

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**

**ETSIA**

Cartagena

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Agronómica

Departamento de Ingeniería de los Alimentos y del Equipamiento Agrícola. Área de Ingeniería Agroforestal

## **Valorización de biocarbones obtenidos mediante pirólisis de residuos orgánicos**

Trabajo fin de máster presentado por **ISABEL CANALES IZQUIERDO**, para aspirar al Máster Universitario de Ingeniería Agronómica por la UPCT.

**Director:** Dr. Raúl Zornoza Belmonte

**Codirectores:**

Dr. Anahí Ginestá Anzola

Dr. José Alberto Acosta Avilés

Cartagena, Murcia (España). 27 de julio, 2017

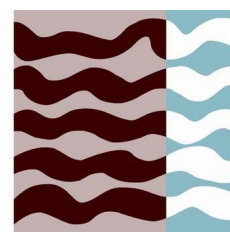


Universidad  
Politécnica  
de Cartagena

El presente proyecto de titulación se realizó con el apoyo de las siguientes entidades:



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



ETSia  
Cartagena



**CETENMA**

Centro Tecnológico  
de la Energía y del  
Medio Ambiente

# ÍNDICE

<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	5
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	8
Agradecimientos .....	9
Resumen .....	10
Abstract.....	11
<b>1. Introducción</b> .....	12
1.1. La pirólisis .....	13
1.2. El sector agrario en la Región de Murcia .....	18
1.2.1. Producción agrícola .....	19
1.2.1.1. Tipo de residuos en la producción agrícola: podas y restos vegetales del cultivo..	20
1.2.2. Industria agroalimentaria .....	20
1.2.3. Industria conservera.....	21
1.2.3.1. Tipos de residuos vegetales y partes de frutos generados en la industria conservera.....	21
1.2.4. Producción de frutos secos en la Región de Murcia.....	23
1.2.4.1. Tipos de residuos de la industria transformadora de frutos secos .....	24
1.3. El sector forestal en la Región de Murcia.....	24
1.3.1. Biomasa forestal residual.....	26
<b>2. Relevancia del TFM</b> .....	26
<b>3. Objetivos del proyecto</b> .....	27
<b>4. Materiales y métodos</b> .....	27
4.1. Selección de residuos .....	27
4.2. Selección de las materias primas .....	28
4.3. Caracterización de las materias primas.....	30
4.4. Diseño experimental: pirólisis .....	39
4.4.1. Distribución de las fracciones pirólicas obtenidas.....	44
4.4.2. Distribución de la energía en las fracciones pirólicas obtenidas .....	44
4.5. Caracterización de los productos de pirólisis .....	45
4.5.1. Bioaceite .....	45
4.5.2. Biocarbón .....	47

<b>5. Resultados y discusión</b> .....	47
5.1. Selección de residuos.....	47
5.2. Energía inicial de las materias primas .....	50
5.3. Proceso de pirólisis .....	51
5.3.1. Distribución de las fracciones pirolíticas obtenidas .....	51
5.3.2. Distribución de la energía en las fracciones pirolíticas obtenidas.....	54
5.4. Bioaceite .....	59
5.5. Materias primas y biocarbones derivados.....	64
5.5.1. Propiedades físico-químicas generales.....	64
5.5.2. Espectrometría de fluorescencia de rayos X .....	77
5.5.3. Espectrofotometría FTIR-ATR .....	85
5.5.4. Termogravimetría-calorimetría de barrido diferencial (TG/DSC).....	91
5.6. Comparativa: biocarbón y consumo eléctrico .....	99
<b>6. Conclusión</b> .....	101
<b>7. Bibliografía</b> .....	103
<b>8. ANEXO</b> .....	109

# ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Jerarquía de residuos. Ley 22/2011[1].	12
Figura 2. Simplificación de las rutas de la pirólisis de biomasa [10].	14
Figura 3. Rutas de la pirólisis [11].	14
Figura 4. Beneficios de los biocarbones como enmienda del suelo [11].	15
Figura 5. Producción mundial de almendra en cáscara [32].	24
Figura 6. Restos de pino carrasco cortados.	29
Figura 7. Cáscaras y albedo de limón.	29
Figura 8. Cáscaras de almendra.	30
Figura 9. Molino ultracentrífugo RETSCH modelo ZM 200.	31
Figura 10. Cáscaras y albedos de limón desecados tras estufa.	31
Figura 11. Tamiz empleado para tratar las muestras.	32
Figura 12. Residuos iniciales para pirolizar: pino (A), cáscaras y albedos de limón (B) y cáscaras de almendra (C) tamizados y desecados.	33
Figura 13. Analizador termogravimétrico LECO TGA701.	34
Figura 14. Interior del analizador termogravimétrico LECO TGA701.	35
Figura 15. Calorímetro LECO AC500.	36
Figura 16. Espectrómetro de rayos X S4 PIONEER.	36
Figura 17. Espectrofotómetro THERMO NICOLET 5700.	37
Figura 18. Analizador termogravimétrico TGA/DSC 1 HT.	39
Figura 19. Montaje experimental de pirólisis con el reactor PARR 4568-HT-FG-HC.	40
Figura 20. A) Detalle del condensador y el matraz con bioaceite durante un ensayo de pirólisis. B) Detalle del software control.	41
Figura 21. Vatímetro digital HAMEG HM8115-2.	42
Figura 22. Coulómetro 899 Metrohm.	46
Figura 23. Rendimiento másico de los productos de pirólisis. Las flechas indican los mayores porcentajes para la fracción oleosa del bioaceite (flecha roja), el biocarbón (flecha verde) y el py-gas (flecha amarilla) con respecto a los ensayos realizados.	51
Figura 24. Poder calorífico superior (PCS) de los productos de pirólisis (MJ/kg) y consumo eléctrico en cada ensayo (MJ/kg). Las flechas indican los mayores PCS para la fracción oleosa del bioaceite (flecha roja), el biocarbón (flecha verde) y el py-gas (flecha amarilla) de todos los ensayos realizados. También se indica el mayor y el menor consumo registrado en azul.	54
Figura 25. Fase oleosa y fase líquida del bioaceite procedente de pirólisis (ensayos a presión máxima de pino (80 bares) (A) y cáscaras de almendra (85 bares) (B) a 350°C) tras una centrifugación previa.	59
Figura 26. Fase oleosa y líquida del bioaceite procedente de pirólisis tras una centrifugación previa. A: C. almendra: 350°C, 0 bar. B: limón: 350°C, 0 bar. C: C. almendra: 500°C, 0 bar.	60
Figura 27. pH del bioaceite de los diferentes ensayos en función de la materia prima.	62

<b>Figura 28. Biocarbones obtenidos con el pino como materia prima inicial. El número en el margen de las fotos corresponde al número de ensayo, los números en blanco las condiciones operativas durante la pirólisis. ....</b>	<b>65</b>
<b>Figura 29. Biocarbones obtenidos con cáscaras de almendra como materia prima inicial. El número en el margen de las fotos corresponde al número de ensayo, los números en blanco las condiciones operativas durante la pirólisis. ....</b>	<b>66</b>
<b>Figura 30. Biocarbones obtenidos con cáscaras de limón y albedo como materia prima inicial. El número en el margen de las fotos corresponde al número de ensayo, los números en blanco las condiciones operativas durante la pirólisis. ....</b>	<b>67</b>
<b>Figura 31. Biocarbón tras el molido. ....</b>	<b>68</b>
<b>Figura 32. Porcentajes de humedad para los biocarbones de diferentes ensayos y materia prima. ....</b>	<b>69</b>
<b>Figura 33. Porcentajes de volátiles para los biocarbones de diferentes ensayos y materia prima. ....</b>	<b>69</b>
<b>Figura 34. Porcentajes de carbono fijo para los biocarbones de diferentes ensayos y materia prima. ....</b>	<b>70</b>
<b>Figura 35. Porcentajes de cenizas para los biocarbones de diferentes ensayos y materia prima. ....</b>	<b>71</b>
<b>Figura 36. pH de las materias primas y biocarbones derivados. ....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 37. Conductividad eléctrica de las materias primas y biocarbones derivados. ....</b>	<b>73</b>
<b>Figura 38. Porcentajes de carbono para los biocarbones de diferentes ensayos y materia prima. ....</b>	<b>74</b>
<b>Figura 39. Porcentajes de hidrógeno para los biocarbones de diferentes ensayos y materia prima. ....</b>	<b>75</b>
<b>Figura 40. Porcentajes de nitrógeno para los biocarbones de diferentes ensayos y materia prima. ....</b>	<b>76</b>
<b>Figura 41. Contenido de sodio en las materias primas y biocarbones derivados. ....</b>	<b>78</b>
<b>Figura 42. Contenido de magnesio en las materias primas y biocarbones derivados. ....</b>	<b>78</b>
<b>Figura 43. Contenido de fósforo en las materias primas y biocarbones derivados. ....</b>	<b>79</b>
<b>Figura 44. Contenido de azufre en las materias primas y biocarbones derivados. ....</b>	<b>79</b>
<b>Figura 45. Contenido de potasio en las materias primas y biocarbones derivados. ....</b>	<b>80</b>
<b>Figura 46. Contenido de calcio en las materias primas y biocarbones derivados. ....</b>	<b>80</b>
<b>Figura 47. Contenido de hierro en las materias primas y biocarbones derivados. ....</b>	<b>81</b>
<b>Figura 48. Contenido de cobre en las materias primas y biocarbones derivados. ....</b>	<b>81</b>
<b>Figura 49. Contenido de zinc en las materias primas y biocarbones derivados. ....</b>	<b>82</b>
<b>Figura 50. Contenido de manganeso en las materias primas y biocarbones derivados. ....</b>	<b>83</b>
<b>Figura 51. Contenido de cloro en las materias primas y biocarbones derivados. ....</b>	<b>84</b>
<b>Figura 52. Espectro FTIR-ATR de la materia prima original (pino) y biocarbones derivados a temperatura 500°C y 350°C, presiones 0, 40 y 80 bares. ....</b>	<b>85</b>
<b>Figura 53. Espectro FTIR-ATR de la materia prima original (cáscaras de almendra) y biocarbones derivados a temperatura 500°C y 350°C, presiones 0, 40 y 85 bares. ....</b>	<b>86</b>
<b>Figura 54. Espectro FTIR-ATR de la materia prima original (cáscaras y albedos de limón) y biocarbones derivados a temperatura 500°C y 350°C, presiones 0, 40 y 83 bares. ....</b>	<b>87</b>

