias se requiere energía eléctrica para la mezcla de componentes a tratar, como se explica en la sección 5.4. Esa energía consumida es despreciable en comparación con la del compresor. De todas formas, se utiliza el medidor destinado al compresor para su registro.



Figura 4.9: Registro gráfico de las termocuplas en software.



 ${\bf (a)}$ Medidor de energía para la resitencia.



 (\mathbf{b}) Medidor de energía para compresor

Figura 4.10: Medidores de energía instalados.

Capítulo 5

Metodología

En este capítulo se describen todas las etapas experimentales de esta investigación, detallando los objetivos de las pruebas realizadas y las condiciones en las cuales se llevaron a cabo. Esto implica una serie de análisis de laboratorio a varias muestras y mezclas a tratar, así como también la ejecución de las pruebas de funcionamiento del reactor.

5.1. Tierra contaminada a tratar

La tierra contaminada utilizada en este trabajo fue proporcionada por el Laboratorio de Medio Ambiente de ANCAP (LAMA) de ANCAP. Ésta procede de la remoción de tierra posterior al derrame de crudo ocurrido en diciembre 2019, en la planta intermedia del oleoducto entre José Ignacio y La Teja, y se entrega en 2 tarrinas de 200 L cada una.

El LAMA analizó muestras de ambas tarrinas, con el objetivo de determinar el contenido de material extraíble con n-hexano (HEM-SOL) y la materia seca que se tiene en las tarrinas. La materia seca se determinó por secado en una balanza de secado. La determinación del material extraíble con n-hexano HEM de lodos sedimentos y sólidos, se realiza con un instructivo propio de AN-CAP basado en EPA Method 9071B n-Hexane Extractable Material (HEM) for Sludge, Sediment, and Solid Samples. Los resultados de ambos ensayos se muestran en la Tabla 5.1.

Dados los resultados enviados por el laboratorio de ANCAP, y las cantidades de tierra que se tiene tanto de la muestra 1 como de la muestra 2 (una tarrina de 200 L de cada muestra), se decide trabajar únicamente con la tierra

Tabla 5.1: Resultados de los ensayos realizados por ANCAP a las muestras de tierra contaminada.

| Ensayos | Muestra 1 | Muestra 2 |
|--|-----------|-----------|
| HEM-SOL, b.s. mg/kg | 1110 | 3800 |
| Materia seca, base húmeda (b.h.) % m/m | 79.1 | 82.5 |

Los resultados refieren exclusivamente a las muestras ensayadas

de la muestra 2, ya que es la que posee mayor cantidad de hidrocarburos. Todos los ensayos que se describen a continuación, se realizaron entonces únicamente para la tierra contaminada de la muestra 2.

5.1.1. Caracterizaciones de la tierra contaminada

Al ocurrir un derrame de hidrocarburos en tierra, la remoción mecánica barre con todo un volumen de seguridad cuyo diámetro y profundidad dependen de las características del derrame y el tiempo de ocurrencia del mismo, entre otros factores. En ese sentido, la remoción de suelo implica que se quiten todos los elementos que se tengan en el volumen afectado. Aquí reside uno de los primeros inconvenientes para los ensayos a realizar: las tarrinas de tierra contienen diversidad de materiales (tierra, rocas, insectos, elementos plásticos y no determinados, hidrocarburos, agua, etc.), dando así una mezcla completamente heterogénea. Se hace necesario entonces, intentar modificar las muestras para que puedan ser representativas.

Para poder realizar los ensayos de caracterización fisicoquímica de la tierra contaminada, así como también para la preparación de la tierra para las pruebas en el reactor, se realizó un trabajo manual de "desgranado" parcial y remoción de rocas y piedras. Para ello, se fue quitando el material de la tarrina de a poco como se muestra en la Figura 5.1, y se revisaba buscando la presencia de elementos que entorpecieran el tratamiento de la tierra. Dadas las dimensiones del reactor, este paso fue fundamental para lograr que se tenga una tierra que sea tratable mediante smouldering.

En ese trabajo manual, se constató que las muestras contaban con un gran porcentaje de humedad ya que la mayoría de la tierra tenía un tenor lodoso. El contenido de humedad se puede ver en los resultados entregados por ANCAP presentados indirectamente (como complemento de la materia seca) en la tabla 5.1 Durante ese trabajo se utilizaron guantes, lentes de protección, bata y mascarilla, así como también algunos elementos básicos de jardinería como



Figura 5.1: Tarrina de tierra a tratar en proceso de preparación.

una pequeña pala y un pequeño rastrillo. En ese proceso se podía detectar un leve pero presente olor a hidrocarburos.

Luego de removidas las piedras, se tomaron porciones de tierra de diferentes alturas del tanque y se colocaron dentro de una mezcladora, como se puede apreciar en la Figura 5.2, para obtener una tierra lo más homogénea posible.

Finalmente se retiraron tres muestras de esa mezcla de tierra contaminada (ver Figura 5.3), para poder llevar al laboratorio de la FQ para hacer los ensayos por triplicado, para que sea representativo.

Para conocer las características fisicoquímicas de la tierra, se llevaron a cabo un conjunto de técnicas de caracterización en el laboratorio del Área Fisicoquímica/DETEMA de la FQ. A continuación se enlistan las técnicas y describen las técnicas empleadas. , que se enlistan a continuación:

- Determinación de volátiles
- Densidad aparente
- Cenizas
- TGA en aire y en nitrógeno (N_2)
- Análisis elemental
- Poder calorífico



Figura 5.2: Mezcladora con tierra contaminada.



Figura 5.3: Frascos con muestras de tierra contaminada, donde se extraerá el material para los ensayos a realizar por triplicado.

• Determinación de material extríble con n-hexanos

5.1.1.1. Determinación de volátiles

El ensayo de determinación de volátiles aporta información sobre la velocidad y la facilidad que tiene un compuesto para la combustión. Por lo tanto, conocer esta información para los ensayos de smouldering a realizar es funda-

mental.

Este ensayo se realiza bajo la norma ISO 18123:2015 (ISO, 2015) basada en el estudio de combustibles tipo carbón, madera y biomasa. Para este estudio se utiliza una mufla con un control de temperatura, que trabajará a 900° C, con una variación de $\pm 1^{\circ}$ C como la que se muestra en la Figura 5.4. Se utilizan crisoles de porcelana como las que se pueden ver en la Figura 5.5 para colocar una porción tarada de 1 g del material a tratar y se deja 7 min dentro de la mufla, con una tapa no hermética.



Figura 5.4: Mufla utilizada para el ensayo de determinación de volátiles.

Pasados los 7 min de calentamiento a 900°C se retiran los crisoles y se dejan en un lugar seguro para que enfríen y poder manipularlas (ver Figura 5.6)

Finalmente, para determinar la cantidad de volátiles de cada muestra, simplemente basta pesar la muestra remanente en cada cápsula, y calcular la diferencia de masa del proceso de la siguiente forma:

$$\%Volátiles = \left(1 - \frac{\Delta m}{m_i}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{m_i - m_f}{m_i}\right) \times 100 \tag{5.1}$$



Figura 5.5: Cápsulas de porcelana utilizadas para realizar el ensayo de determinación de volátiles.



Figura 5.6: Cápsulas de porcelana al finalizar el calentamiento del ensayo de determinación de volátiles.

Donde m_i y m_f son la masa al inicio y al final del calentamiento respectivamente. Cabe mencionar que dentro de este valor se comprende la humedad de la muestra.

5.1.1.2. Densidad aparente

La densidad aparente se midió colocando una cantidad pesada de tierra, con una ligera compactación, en una bureta graduada, como se puede apreciar en la Figura 5.7. De esta forma, se puede calcular la densidad aparente, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$DA = \left(\frac{M}{V}\right) \tag{5.2}$$

Donde DA es la densidad aparente, M es la masa medida en la balanza y V es el volumen que indica la bureta graduada.



Figura 5.7: Bureta graduada con tierra contaminada, y balanza analítica utilizada para el cálculo de la densidad aparente.

5.1.1.3. Cenizas

Para realizar el ensayo de cenizas, se utiliza la mufla mostrada en la Figura 5.4, pero esta vez se dispone a 700°C. También se utilizan los crisoles de porcelana (al igual que con el ensayo de volátiles) con una masa tarada en su interior, sólo que esta vez se deja destapado, tal cual se muestra en la Figura 5.8m, y por un tiempo mucho mayor (de un día para otro).

Luego, el porcentaje de cenizas de las muestras será calculado de la siguiente forma:

$$\%Cenizas = \left(\frac{\Delta m}{m_i}\right) \times 100 = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i}\right) \times 100 \tag{5.3}$$

Donde m_i y m_f son la masa al inicio y al final del calentamiento respectivamente.



Figura 5.8: Cápsulas dentro de la mufla para ensayo de cenizas

5.1.1.4. TGA en aire y N_2

El TGA es un ensayo térmico, donde se monitorean los cambios de masa que ocurren frente a una rampa de calentamiento controlado, en una atmósfera específica. Los ensayos se realizaron tanto en atmósfera de N_2 como de aire.

De esta forma, se puede obtener información sobre el comportamiento de la materia estudiada frente a procesos como la combustión, la pirólisis y el secado, entre otros.

Para realizar estos ensayos se utiliza un equipo específico que se puede ver en la Figura 5.9, marca Shimadzu, modelo TGA-50, que tiene los siguientes componentes principales:

- Cápsula de platino: aquí se coloca la muestra a ensayar.
- Balanza de alta precisión: mide y registra la masa que se tiene en cada instante (ver figura 5.9b).
- Horno tubular: responsable del calentamiento con la atmósfera seleccionada.





- (a) Vista frontal del analizador TGA
- (b) Balanza de precisión del analizador

Figura 5.9: Equipo utilizado para el ensayo de TGA.

El calentamiento del equipo se determina a una razón de 20 °C/min y se tiene un flujo de aire a razón de 50 L/min . Luego, el equipo otorga una tabla de datos captados cada 2 s, donde se tiene un "time stamp", la temperatura interior y la masa medida en ese momento. Esto se hace hasta llegar a los 900°C, momento en el que termina la experiencia.

5.1.1.5. Análisis elemental

Este estudio es realizado en el laboratorio de química inorgánica de la FQ, y en él se obtiene información sobre la composición química de la muestra enviada a estudiar.

El resultado de este análisis elemental nos da los porcentajes de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N), azufre (S). Luego, el oxígeno se calculará por diferencias, con la siguiente ecuación:

$$O = 100 - C - H - N - S - Cenizas \tag{5.4}$$

5.1.1.6. Poder calorífico

Para poder analizar si es posible lograr la oxidación de la tierra contaminadas con hidrocarburos, es que se realiza un análisis del poder calorífico. Para esto, se utiliza la bomba calorimétrica mostrada en la Fig. 5.10.



Figura 5.10: Bomba calorimétrica utilizada para el análisis.

5.1.1.7. Determiniación de material extraíble con n-hexano

Para poder determinar la utilidad del método de smouldering como forma de tratamiento de tierras contaminadas con hidrocarburos, luego de las experiencias realizadas, se deberán analizar los restos de combustión que queden en el reactor. El éxito de este método dependerá entonces si, al realizar dichos análisis, se encuentra o no restos de material extraíble con n-hexanos (restos de hidrocarburo).

Para esto, luego de finalizada la experiencia exitosa en el reactor, se debe realizar la remoción de los restos de la combustión para poder analizar su contenido.

5.2. Arena

Como se menciona en la sección 3.1, es usual el uso de arena para los ensayos de smouldering. La arena se utiliza para proteger la resistencia, brindándole un

lecho inerte donde no pueda darse combustión alguna. También se utiliza en la parte superior del reactor, para sofocar el avance del frente de combustión. Adicionalmente, como se detalla en la sección 5.4, se utilizó arena en varias de las pruebas realizadas con el reactor.



Figura 5.11: Arena adquirida para las experiencias (Gianni, 2023)

La arena utilizada es adquirida en la casa Gianni (ver Figura 5.11) y es ofrecida para filtros de piscina. La especificación indicada por la empresa es que se tienen granos de arena de entre 1.5 mm y 3 mm de tamaño.

5.3. Combustible auxiliar: Aserrín

En los ensayos de caracterización de la tierra contaminada, tal cual se puede apreciar en la sección 6.1, se concluye que la tierra por sí sola no se va a poder quemar. Es entonces que se hace imprescindible la utilización de un combustible auxiliar. Como combustible auxiliar se usó aserrín obtenido a partir de tablas de madera de Abies alba (especie de árbol comúnmente conocido como Abeto blanco), suministrado por un aserradero ubicado en la ciudad de Montevideo. Este tipo de madera se utilizada comúnmente en diversos trabajos de carpintería, madera laminada, revestimientos, frisos, cercos, molduras, rodapiés, chapas decorativas, entre otros. Para la caracterización del aserrín utilizado, se realizaron las mismas experiencias que para la tierra contaminada, utilizando iguales técnicas y equipos.

Cabe mencionar que inicialmente se hicieron experiencias previas con carbón vegetal molido.

En principio parecía intuitivo utilizar carbón ya que, como se menciona en varios papers (Wyn et al. 2020, Yermán, Cormier et al. 2017, Scholes et al. 2015), la combustión latente del carbón en asados o barbacoas (junto con los cigarrillos), son los principales ejemplos que se utilizan para explicar qué es el fenómeno de smouldering. No obstante, el carbón vegetal tiene como desventaja que el tratamiento previo de molienda es complejo. El polvillo generado en la molienda del carbón vegetal tiene una muy baja densidad, por lo que su mezcla con el aire es muy rápida, generando una atmósfera nociva para las personas que estén en ese lugar. Además, al tratarse de un proceso de molienda manual, sin asistencia de maquinaria ni herramientas adecuadas, la presencia de polvillo genera un nivel de suciedad en el entorno que es muy complejo de evitar y solucionar.

De todas formas, se realiza una prueba en el reactor de smouldering con una mezcla de arena y carbón pero se descartan los resultados, ya que hubo problemas de compactación de la mezcla y, junto con el colapso de la columna de material dentro del reactor, se generaron huecos de aire (chimeneas) que propiciaron la aparición de llamas, dando por finalizado el proceso de combustión latente.

Por las complejidades comentadas sobre el uso y molienda del carbón vegetal, y aprovechando la sinergia de otros proyectos de FQ donde se estaba trabajando con madera, se decide utilizar aserrín como combustible complementario para sostener el proceso de smouldering. Además, en Uruguay el aserrín es un subproducto que se encuentra en abundancia en el mercado, que en ocasiones se trata como un residuo. Por este motivo, es deseable encontrar aplicaciones donde se pueda utilizar aserrín, evitando así su disposición final.

5.4. Experiencias realizadas

En esta sección se comentarán los pasos que se siguieron para la preparación de las experiencias en el reactor, así como también las decisiones que llevaron a la elección de las muestras a ensayar.

A su vez, se describirán los detalles prácticos necesarios para la preparación de las experiencias, y su posterior finalización.

5.4.1. Preparación de mezclas a tratar

Como se comenta en la sección 3.1 es usual en las experiencias de smouldering, utilizar arena para obtener una mezcla más homogénea para quemar, al mismo tiempo que se otorga más firmeza en mezclas con alto contenido de humedad. La utilización de arena aporta también porosidad, disminuye la tortuosidad y homogeniza las caídas de presión a lo largo del reactor. Además, dados los datos preliminares otorgados por ANCAP y los resultados de las experiencias descritas en la sección 5.1.1, el contenido de hidrocarburos y la capacidad de la tierra contaminada para poder quemarse son muy bajos como se muestra en la sección 6.1. Es entonces que se decide utilizar un combustible auxiliar mezclado con la tierra contaminada, para que sea el encargado de sostener el proceso de smouldering.

Es así entonces que se genera un nuevo problema en esta investigación, que será central para la ejecución de las experiencias de smouldering: es necesario determinar la relación óptima entre el trinomio tierra contaminada, arena y combustible auxiliar.

Esa determinación de la relación óptima para el smouldering de la tierra contaminada se explica en las siguientes secciones.

5.4.1.1. Mezclas del trinomio

Inicialmente se estudia la cantidad de combustible adicional que se va a utilizar. Para esto, hay que tener en cuenta un objetivo principal: utilizar la menor cantidad de combustible adicional posible, para que el tratamiento de residuos peligrosos (en este caso la tierra contaminada) sea viable y tenga el potencial de convertirse en un método atractivo, económico y posible.

Se realiza una prueba en el reactor de smouldering para una mezcla de arena y aserrín, al 50% en peso de cada uno. No se logró culminar la experiencia ya que la columna de mezcla colapsó en el reactor, lo que implicó la aparición de llama y el desarrollo de una combustión convencional, que fue apagada quitando el suministro de aire. El colapso se debió a que la pérdida de masa ocurrida en la combustión del aserrín, dejaba huecos libres que eran ocupados

rápidamente por la arena a su alrededor, provocando así un movimiento del material de la columna de mezcla. De todas formas, gracias a esa experiencia se consideró que la relación de 50 % del combustible adicional era demasiado grande. Eso conllevó a experimentar con un 10 % de aserrín en peso (400g de aserrín mezclados con 3600g de arena). Esa prueba demostró que la relación de 10 % del peso total era suficiente para ser el sostén de la combustión latente, y se considerá una cantidad suficientemente pequeña en relación a la mezcla a tratar, lo que hace que se elija esa proporción para las experiencias a realizar en el reactor con la tierra contaminada. Los resultados de esta prueba se pueden ver en la sección 6.3.1.

Definida la proporción de combustible auxiliar, resta estudiar las proporciones de arena (sección 5.2) y tierra contaminada (sección 5.1) que se considerarán para las experiencias de smouldering. Teniendo entonces un $10\,\%$ en peso de aserrín, hay que repartir el $90\,\%$ restante entre arena y tierra. Sin contar con referencias bibliográficas al respecto, y teniendo en cuenta que es una primera experiencia de smouldering a nivel nacional y con una muestra heterogénea de tierra contaminada, se decide analizar las siguientes relaciones de arena-tierra para el $90\,\%$ en peso de la mezcla:

Tabla 5.2: Proporciones de tierra contaminada y arena estudiadas en el reactor.

| Ensayo | Proporción de tierra | Proporción de arena | |
|--------|----------------------|---------------------|--|
| 1 | 0 % | 100% | |
| 2 | 50% | 50% | |
| 3 | 75% | 25% | |
| 4 | 100% | 0% | |

Los porcentajes de tierra y arena corresponden al 90 % en peso de la mezcla total

Como se puede apreciar en la Tabla 5.2, se presentarán 4 experiencias realizadas en el reactor de smouldering, con el objetivo de disminuir la cantidad de arena a utilizar, en la misma línea que el uso del combustible adicional: mientras menos haya que complementar el material a tratar (en este caso la tierra contaminada), más económico y sencillo será el tratamiento por smouldering. Es deseable entonces, que se logre la combustión latente con una remoción total de los hidrocarburos de la tierra contaminada, sin el agregado de arena.

5.4.1.2. Preparación de las mezclas

En esta sección se describirán los pasos seguidos para la preparación de las mezclas a tratar por smouldering (mencionadas en la sección 5.4.1.1) en el reactor.

Inicialmente se estima cuánta masa de mezcla se debe preparar para las experiencias, de forma de cubrir la totalidad del reactor. Se preparan en el entorno de 4000g de masa total de mezcla (considerando todos los componentes del trinomio), aunque esa cantidad es ligeramente superior a la estrictamente necesaria. Teniendo en cuenta lo establecido en la Tabla 5.2, nos quedan las siguientes proporciones del trinomio en cada experiencia a realizar:

Tabla 5.3: Masa preparada en cada muestra para las experiencias de smouldering.

| Muestra | Masa de tierra | Masa de arena | Masa de aserrín | Aserrín sobre tierra |
|---------|----------------|---------------|-----------------|----------------------|
| Muestra | / g | / g | / g | contaminada $/\%$ |
| 1 | 0 | 3600 | 400 | - |
| 2 | 1800 | 1800 | 400 | 22,2 |
| 3 | 2700 | 900 | 400 | 14,8 |
| 4 | 3600 | 0 | 400 | 11,1 |

Para preparar las diferentes mezclas, se utiliza la siguiente secuencia en el laboratorio:

- Pesado de cada elemento en la propoción requerida.
- Mezcla mecánica de los elementos.
- Desgrane manual de la mezcla.

La mezcla mecánica se hace en la mezcladora mostrada en la Figura 5.2, donde se colocan todos los elementos una vez pesados. La arena y el aserrín colaboran en el momento de la mezcla al absorber agua de la tierra que inicialmente luce como barro. No obstante, la cantidad de agua que posee la tierra contaminada es tan grande que, luego de la mezcla mecánica, se obtienen grandes bolas con los elementos mezclados. Esto hace que sea imprescindible un trabajo manual de desgrane como se indicó anteriormente. Luego del trabajo manual, la mezcla luce como se puede apreciar en la Figura 5.12:

La idea del desgrane manual es lograr una mezcla porosa, capaz de dejar pasar el aire inyectado en el reactor, al mismo tiempo que se busca que las secciones transversales tengan una composición lo más homogénea posible. De esta forma se favorece que el frente de combustión, en caso de ocurrir e iniciarse



Figura 5.12: Mezcla del trinomio arena-tierra-aserrín luego del desgrane manual

el proceso de smouldering, se desarrolle sin inconvenientes de forma ascendente y con una velocidad constante.

5.4.1.3. Cargado del reactor

Una vez preparada la muestra a tratar en el reactor de smouldering se debe cargar el reactor.

Como se comentó en la sección 4.2, el cuerpo central está dividido a la mitad. La primera mitad quedará llena de grava en un $80\,\%$ y luego se coloca arena para darle el asiento correspondiente a la resistencia. La grava se colocará

por única vez ya que no se quita en ningún momento, aún terminadas las experiencias. Luego de cada experiencia sí es necesario renovar la arena que da el asiento a la resistencia, pues es usual que se pierda arena en la remoción de la mitad superior del alojamiento, en las preparaciones de las experiencias.

Antes de cargar el reactor es necesario garantizar que no hayan pérdidas de aire en la unión de las mitades del reactor. Para ello, se utiliza un sella-juntas que soporte alta temperatura y también una junta metálica con goma entre las dos mitades del cuerpo central, de forma de asegurar que la unión es estanca y no hay ninguna pérdida de aire por allí. A su vez, se utiliza una abrazadera con un ajuste mecánico para que de soporte a la unión y la estructura quede firme. Vale hacer una mención especial al sellado de la abertura donde ingresa la resistencia en el alojamiento. Es fundamental colocar el sella-juntas con mucho cuidado, poniendo especial atención a cubrir todo el orificio de ingreso de la resistencia, ya que será el punto más propicio para las pérdidas de aire.

Una vez unidas las dos mitades del cuerpo central, se comienza con el cargado del reactor. Inicialmente se coloca arena limpia para cubrir por completo la resistencia. Dada las experiencias realizadas se constató que con aproximadamente 500-600g de arena limpia era suficiente para darle el asiento necesario y así proteger la resistencia. Luego, se toma el arreglo de termocuplas y se posiciona en el centro del cilindro vertical. Es deseable que la termocupla que se encuentra más abajo en el arreglo (la primera termocupla) quede posicionada en un lugar identificado, por ejemplo en la arena. Lo importante es saber cuál termocupla es la primera del arreglo en estar en contacto con el trinomio, para que sea la termocupla testigo a la cual prestar atención para determinar el momento del encendido del reactor aumentando la invección de aire. Posicionado el arreglo de las termocuplas en el centro del cilindro, y sosteniéndolo lo más firme posible, se comienza a volcar la mezcla del trinomio dentro del alojamiento con la ayuda de algún recipiente pequeño, como podría ser un vaso. Es fundamental que, a medida que se va volcando la mezcla, se pueda compactar. Para eso, se utiliza un trozo de cartón que se coloca en la superficie de la mezcla a compactar, que es golpeado por un cilindro metálico. De esta forma, se logra ejercer presión sobre la mezcla y compactar de forma tal que, durante el proceso de smouldering, la mezcla no colapse ni se formen túneles abiertos, donde el aire circule con un caudal suficiente para fomentar la formación de una combustión convencional con llama, no deseada en el proceso de smouldering.

Finalmente, luego de verter toda la mezcla dentro del reactor, se coloca arena limpia para que sofoque el avance del proceso de combustión, y corte la experiencia.

Capítulo 6

Resultados y discusión

En este capítulo se podrán ver los resultados de las caracterización de la tierra y aserrin y de las experiencias de smouldering llevados a cabo. A su vez, se discutirán los resultados obtenidos, comparando las experiencias realizadas entre sí, así como también, comparándolas con los planteos similares de experiencias existentes en la bibliografía consultada.

6.1. Caracterización de la tierra contaminada

Como se comentó anteriormente, los ensayos a la tierra contaminada se realizaron por triplicado, para poder lograr un resultado lo más representativo posible.

6.1.1. Análisis elemental y caracterizaciones fisicoquímicas

En la tabla 6.1 se pueden apreciar los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas a la tierra contaminada, entregada por ANCAP.

Se observa que esta tierra tiene un muy bajo contenido de carbono y muy alto contenido de cenizas. Vale mencionar que en este caso, el contenido de carbono no sólo está asociado a la parte orgánica de la tierra, sino que también a la composición de los hidrocarburos vertidos.

Sobre el contenido de azufre, lamentablemente el equipo que lo analiza no estuvo disponible al momento de realizar los análisis. No obstante, se puede suponer que existe contenido de azufre dadas las características de la contaminación presente en la tierra.

Tabla 6.1: Resultados de los ensayos fisicoquímicos realizados a las muestras de tierra contaminada.

| Análisis elemental/% | | | | % | Ensayos fisicoquímicos realizados | | | | |
|----------------------|------|-------|------|------|-----------------------------------|-------------------|-----------|--------------|---------------|
| C | П | O (*) | N | C | Cenizas | Densidad aparente | Volátiles | Carbono fijo | Humedad (***) |
| | 11 | 0() | 11 | S | /% | $/g~cm^{-3}$ | /% | /% | /% |
| 1.81 | 0.85 | 27.11 | 0.19 | (**) | 70.04 | 1.43 | 25.41 | 4.55 | 17.76 |

^(*) El porcentaje de oxígeno se determinó por diferencias

Los resultados refieren al promedio de las 3 muestras ensayadas

Los resultados son en b.h.

Los% expresados son en masa

El bajo contenido de carbono, bajo valor de carbono fijo, bajo contenido de volátiles y alto contenido de cenizas, concuerdan con lo ocurrido en el ensayo de poder calorífico. Durante la determinación del poder calorífico superior (PCS) de la tierra contaminada, no fue posible quemar las muestras (aún con el uso de combustible auxiliar) y los resultados de estos ensayos fueron descartados. Aquí podemos encontrar motivos para afirmar que la quema de este tipo de tierra contaminada, más allá del contenido de hidrocarburos (ver tabla 5.1), es un proceso dificultoso con los métodos tradicionales. Además, por estas razones, podemos suponer que la utilización de un combustible auxiliar es imprescindible para que ocurra el smouldering.

En principio puede llamar la atención que una tierra tenga ese porcentaje de oxígeno a raíz del cálculo por diferencias del análisis elemental. No obstante, hay que tener en cuenta dos factores determinantes que explican ese elevado valor de oxígeno: la tierra no fue secada para la realización del análisis elemental. Esta decisión fue tomada con el objetivo de contemplar la totalidad de los hidrocarburos disueltos, ya que al momento del secado se iban a perder hidrocarburos que volatilizan a temperaturas bajas. El alto contenido de cenizas atenta contra el cálculo del oxígeno por diferencias.

6.1.2. TGA en aire y N_2

Como se comentó en la sección anterior, no fue posible quemar las muestras de tierra contaminada. Por esta razón, es que las gráficas de TGA tanto para aire como para nitrógeno, tienen una forma muy similar. En ambos casos, se puede apreciar que ocurre una caída abrupta de masa antes de alcanzar los $100^{\circ}C$, lo que indica un periodo de secado de la muestra así como también la evaporación de algunos volátiles presentes en la muestra. Esto coincide con lo

^(**) El porcentaje de azufre no se determinó en la corrida realizada

^(***) Humedad y fracciones de hidrocarburos que volatilizan hasta $100^{\circ}\mathrm{C}$

presentado en los ensayos hechos por ANCAP, sobre la cantidad de materia seca (ver tabla 5.1)

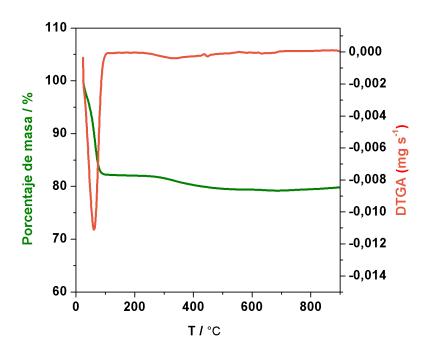


Figura 6.1: Analisis termogravimétrico en aire de las tierras contaminadas. Flujo de aire $50~/\mathrm{ml~min^{-1}}$ y velocidad calentamiento de $20~/\mathrm{^{\circ}C~min^{-1}}$

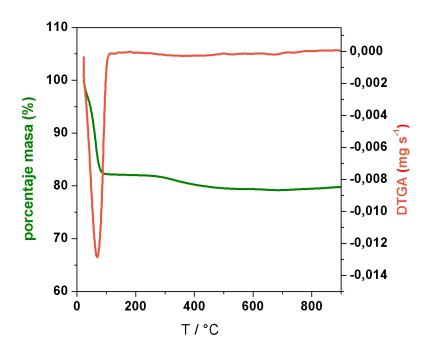


Figura 6.2: Analisis termogravimétrico en N_2 de las tierras contaminadas. Flujo de aire 50 /ml min⁻¹ y velocidad calentamiento de 20 /°C min⁻¹

En las curvas obtenidas se puede apreciar entonces, un desarrollo según lo esperado, que va en concordancia con el contenido de cenizas y con la imposibilidad de quema de estas muestras de tierra contaminada. Es por eso que, independientemente de la temperatura, el porcentaje de masa perdida se mantiene relativamente constante, una vez evaporado los volátiles (principalmente la humedad), tanto en la atmósfera inerte como en el aire.

6.2. Caracterizaciones del aserrín

En la tabla 6.2 se muestran los resultados correspondientes al análisis elemental y de los ensayos fisicoquímicos realizados al aserrín de madera de Abeto, utilizado como combustible auxiliar en las experiencias de combustión latente. Los ensayos fisicoquímicos al aserrín se realizan en iguales condiciones que para las muestras de tierra contaminada y con los mismos equipos. Es decir, se realiza la densidad aparente, cenizas, humedad, volátiles, PCS y poder calorífico inferior (PCI). La composición elemental, así como los valores de humedad y densidad aparente son muy similares a los reportados para este y otros tipos

de maderas (Gendek et al. 2023). Al igual que la mayoría de la biomasa, cabe destacar la muy baja presencia de azufre (indetectable en las condiciones de medida) en su constitución, lo cual constituye una ventaja desde el punto de vista ambiental, ya que la pirolisis o combustión de este tipo esta madera, emitirá una cantidad despreciable de gases azufrados. El análisis próximo revela un contenido importante de material volátil, lo cual determina una quema más fácil y rápida de este tipo de combustible. Esto último fue claramente evidente durante el ensayo de determinación del poder calorífico. Se constató una combustión completa de la madera durante los ensayos con la bomba calorimétrica. El PCS y el PCI de esta madera es similar a los valores reportados para esta especie (Gendek et al. 2023), y colocándose en un valor medio de poder calorífico entre varios tipos de biomasa (Cuña et al. 2010; Torres et al. 2019).

Tabla 6.2: Resultados de los ensayos fisicoquímicos realizados a las muestras de aserrín.

| Análisis elemental/% | | | | % | Ensayos fisicoquímicos realizados | | | | | | |
|----------------------|------|-------|------|------|-----------------------------------|-------------------|-----------|--------------|---------|-------------------------------|----------------------------|
| C | 11 | 0* | N | C | Ceniza | Densidad aparente | Volátiles | Carbono fijo | Humedad | PCS | PCI |
| | п | 0. | IN | ۵ | /% | $/g~cm^{-3}$ | /% b.s. | /% b.s. | /% b.h. | $/ \mathrm{~MJ~kg^{-1}~b.s.}$ | / MJ kg ⁻¹ b.s. |
| 50.41 | 6.82 | 42.14 | 0.14 | 0.00 | 0.49 | 0.51 | 85.83 | 13.68 | 11.02 | 19.85 | 18.34 |

(*) Determinado por diferencias

En la figura 6.3, correspondientes al análisis termogravimétrico realizado en atmósfera de inerte, la forma y temperaturas de las curvas son típicas para este tipo de materiales (Butnaru, Stoleru y Brebu, 2022; Butnaru, Pamfil et al. 2022). Una primera pérdida de masa del entorno del 10 % (entre temperatura ambiente y 100 °C) correspondiente a la pérdida de humedad de la muestra, seguida por dos procesos de pérdida de masa, en los cuales se puede diferenciar entre dos rangos de temperatura, uno con una pendiente de pérdida de masa más pronunciada (entre 250 y 380 °C), y el otro con una pérdida de masa gradual entre 380 y 900 °C. El primero de estos dos procesos corresponde con la descomposición térmica de los componentes más volátiles, asociados a los procesos de torrefacción y pirolisis de la biomasa (aproximadamente un 70 % de pérdida); mientras que el segundo proceso se puede asociar a la descomposición pirolítica de los componentes con mayor temperatura de volatilización (himicelulosa y lignina), en el que prácticamente se remueve un 20 % (Clemente-Castro et al. 2023).

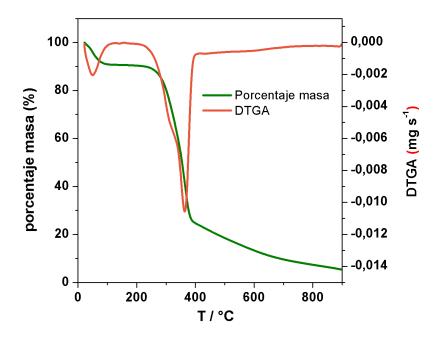


Figura 6.3: Analisis termogravimétrico en N_2 del aserrín de Abeto blanco

Por otro lado, en la Figura 6.4 se puede observar el termograma obtenido para la muestra en atmósfera de aire. A diferencia del proceso de pirolisis analizado anteriormente, en este gráfico se observa claramente el consumo casi total de la muestra a una temperatura de aproximadamente 470°C, asociada a la combustión completa. El proceso de combustión puede dividirse en por lo menos dos etapas. La primera en el rango 250 - 325 °C y la otra en el rango 325- 470 °C aproximadamente. Cabe destacar que es en la primera etapa, donde se produce la mayor parte de la pérdida de masa (alrededor del 75%) por combustión, y además en un período más corto de tiempo, según lo indica el pico representado en la DTGA.

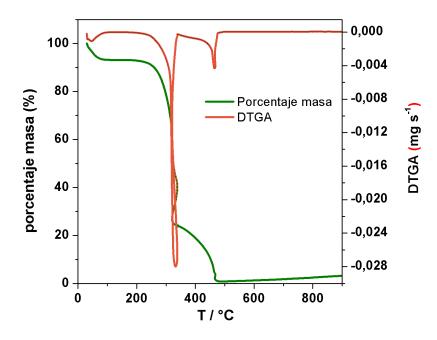


Figura 6.4: Analisis termogravimétrico en aire del aserrín de Abeto blanco

En base a todos los resultados analizados anteriormente, la madera de Abeto blanco presenta buenas características para ser usada como combustible auxiliar en el smouldering de la tierra contaminada, destacándose una quema rápida en presencia de aire a partir de los ≈ 250 °C, liberando una cantidad de calor adecuada (con un PCI de 18.34 MJ kg⁻¹)para comenzar el proceso de combustión latente de la mezcla tierra/combustible auxiliar en el reactor, con un mínimo agregado de cenizas y con una baja emisión de gases contaminantes del tipo SO_x . La temperatura mencionada será la referencia para el inicio de la combustión latente en el reactor.

6.3. Resultados de las experiencias

Los resultados de las experiencias se muestran en gráficos de perfiles de temperaturas registradas por las 10 termocuplas instaladas en el reactor. En los gráficos se puede apreciar cómo se desarrolla una sucesión de picos de temperatura en cada termocupla, evidenciando el avance del frente de reacción desde desde la termocupla T1 (en todos los casos la termocupla que se encuentra más cerca de la resistencia del reactor) hasta la termocupla T10 (en todos

los casos, la más lejana a la resistencia), para las 4 experiencias realizadas presentadas en detalle en las tablas 5.2 y 5.3.

El procedimiento realizado en todos los casos es el siguiente. Inicialmente se comienza con el periodo de calentamiento del reactor, con la resistencia aumentando de manera paulatina su temperatura hasta el máximo posible dadas sus características y la capacidad eléctrica del laboratorio (a 450°C funciona de forma segura), y con un flujo de aire pequeño (5 L/min). Se espera que aproximadamente a 250°C se pueda comenzar con la combustión latente del aserrín (ver figura 6.4) por lo que al llegar a esa temperatura se aumenta el flujo de aire a 30 L/min. No obstante, de ser necesario, se aumenta antes el flujo de aire para propiciar el calentamiento requerido. Esto se debe a que la potencia entregada por la resistencia está limitada eléctricamente, no pudiendo utilizar la mayor diferencia de potencial térmico para el cual está diseñado la resistencia. Luego, una vez que se empieza a observar que se desarrolla el primer pico de temperatura en una termocupla cerca a la resistencia, damos por comenzado el proceso de smouldering y su desarrollo será evidenciado por la aparición consecutiva de picos de temperatura en las termocuplas consecutivas. Una vez alcanzado el segundo pico de temperatura, se apaga la resistencia, ya que el proceso está en condiciones de ser autosostenido. Esto, al igual que la aparición consecutiva de picos de temperatura en las termocuplas, lo podemos obervar en artículos como los escritos por Pironi en 2009 (Pironi et al. 2009) o Hasan en 2015 (Hasan et al. 2015), aunque también se tienen casos en los que se opta por apagar la resistencia al momento de alcanzar el primer pico de temperatura (Yermán, Wall, Torero et al. 2015; Rashwan et al. 2016). Se opta por aguardar al segundo pico para quitar el aporte energético de la resistencia ya que se está en el lado conservador del proceso. En vez de apagar la resistencia se setea a una temperatura de control de 10°C. De esta forma nos aseguramos que no la resistencia no se activa (ya que la temperatura en todo el sistema siempre será mayor a eso), al mismo tiempo que podemos conservar el registro de medición que da el tablero de control. Es así que, en caso que se de un colapso interno que propicie las condiciones de ingreso de aire necesarias para el desarrollo de una combustión tradicional, que no se pueda apreciar desde la superficie superior del reactor, y ocurra un fenómeno de combustión en una zona no prevista, se pueda cuidar la integridad de la resistencia apagando el reactor (cortando el aire), ya que la resistencia no soportaría temperaturas mayores a 750°C.

6.3.1. Experiencia 1: 10% aserrín, 0% tierra contaminada y 90% arena

El objetivo principal de esta experiencia fue contar con una prueba empírica sobre la cantidad de aserrín y su proporción, y la posibilidad de desarrollar un proceso de smouldering. Inicialmente se había realizado una prueba con una mayor relación de aserrín en la mezcla (50 % de aserrín y 50 % de arena en peso), pero la proporción fue tan grande que la combustión se desarrolló plenamente con llamas, anulando rápidamente el proceso de smouldering. Luego de esa experiencia se decidió probar con una proporción del 10 % que, como se puede apreciar en la figura 6.5, logró sustentar el proceso de smouldering.

Para dar inicio al proceso, se inyecta aire a razón de 5 L/min a una presión de 6 bar. Esta presión es relativamente alta, pero la instalación está diseñada para trabajar a estas presiones sin inconvenientes, y es una presión que favorece el flujo del aire a través del reactor de smouldering que, si bien está lleno de un material poroso, ofrece una alta resistencia con una elevada pérdida de carga asociada.

Para lograr iniciar la combustión, se realiza un incremento manual de la temperatura seteada en la resistencia para llegar a la temperatura objetivo de 450°C. Los saltos de temperatura realizados son los siguientes: 0-150 °C, 150-250 °C, 250-350 °C, 350-450 °C.

Luego, aproximadamente dos horas y cuarto de iniciada la experiencia, se incrementa el flujo de aire a una razón de 30 L/min. Lo que motiva este incremento es el comportamiento casi asintótico del registro de temperaturas en la termocupla T1, que se presume inmersa en la arena limpia cercana a la resistencia. Además, considerando la curva marcada por la termocupla T2 (ahora sí una termocupla inmersa en una mezcla aserrín y arena), se hubiese requerido un tiempo prolongado para que se alcancen los 250°C necesarios para dar comienzo a la combustión. El incremento de caudal se puede apreciar en la figura 6.5, donde se ve que ocurre un leve aumento en la pendiente en el desarrollo de la temperatura registrada T1.

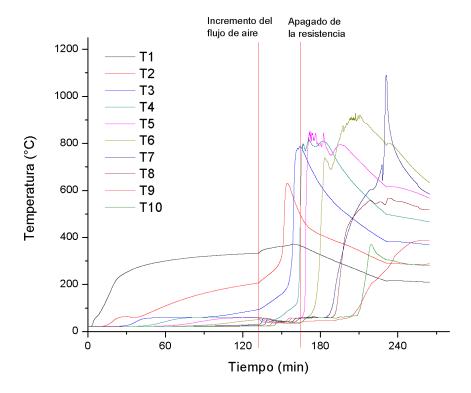


Figura 6.5: Evolución del frente de reacción para la experiencia 1 en el reactor. T1 es la termocupla más cercana a la resistencia, y la T10 es la más alejada

A las dos horas y media del inicio se elimina el aporte energético a través de la resistencia, seteándola a una temperatura de 10 °C. De esta forma nos aseguramos que no se activará ya que la temperatura en todo el sistema siempre será mayor a eso, incluso la temperatura ambiente es mayor al valor seteado (termocuplas inician medición con 21°C).

A las cuatro horas se corta el suministro de aire al reactor a causa del colapso de la mezcla arena-aserrín, apareciendo huecos y, por consiguiente, llamas de combustión tradicional (ver figura 6.6). El colapso se debe a la dificultad de compactar la mencionada mezcla. Finalmente, a las 4 horas y media se corta el registro de datos, mientras el reactor se continúa enfriando.

Más allá de evidenciarse el colapso ya desde la superficie libre del reactor como se ve en la figura 6.6, analizando el desarrollo de temperaturas que se tiene en la figura 6.5, podemos encontrar un pico de temperatura de 1090°C en la T7, que es más asimilable a un proceso de combustión tradicional, que a un proceso de smouldering.



Figura 6.6: Hueco producido a causa del colapso de la mezcla en experiencia 1

A pesar de haber sufrido un colapso de la columna de material a tratar mediante la combustión latente, podemos afirmar que fue una experiencia positiva, ya que se concluye que, con un 10 % en peso de aserrín, respecto a la masa total de la mezcla a tratar, es suficiente para desarrollar y sostener un proceso de combustión latente. En las próximas experiencias se espera que la tierra contaminada (con un alto contenido de humedad), aporte una mejor compactación y sostén para la columna de material a tratar.

Teniendo en cuenta los picos de temperatura que se tienen en las diferentes termocuplas, y conociendo que la separación es de aproximadamente 5cm para termocuplas consecutivas, se puede calcular una velocidad de propagación del proceso de smouldering. Para este caso, se tiene que la velocidad de propagación es de 0.387 cm min⁻¹.

6.3.2. Experiencia 2: 10 % aserrín, 45 % tierra contaminada y 45 % arena

Inicialmente se inyecta aire a razón de 5 L/min a una presión de 6 bar. Para lograr iniciar la combustión, se realiza un incremento manual de la temperatura seteada en la resistencia para llegar a la temperatura objetivo de 450°C. Los saltos de temperatura realizados son los siguientes: 0-150 °C, 150-250 °C, 250-350 °C, 350-450 °C.

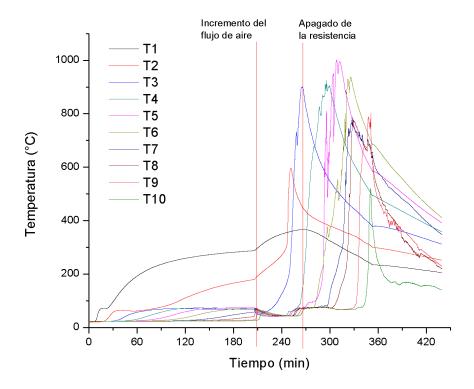


Figura 6.7: Evolución del frente de reacción para la experiencia 2 en el reactor. T1 es la termocupla más cercana a la resistencia, y la T10 es la más alejada

Luego, aproximadamente a las tres horas y media del comienzo, se incrementa el flujo de aire a una razón de 30 L/min. Lo que motiva este incremento, al igual que en la experiencia 1, es el comportamiento casi asintótico del registro de temperaturas en la termocupla T1, que se presume inmersa en la arena limpia cercana a la resistencia. Además, considerando la curva marcada por la termocupla T2 (ahora sí una termocupla inmersa en una mezcla aserrín, tierra contaminada y arena), se hubiese requerido un tiempo extremadamente prolongado para que se alcancen los 250°C necesarios para dar comienzo a la combustión. El incremento de caudal se puede apreciar en el aumento de la pendiente en el desarrollo de la temperatura registrada T1 en la figura 6.7. Asimismo, luego tenemos la confirmación de que la termocupla 1 está inmersa en la región de arena limpia cerca de la resistencia, ya que no ocurre ningún proceso de combustión en esa zona. Comparativamente con la experiencia 1, en este caso se requiere de un tiempo mayor para el proceso de calentamiento ya que, al aumentar la cantidad de tierra contaminada, se aumenta la cantidad de agua en el reactor. Es decir que se requiere una gran cantidad de energía

para el secado, para luego sí realizar un calentamiento del trinomio dentro del reactor.

A las cuatro horas y veinte del inicio, se elimina el aporte energético a través de la resistencia, seteándola a una temperatura de 10 °C. A las seis horas de iniciada la experiencia, se corta el suministro de aire al reactor a causa del colapso de la mezcla tierra-arena-aserrín (ver figura 6.8), apareciendo huecos y, por consiguiente, llamas de combustión tradicional. Esto también lo podemos ver en los registros de las termocuplas, particularmente en la termocupla 5 que tiene un pico de temperatura mayor a los 1000°C, valor asociado a una combustión tradicional con llama, y no a una latente. Nuevamente se atribuye el colapso a la pérdida de masa que se genera con la combustión latente, sumado al flujo de aire que comienza a remover mezcla hasta producir huecos que propician el desarrollo de una llama libre. De todas formas, se continúa registrando los datos durante el enfriamiento del reactor hasta cumplir aproximadamente 7.5 horas de la experiencia.



Figura 6.8: Hueco producido a causa del colapso de la mezcla en experiencia 2

Teniendo en cuenta los picos de temperatura que se tienen en las diferentes termocuplas, y conociendo que la separación es de aproximadamente 5cm para termocuplas consecutivas, se puede calcular una velocidad de propagación del proceso de smouldering. Para este caso, la velocidad de propagación es de 0.341 cm min⁻¹, que es del orden de la registrada en la experiencia 1 (un 10 %

menor).

6.3.3. Experiencia 3: 10% aserrín, 67.5% tierra contaminada y 22.5% arena

Inicialmente se inyecta aire a razón de 5 L/min a una presión de 4 bar, pero luego de una hora y media de iniciada la experiencia se pasó a 6 bar. Para lograr iniciar la combustión, se realiza un incremento manual de la temperatura seteada en la resistencia para llegar a la temperatura objetivo de 450°C. Los saltos de temperatura realizados son los siguientes: 0-150 °C, 150-250 °C, 250-350 °C, 350-450 °C.

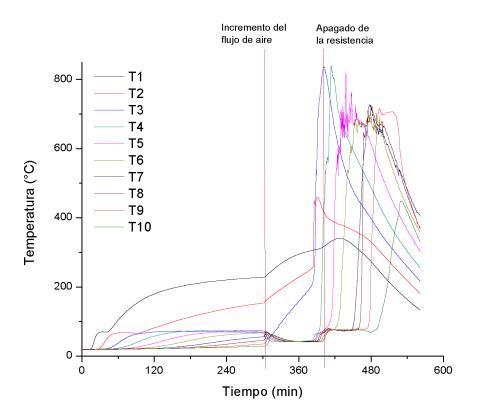


Figura 6.9: Resultados de la experiencia 3 en el reactor. T1 es la termocupla más cercana a la resistencia, y la T10 es la más alejada

Aproximadamente a las cinco horas y cuarto de iniciada la experiencia, se incrementa el flujo de aire a una razón de 30 L/min. Lo que motiva este incremento, al igual que en las experiencias 1 y 2, es el comportamiento casi asintótico del registro de temperaturas en la termocupla T1, que se presume

inmersa en la arena limpia cercana a la resistencia. Además, considerando la curva marcada por la termocupla T2 (ahora sí una termocupla inmersa en una mezcla aserrín, tierra contaminada y arena), se hubiese requerido un tiempo extremadamente prolongado para que se alcancen los 250°C necesarios para dar comienzo a la combustión. El momento en el cual se incrementa el caudal se puede apreciar en el aumento de la pendiente en el desarrollo de la temperatura registrada T1 en la figura 6.9. Asimismo, luego tenemos la confirmación de que la termocupla 1 está inmersa en la región de arena limpia cerca de la resistencia, ya que no ocurre ningún proceso de combustión en esa zona.

Comparativamente con las experiencias 1 y 2, en este caso se requiere de un tiempo aún mayor para el proceso de calentamiento ya que, como se comentó anteriormente, se aumenta la cantidad de agua en el reactor con la incorporación de más tierra contaminada. Es decir que se requiere una gran cantidad de energía para el secado, para luego sí realizar un calentamiento del trinomio dentro del reactor.

A las siete horas del comienzo, se elimina el aporte energético a través de la resistencia, seteándola a una temperatura de 10 °C, ya que se ingresa en la parte del proceso en que el avance del frente de combustión se sostiene con la propia energía generada en la combustión latente. Como se puede apreciar en la figura 6.10 no hubo un colapso de la columna de mezcla. Esto se asocia a la estabilidad que le aporta la tierra a la mezcla, siendo un buen aglomerante incluso luego de alcanzar temperaturas elevadas. Esto mismo se puede apreciar en el desarrollo de las curvas de temperatura de las 10 termocuplas instaladas, donde se alcanzaron tempertauras máximas (en la zona de combustión latente) entre 450°C y 850°C, que son temperaturas que se pueden asociar a un proceso de smouldering (como se pudo también comprobar en las experiencias anteriores). Por esta razón no fue necesario cortar el experimento y simplemente se esperó a que el reactor se enfríe hasta que alcanzó temperaturas razonables y ya lejos de la posibilidad de la combustión, momento que ocurrió a aproximadamente pasadas unas 9 horas desde el inicio de la experiencia.

Esta fue la primera experiencia que se logró completar. Además, da la pauta de que una mezcla sin arena (únicamente con aserrín como combustible auxiliar y la tierra contaminada) es propenso a desarrollar un smouldering completo, más allá de que se pueda suponer un requerimiento de tiempo mayor que en todos los casos.



Figura 6.10: Superficie del reactor luego de finalizada la experiencia 3

Teniendo en cuenta los picos de temperatura que se tienen en las diferentes termocuplas, y conociendo que la separación es de aproximadamente 5cm para termocuplas consecutivas, se puede calcular una velocidad de propagación del proceso de smouldering. Para este caso, la velocidad de propagación es de 0.372 cm min⁻¹, que es del orden de las registradas en las experiencias 1 y 2.

6.3.4. Experiencia 4: 10% aserrín, 90% tierra contaminada y 0% arena

Inicialmente se inyecta aire a razón de 5 L/min a una presión de 6 bar. Para lograr iniciar la combustión, se realiza un incremento manual de la temperatura seteada en la resistencia para llegar a la temperatura objetivo de 450°C. Los saltos de temperatura realizados son los siguientes: 0-150 °C, 150-250 °C, 250-350 °C, 350-500 °C, pero ocurre una falla eléctrica que se rearma a los 2 minutos. Luego del rearmado se setea temperatura a 450 °C para evitar un nuevo problema eléctrico. La intención fue aumentar la temperatura de la resistencia para bajar el tiempo de calentamiento del reactor que, dadas las experiencias anteriores, se sabía que iba a ser extenso en demasía. La falla eléctrica se atribuye a la potencia eléctrica demandada por la resistencia con el seteo a 500 °C, por eso al rearmar el sistema se cambia la temperatura final a la temperatura que ya se había probado en las experiencias anteriores, no pudiendo acelerar entonces el proceso de calentamiento.

A las cinco horas y cuarenta y cinco minutos de iniciada la experiencia, se incrementa el flujo de aire a una razón de 30 L/min. Lo que motiva este

incremento, al igual que en las experiencias 1, 2 y 3, es el comportamiento casi asintótico del registro de temperaturas en la termocupla T1, que se presume inmersa en la arena limpia cercana a la resistencia. Además, considerando la curva marcada por la termocupla T2 (ahora sí una termocupla inmersa en una mezcla aserrín, tierra contaminada y arena), se hubiese requerido un tiempo extremadamente prolongado (como ya se comentó anteriormente) para que se alcancen los 250°C necesarios para dar comienzo a la combustión. El incremento de caudal se puede apreciar en el aumento de la pendiente en el desarrollo de la temperatura registrada T1 en la figura 6.11. Asimismo, luego tenemos la confirmación de que la termocupla 1 está inmersa en la región de arena limpia cerca de la resistencia, ya que no ocurre ningún proceso de combustión en esa zona.

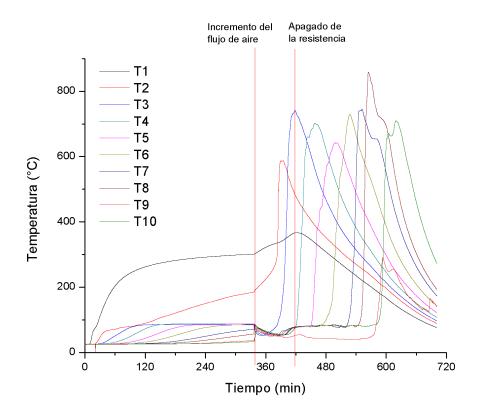


Figura 6.11: Resultados de la experiencia 4 en el reactor

Aproximadamente a las siete horas del inicio, se elimina el aporte energético a través de la resistencia, seteándola a una temperatura de 10 °C. Como se puede apreciar en la figura 6.12 no hubo un colapso de la columna de mezcla. Este comportamiento ya era de esperar luego de lo ocurrido en la experiencia

3. Además, analizando la gráfica de temperaturas de la figura 6.11, se ve que los picos máximos se dan ente 580°C y 860°C, sin contar lo registrado en la termocupla 9 que presenta un comportamiento errático en comparación con el resto de los registros, con un pico de apenas 290°C. Esto podría explicarse a raíz de la heterogeneidad de la muestra y las dificultades que se dan para cargar el reactor de forma pareja, más allá que la cercanía a la superficie de la columna de mezcla a tratar puede propiciar el enfriamiento local de esa zona.

Esta experiencia tuvo un desarrollo como se esperaba por lo que, para finalizarla, simplemente se esperó a que el reactor se enfríe. Ya que se trataba de la configuración deseada del experimento por no utilizar arena (tiene un costo menor), se decidió no culminar el registro hasta que se alcancen temperaturas finales bajas, momento que ocurrió aproximadamente a las doce horas desde el inicio de la experiencia.



Figura 6.12: Superficie del reactor luego de finalizada la experiencia 4

Teniendo en cuenta los picos de temperatura que se tienen en las diferentes termocuplas, y conociendo que la separación es de aproximadamente 5cm para termocuplas consecutivas, se puede calcular una velocidad de propagación del proceso de smouldering. Para este caso, la velocidad de propagación es de 0.194 cm min⁻¹, que es del orden de la mitad de las registradas en las experiencias 1, 2 y 3.

6.3.5. Velocidades de propagación del smouldering

En la siguiente tabla se pueden observar las diferentes velocidades de propagación de la combustión latenten, en cada experiencia realizada.

Tabla 6.3: Velocidad de propagación de la combustión latente obtenida en las diferentes experiencias realizadas

| Experiencia | Velocidad de propagación / cm min ⁻¹ | | |
|-------------|--|--|--|
| 1 | 0.387 | | |
| 2 | 0.341 | | |
| 3 | 0.372 | | |
| 4 | 0.194 | | |

Como se demuestra en lo publicado por Yerman y colaboradores e el año 2015 (Yermán, Wall, Torero et al. 2015), la velocidad de propagación prácticamente no depende de la cantidad de humedad de la muestra, ni del tamaño del reactor. No obstante, la velocidad con la que el frente de combustión avanza, dependerá del tipo de combustible, de la velocidad del flujo de aire, y de la densidad lineal del combustible o muestra a tratar (en este caso la tierra contaminada). En la velocidad del flujo de aire, hay que tener en cuenta el caudal de aire que se tiene, así como también la sección transversal del reactor. En la densidad lineal del combustible a tratar, hay que tener en cuenta el tamaño de grano de arena, y se debe contar con un procedimiento de carga del reactor que sea consistente y se repita cada vez. En este caso, este último factor fue el más variable en la experiencia 4, ya que al no contar con arena (y al tener un alto contenido de humedad en la tierra contaminada, que se comportaba como barro), por más que se siguieron los pasos descritos en la sección 5.4.1.3, al ser únicamente una mezcla de tierra contaminada con aserrín (sin arena), se logró compactar particularmente bien la muestra obtenida, y esto pudo provocar que el frente de combustión avanzara un poco más despacio que en las otras experiencias.

El flujo de aire no será el responsable de la diferencia de valor de la velocidad de la cuarta experiencia, ya que se mantuvo medido y controlado de igual forma en cada una de las pruebas realizadas. Lo mismo pasa con la geometría del reactor, ya que se usa el mismo equipo para todas las experiencias.

Por estos motivos, se entiende que la velocidad de la cuarta experiencia se vio considerablemente afectada por la falta de arena y la diferencia en la copactación.

También en varios artículos (Yermán, Wall, Torero et al. 2015; Pironi et al. 2009; Rashwan et al. 2016) se marca la dependencia de los picos de temperatura obtenidos y el flujo de aire. En estas experiencias realizadas, los rangos de picos

de temperatura tienen un comportamiento similar, lo que es consistente con lo demostrado en los artículos mencionados, ya que los flujos de aire se mantienen constantes durante todas las experiencias.

6.4. Análisis de restos de combustión

Tal como se realizó con la tierra contaminada inicialmente, se solicitó al LAMA que ensaye en sus instalaciones muestras extraídas del reactor luego de que la experiencia N°4 finalizara. Se elije analizar únicamente esa opción ya que es la experiencia que no lleva arena, por lo que sería la opción ideal para estos casos (de menor costo), debido a que no implica adicionar un componente inerte.

En la figura 6.13 se pueden ver los restos de la experiencia 4 de smouldering, luego de ser recolectados al desarmar el reactor. Los restos tienen un aspecto arsilloso, con grumos que se degranan. A diferencia de la tierra contaminada, ya no se aprecia olor a hidrocarburos, ni tampoco se puede observar a simple vista la presencia de aserrín sin quemar.



Figura 6.13: Restos de combustión quitados del reactor, luego de experiencia de smouldering.

Como se puede ver a continuación en la figura 6.13, luego de finalizado el proceso de smouldering con la tierra contaminada y el aserrín, se formaron

varios cúmulos secos de un material arcilloso con forma de piedras, pero que se desgranaban al ejercer presión con la mano. Para poder tomar muestras homogéneas del reactor y analizar luego la presencia de hidrocarburos, se procedió al desgrane manual de una parte del material removido del centro del reactor. En la figura 6.14 se puede ver cómo quedaron las muestras enviadas al LAMA.



Figura 6.14: Muestras tomadas de los restos de combustión.

En el LAMA realizaron el ensayo de determinación de n-hexanos en la muestra, dando el resultado mostrado en la tabla 6.4.

Tabla 6.4: Resultados del ensayo de determinación del material extraíble con n-hexanos y materia seca, en los restos de la experiencia N°4.

| HEM-SOL, b.s. | ${ m mg~kg^{-1}}$ | 181 |
|---------------|-------------------|------|
| Materia seca | % | 99.5 |

b.s.: Base seca

Si consideramos los resultados iniciales presentados en la tabla 5.1, se logró remover el 95,23 % del contenido de hidrocarburos de la muestra. Si bien no se alcanzó el 100 % de remoción, es un número muy alentador. Con un mayor número de experiencias, buscando optimizar las variables operativas (flujo de aire, tamaños de particula, homogeneización de la mezcla y cantidad de combustible auxiliar), podría lograrse un 100 % de remoción

A su vez, los expertos consultados comentaron que, con ese nivel tan bajo de concentración de hidrocarburos, se amplían las opciones de tratamiento y disposición final. Esta situación no es menor, ya que las tierras contaminadas, al ser un residuo peligroso, tiene grandes limitaciones para su manejo adecuado.

6.5. Coste energético

La evaluación energética del proceso es una parte fundamental para poder discutir la viabilidad del smouldering como forma de tratamiento de residuos, en particular de tierra contaminada. Como se comentó en la sección 4.7, se utilizaron medidores de energía en la resistencia y en el compresor, que son los principales gastos energéticos que tiene el proceso: el calentamiento del sistema y la inyección de aire.

Durante el proceso de preparación del reactor se utilizó una mezcladora eléctrica (ver figura 5.2) y se intentó medir también la energía consumida por esa máquina. No obstante, el consumo fue menor que la apreciación del medidor (0.1 kWh) por lo que se logró medir el consumo, descartando entonces la incidencia de la mezcladora en el proceso.

Además, habría que sumar el consumo de una PC de escritorio y el datalogger utilizado. Dado que sólo se cuenta con 2 medidores de energía y están instalados para controlar el compresor y la resistencia, se realizará una estimación de estos consumos eléctricos en base a lo siguiente:

• Consumo PC: 180 W (HP, 2023)

• Consumo monitor: 41 W (LG, 2023)

• Consumo datalogger: 10 W

Por lo tanto, para conocer cuánta energía se utilizó durante cada experiencia, sólo basta con contabilizar la duración en horas, para poder llegar a un valor de energía medido en kWh.

Tabla 6.5: Estimación de consumo de PC y datalogger en cada experiencia

| Experiencia | Horas / h | Energía PC + Monitor / kWh | Energía Datalogger / kWh | Consumo / kWh |
|-------------|-----------|----------------------------|--------------------------|---------------|
| 1 | 4.41 | 0.18 | 0.04 | 0.22 |
| 2 | 7.32 | 0.30 | 0.07 | 0.37 |
| 3 | 9.36 | 0.38 | 0.09 | 0.48 |
| 4 | 11.69 | 0.48 | 0.12 | 0.60 |

Sobre los consumos del compresor y la resistencia, se toman los registros antes y después de cada experiencia. Los registros realizados, así como también el consumo neto en compresor y resistencia, se puede ver en la tabla 6.6.

Tabla 6.6: Registros de los medidores de energía en las experiencias.

| Experiencia N°1 | Consumo / kWh |
|---------------------|---------------|
| Medidor compresor | 0.8 |
| Medidor resistencia | 0.4 |
| | |
| Experiencia N°2 | Consumo / kWh |
| Medidor compresor | 1.1 |
| Medidor resistencia | 0.6 |
| | |
| Experiencia N°3 | Consumo / kWh |
| Medidor compresor | 2.1 |
| Medidor resistencia | 0.9 |
| | |
| Experiencia N°4 | Consumo / kWh |
| Medidor compresor | 2.8 |
| Medidor resistencia | 0.9 |

Finalmente, realizando la suma de todos los consumos registrados y estimados, tenemos el gasto energético total para cada una de las experiencias realizadas. A su vez, si consideramos el pliego tarifario de UTE vigente a la fecha (ver UTE, 2023), asumiendo que el Polo Tecnológico de Pando tiene un contrato eléctrico como mediano consumidor, y considerando el mayor costo posible (funcionamiento en horario de punta, en tarifa MC1, \$11.531 por kWh), podemos también estimar el costo del mencionado gasto energético. Estos resultados se pueden ver en la tabla 6.7.

Tabla 6.7: Consumo energético de cada experiencia de smouldering realizada

| Experiencia | Consumo total / kWh | Costo / \$ |
|-------------|---------------------|------------|
| 1 | 1.42 | 16.4 |
| 2 | 2.07 | 23.9 |
| 3 | 3.48 | 40.1 |
| 4 | 4.30 | 49.5 |

Teniendo en cuenta que en la experiencia 4 se trataron 3.6kg de tierra contaminada, se tiene un costo aproximado de operación del reactor de \$13.75/kg tierra. Luego, si contemplamos el área del reactor, para obtener un valor de

referencia para proyectos de escalado, obtenemos como resultado del costo de operación $\$0.044/kg_{tierra}cm^2$.

Realizando consultas en el mercado actual, se obtuvo un precio de referencia de $\$30/kg_{tierra}$ Esto hace que, en un primer momento, utilizar un proceso de smouldering como tratamiento de residuos sea atractivo.

Cabe aclarar que no es posible establecer una proporcionalidad de este costo al aumentar la escala del reactor, ya que esto implica diferentes métodos de calentamiento e inyección de aire. Pero como ya se comentó, a priori, son resultados económicos y energéticos alentadores. Para esto, el carácter de autosostenibilidad de los procesos de smouldering son cruciales. Gran parte de la energía producida por el frente de combustión en cada sección, se utiliza para calentar las secciones superiores del reactor, facilitando así el avance del proceso en el reactor. Si bien no se realizó una canalización, extracción o medición de humos, la temperatura de los humos a la salida del reactor estaba por debajo del nivel de umbral de dolor de la piel, ya que era seguro colocar la mano a la salida de humos.

El smouldering como tratamiento de residuos es un proceso controlado, que permite reutilizar los restos de la combustión. Si se ejecuta con reactores, queda un proceso controlado en el que se puede direccionar humos e intentar aprovecharlos (se pueden filtrar por ejemplo, si es que se sabe su composición).

Capítulo 7

Conclusiones

Como se puede ver en las secciones 4, 5 y 6, se logró realizar un reactor con tecnología acorde, de fácil utilización, capaz de soportar diversas experiencias de smouldering. El reactor cuenta con un tamaño acorde a lo que se requiere para experiencias a nivel de laboratorio.

Se logró la caracterización fisicoquímica de la tierra contaminada, determinado sus principales características, permitiendo analizar y anticipar parte del comportamiento de este material en el reactor de combustión latente.

Sobre las experiencias realizadas, dada las características de la tierra contaminada, se demostró que no era necesaria la utilización de arena para realizar la mezcla, ya que se logró un proceso de smouldering autosostenible en el caso en que se prescindió de ella. Incluso no se logra apreciar una diferencia significativa en la duración de la experiencia, tanto en el caso en que se utiliza poca arena (ver sección 6.3.3) como en el que no se utiliza arena (ver sección 6.3.4), aunque los picos de temperatura son mayores en el caso en que se cuenta con arena. Esto último concuerda con lo plasmado en Yermán et al. 2016. Esto hace que, para este caso en que se cuenta con tierra contaminada con hidrocarburos, la arena no es necesaria.

Como era de esperar, sólo fue posible lograr una reacción de smouldering, utilizando un combustible adicional, en este caso aserrín. No se logró la calibración total de la relación aserrín/tierra para que el smouldering logre tratar el 100 % de los hidrocarburos presentes, sino que se llegó a remover el 95.23 % de ellos. Tal cual se mencionó en la sección 6.4 esto es un resultado muy prometedor para el tratamiento realizado.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los restos del smouldering

en la experiencia de tierra contaminada y aserrín, se llegaron a valores de concentración inferiores a los límites máximos establecidos en la Tabla 3.4 para el territorio Mexicano. Es decir que allí, los restos de smouldering obtenido, podrían volver a colocarse en el mismo lugar de donde fueron removidos.

Con las experiencias realizadas, se puede concluir que el smouldering es un método válido para el tratamiento de suelos contaminados con hidrocarburos, con un alto contenido de humedad, aunque queda pendiente para futuras investigaciones el ajuste de la cantidad de aserrín a utilizar como combustible auxiliar, y el ajuste de otros parámetros como lo son el flujo del aire y la preparación del material a tratar, para que la remoción de los hidrocarburos sea total.

Finalmente, se puede concluir que el smouldering a la escala del reactor utilizado, es un proceso de un bajo coste energético, ya que los consumos eléctricos que se registraron son insignificantes.

Capítulo 8

Perspectivas y trabajo a futuro

Como se mencionó en la sección 7, se debe lograr encontrar la relación óptima de la mezcla de tierra contaminada con aserrín, de forma de forma tal que se logre remover la totalidad de los hidrocarburos presenten en la tierra, mediante el método de smouldering. Sería interesante además, lograr realizar experiencias con tierras contaminadas con diferentes agentes químicos. De esta forma, se puede comenzar a trabajar en encontrar relaciones de dependencia de las reacciones y los diferentes parámetros de actuación.

Además, sería interesante que, en futuras investigaciones, se logre canalizar y analizar los humos de la combustión, para poder determinar también su contenido por cromatografía. Con esto se podría conocer el tipo de emisiones que se tiene en el proceso, y se podría estudiar la posibilidad de filtrar esas emisiones. Además, de esta forma se podría trabajar en un estudio de impacto ambiental para este tratamiento, para tener una noción más certera de su eficacia como método de tratamiento de residuos peligrosos.

Al mismo tiempo, sería bueno poder analizar cómo se puede aprovechar total o parcialmente, la energía generada e invertida en el proceso de smouldering, estudiando la viabilidad de un precalentador de aire con el flujo de humos o la utilización de los restos de smouldering para favorecer el secado de las mezclas a tratar.

A su vez, una vez que se tenga un mayor dominio de las experiencias a realizar, sería fundamental apoyarse en estudios de modelado y simulación de los procesos fisicoquímicos que se dan en la combustión latente, para poder anticipar lo que ocurre y así lograr trabajar de la manera más eficiente en las distintas experiencias.

Por último, se considera que eventualmente sería deseable comenzar con pruebas en reactores de mayor escala que la que se tiene en el laboratorio del IPTP.

En estos puntos se encuentran algunos de los futuros desafíos que tiene el smouldering en Uruguay.

Bibliografía

- Aprobación de normas para la gestión integral de residuos. (2019). https://www.impo.com.uy/bases/leyes/19829-2019
- Aprobacion del Plan Nacional Ambiental Para El Desarrollo Sostenible. (2019). https://www.impo.com.uy/bases/decretos/222-2019
- Bridgwater, A. V., y Grassi, G. (1991). Biomass pyrolysis liquids upgrading and utilisation.
- Butnaru, E., Pamfil, D., Stoleru, E., y Brebu, M. (2022). Characterization of bark, needles and cones from silver fir (Abies alba mill.) towards valorization of biomass forestry residues. *Biomass and Bioenergy*, 159. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106413
- Butnaru, E., Stoleru, E., y Brebu, M. (2022). Valorization of forestry residues by thermal methods. The effect of temperature on gradual degradation of structural components in bark from silver fir (Abies alba Mill.) *Industrial Crops and Products*, 187. https://doi.org/10.1016/j.indcrop. 2022.115376
- Castillo-Rojas, P. (2009). Aplicación de la técnica de landfarming para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos.
- Clemente-Castro, S., Palma, A., Ruiz-Montoya, M., Giráldez, I., y Díaz, M. J. (2023). Comparative study of the combustion, pyrolysis and gasification processes of Leucaena leucocephala: Kinetics and gases obtained. Heliyon, 9. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17943
- Cuña, A., Tancredi, N., Pinheiro, P. C. C., y Yoshida, M. I. (2010). Thermal analysis of the combustion of charcoals from eucalyptus dunnii obtained at different pyrolysis temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100, 1051-1054. https://doi.org/10.1007/s10973-010-0746-4
- de Ambiente, M. (2021). Uruguay + Circular: Plan Nacional de Gestión de Residuos 2022 2032.

- de Salamanca, U. (2021). *Ecotoxicidad*. https://cidta.usal.es/Servicios/Analisis/ Ecotoxicidad/ecotoxicidad.html
- Diario Oficial Decreto 222/019. (2019). https://www.impo.com.uy/diariooficial/2019/08/22/3
- Gendek, A., Pietka, J., Aniszewska, M., Malatak, J., Velebil, J., Tamelová, B., Krilek, J., y Moskalik, T. (2023). Energy value of silver fir (Abies alba) and Norway spruce (Picea abies) wood depending on the degree of its decomposition by selected fungal species. *Renewable Energy*, 215. https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.118948
- Gianni. (2023). Bolsa de arena. https://www.gianni.com.uy/product/bolsa-de-arena-calibrada-gruesa-25-kg-para-filtrado-de-agua/
- Hasan, T., Gerhard, J. I., Hadden, R., y Rein, G. (2015). Self-sustaining smouldering combustion of coal tar for the remediation of contaminated sand: Two-dimensional experiments and computational simulations. Fuel, 150, 288-297. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.014
- HP. (2023). *Electrical requirements for a PC*. https://support.hp.com/hk-en/document/c06204269
- INA. (s.f.). Jerarquía de la gestión integral de residuos. https://www.ina-pidte.ac.cr/pluginfile.php/59118/mod_resource/content/8/recurso3-DGIRS/index.html
- ISO. (2015). 18123:2015 Solid biofuels Determination of the content of volatile matter.
- Ley de Urgente Consideración. (2020). https://www.impo.com.uy/bases/leyes/19889-2020
- Ley N° 17283: Protección del medio ambiente. (2000). https://www.impo.com. uy/bases/leyes/17283-2000
- LG. (2023). Requerimientos eléctricos monitor LG. https://www.lg.com/es/monitores/lg-27ul500p-w#pdp_spec
- MA. (2018). Catálogo de residuos solidos industriales y asimilados.
- MacPhee, S. L., Gerhard, J. I., y Rein, G. (2012). A novel method for simulating smoldering propagation and its application to STAR (Self-sustaining Treatment for Active Remediation). Environmental Modelling and Software, 31, 84-98. https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2011.11.004
- MERCOSUR. (2001). Acuerdo Marco sobre el Medio Ambiente del MER-COSUR. http://www.oas.org/dsd/Tool-kit/Documentos/

- MOduleII/Acuerdo%20Marco%20Sobre%20Medio%20Ambiente%20del%20MERCOSUR.pdf
- México. (2005). Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y las especificaciones para su caracterización y remediación.
- MIEM. (2022). *Economía Circular*. https://www.gub.uy/ministerio-industria-energia-mineria/politicas-y-gestion/es-economia-circular#: $\%5C\%20^{\circ}\%5C\%20^{\circ}\%5C\%20$ econom%5C%C3%5C%ADa%5C%20circular% 5C%20es%5C%20un, de%5C%20energ%5C%C3%5C%ADa%5C%20y% 5C%20los%5C%20desperdicios
- NU. (1992). Declaración de Río de Janeiro Naciones Unidas. https://www.un.org/spanish/esa/sustdev/documents/declaracionrio.htm
- NU. (2015). https://www.un.org/sustainabledevelopment/wp-content/uploads/sites/3/2015/01/S-SDG-Poster_-Letter.jpg.
- Ohlemiller, T. J. (1985). Modeling of moldering combustion propagation. Center for Fire Research. National Bureau of Standards. Gaithersburg. MD 20899. U.S.A.
- Pironi, P., Switzer, C., Rein, G., Fuentes, A., Gerhard, J. I., y Torero, J. L. (2009). Small-scale forward smouldering experiments for remediation of coal tar in inert media. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 II, 1957-1964. https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.184
- Rashwan, T. L., Gerhard, J. I., y Grant, G. P. (2016). Application of self-sustaining smouldering combustion for the destruction of wastewater biosolids. *Waste Management*, 50, 201-212. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.037
- Reglamentacion del articulo 21 de la Ley 17.283 (Ley General De Protección Del Medio Ambiente). (2013). https://www.impo.com.uy/bases/ decretos/182-2013
- Reglamentación del Ley 17.283 (Ley General De Protección Del Medio Ambiente). (2013). https://www.impo.com.uy/bases/decretos/152-2013
- Rijkswaterstaat. (2013). Soil Remediation Circular 2013.
- Rutgers, M., Tuinstra, J., Haskoning, R., Spijker, J., Mesman, M., Wintersen, A., y Posthuma, L. (2008). Risico's voor het ecosysteem in stap twee van het Saneringscriterium. www.rivm.nl
- Salman, M., Gerhard, J. I., Major, D. W., Pironi, P., y Hadden, R. (2015). Remediation of trichloroethylene-contaminated soils by star technology

- using vegetable oil smoldering. *Journal of Hazardous Materials*, 285, 346-355. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.042
- Scholes, G. C., Gerhard, J. I., Grant, G. P., Major, D. W., Vidumsky, J. E., Switzer, C., y Torero, J. L. (2015). Smoldering Remediation of Coal-Tar-Contaminated Soil: Pilot Field Tests of STAR. Environmental Science and Technology, 49, 14334-14342. https://doi.org/10.1021/acs.est. 5b03177
- Switzer, C., Pironi, P., Gerhard, J. I., Rein, G., y Torero, J. R. (2009). Self-sustaining smoldering combustion: A novel remediation process for non-aqueous-phase liquids in porous media. *Environmental Science and Technology*, 43, 5871-5877. https://doi.org/10.1021/es803483s
- Switzer, C., Pironi, P., Gerhard, J. I., Rein, G., y Torero, J. L. (2014). Volumetric scale-up of smouldering remediation of contaminated materials. *Journal of Hazardous Materials*, 268, 51-60. https://doi.org/10.1016/j.ihazmat.2013.11.053
- Torero, J. L., Gerhard, J. I., Kinsman, L. L., y Yermán, L. (2018). *Using fire to remediate contaminated soils.* https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100313-8.00019-0
- Torres, M., Portugau, P., Castiglioni, J., Yermán, L., y Cuña, A. (2019). Evaluation of the potential utilization of conventional and unconventional biomass wastes resources for energy production. *Renewable Energy and Power Quality Journal*, 17, 511-515. https://doi.org/10.24084/repqj17.360
- UTE. (2023). *Pliego Tarifario vigente*. www.ute.com.uy%20https://portal.ute.com.uy/sites/default/files/docs/Pliego%20Tarifario%20Vigente.pdf
- Wall, H., Yermán, L., Torero, J. L., Gerhard, J. I., Fabris, I., Cormier, D., y Cheng, Y.-L. (2015). Investigation on self-sustaining smouldering of faeces: Key parameters and scaling effects.
- Wyn, H. K., Konarova, M., Beltramini, J., Perkins, G., y Yermán, L. (2020). Self-sustaining smouldering combustion of waste: A review on applications, key parameters and potential resource recovery. Fuel Processing Technology, 205, 106425. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106425
- Yerman, L., Wall, H., Jensen, P. D., Pilkaar, L., y Torero, J. (2016). Smouldering: a revolutionary approach to sludge management.
- Yermán, L., Cormier, D., Fabris, I., Carrascal, J., Torero, J. L., Gerhard, J. I., y Cheng, Y. L. (2017). Potential Bio-oil Production from Smouldering

- Combustion of Faeces. Waste and Biomass Valorization, 8, 329-338. https://doi.org/10.1007/s12649-016-9586-1
- Yermán, L., Hadden, R. M., Carrascal, J., Fabris, I., Cormier, D., Torero, J. L., Gerhard, J. I., Krajcovic, M., Pironi, P., y Cheng, Y. L. (2015). Smouldering combustion as a treatment technology for faeces: Exploring the parameter space. Fuel, 147, 108-116. https://doi.org/10.1016/j.fuel. 2015.01.055
- Yermán, L., Wall, H., Torero, J., Gerhard, J. I., y Cheng, Y. L. (2016). Smoldering Combustion as a Treatment Technology for Feces: Sensitivity to Key Parameters. Combustion Science and Technology, 188, 968-981. https://doi.org/10.1080/00102202.2015.1136299
- Yermán, L., Wall, H., y Torero, J. L. (2017). Experimental investigation on the destruction rates of organic waste with high moisture content by means of self-sustained smoldering combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36, 4419-4426. https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.07.052
- Yermán, L. (2016). Self-sustaining Smouldering Combustion as a Waste Treatment Process. https://doi.org/10.5772/64451
- Yermán, L., Wall, H., Torero, J. L., Gerhard, J. I., Fabris, I., Cormier, D., y Cheng, Y.-L. (2015). Self-sustaining smouldering combustion of faeces as treatment and disinfection method.

Glosario

Listado de términos técnicos (y no tan tanto) utilizados en la redacción

- Economía circular "La economía circular es un nuevo paradigma que promueve la producción de bienes y servicios de manera sostenible, reduciendo el consumo, el tiempo, las fuentes de energía y los desperdicios" (MIEM, 2022) 22
- Ecotoxicidad "La ecotoxicidad estudia los efectos tóxicos producidos por los agentes físicos y químicos sobre los seres vivos." (Universidad de Salamanca, 2021) 23
- Landfarming "(...)el landfarming que consiste en un vertido controlado de hidrocarburos sobre una superficie de terreno, el cual se somete a un proceso de remoción mediante arado y riego superficial con agregado de fertilizantes, con o sin incorporación de microorganismos." (Castillo-Rojas, 2009) 25
- Mercosur El Mercado Común del Sur es un proceso de integración regional instituido inicialmente por Argentina, Brasil, Paraguay y Uruguay al cual en fases posteriores se han incorporado Venezuela¹ y Bolivia². 20
- **Smouldering** "La combustión lenta se define aquí como una onda de reacción exotérmica autosostenida que se propaga y obtiene su calor principal de la oxidación heterogénea del combustible" (Ohlemiller, 1985) XII, XIV, XVII, 1, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 20, 29, 36, 47, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 57, 62, 63, 64, 75, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83
- **líquidos de fase no acuosa** Los líquidos de fase no acuosa (NAPL en su sigla en inglés) son aquellos hidrocarburos inmiscibles en agua. Pueden ser más o menos densos que el agua. Ejemplo: petróleo y benceno 14

¹La República Bolivariana de Venezuela se encuentra suspendida en todos los derechos y obligaciones inherentes a su condición de Estado Parte del MERCOSUR, de conformidad con lo dispuesto en el segundo párrafo del artículo 5° del Protocolo de Ushuaia.

²El Estado Plurinacional de Bolivia se encuentra en proceso de adhesión.