<b>Figura 55. Termograma de pérdida de peso para la materia prima pino y sus biocarbones derivados. ....</b>	<b>91</b>
<b>Figura 56. Termograma de pérdida de peso para la materia prima cáscaras de almendra y sus biocarbones derivados. ....</b>	<b>92</b>
<b>Figura 57. Termograma de pérdida de peso para la materia prima cáscaras y albedo de limón y sus biocarbones derivados. ....</b>	<b>93</b>
<b>Figura 58. Curvas obtenidas tras la calorimetría de barrido diferencial para la materia prima pino y sus biocarbones derivados. ....</b>	<b>94</b>
<b>Figura 59. Curvas obtenidas tras la calorimetría de barrido diferencial para la materia prima cáscara de almendra y sus biocarbones derivados. ....</b>	<b>94</b>
<b>Figura 60. Curvas obtenidas tras la calorimetría de barrido diferencial para la materia prima cáscaras y albedo de limón y sus biocarbones derivados. ....</b>	<b>95</b>
<b>Figura 61. Consumo eléctrico (MJ/kg) necesario para la producción de los diferentes biocarbones. ....</b>	<b>99</b>

# ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Usos potenciales de los productos del bioaceite y aplicaciones comerciales [9].	16
Tabla 2. Valores típicos de las propiedades físicas y químicas de un bioaceite de pirolisis y de un combustible fósil pesado [17, 18].	17
Tabla 3. Estimación de la evolución de la superficie y producción de los principales tipos de cultivo en la Región de Murcia [25].	19
Tabla 4. Cantidad de subproductos generados según el material de partida en la industria de transformados vegetales [30].	22
Tabla 5. Cantidad de restos de limón generados en los principales puntos de la Región de Murcia [31].	23
Tabla 6. Superficie de formaciones arboladas en la Región de Murcia.	25
Tabla 7. Parámetros de los pasos del método para determinar la humedad, la materia volátil y las cenizas introducidos en el software del analizador termogravimétrico LECO TGA701.	34
Tabla 8. Asignación de las vibraciones características para picos individuales en espectro FTIR-ATR.	37
Tabla 9. Ensayos experimentales realizados.	42
Tabla 10. Pasos seguidos por los ensayos a 500°C.	43
Tabla 11. Pasos seguidos por los ensayos a 350°C.	43
Tabla 12. Poder calorífico superior de las materias primas.	50
Tabla 13. Comparación de los resultados obtenidos de la termogravimetría de diferentes biocarbones y materias primas. Pérdida de peso para los intervalos de temperatura identificados, pérdida de peso total (30-100°C) y energía total liberada por combustión de la materia orgánica (30-600°C).	96

En ANEXO:

Tabla 8. 1. Masa (g) y rendimiento másico (%) de las diferentes fracciones tras la pirólisis en cada ensayo.	109
Tabla 8. 2. Resultados obtenidos respecto a PCS (MJ/kg), y consumo eléctrico (MJ/kg) de cada ensayo.	111



# Agradecimientos

Especialmente a Raúl Zornoza Belmonte por su dirección y su inestimable ayuda en este trabajo fin de máster.

A Anahí Ginestá Anzola del CETENMA por sus consejos y orientación.

A Alberto Alcolea del SAIT por ayudarme en la espectrofotometría infrarroja y TG/DSC.

A Vicente Muñoz del SAIT por su asistencia en la fluorescencia de rayos X.

A COATO por prestarme parte de la materia prima con la que iniciar este proyecto.

A mis compañeros y amigos Josefa Guirao Martínez y Pedro José Blaya Ros porque habéis compartido conmigo este paso por la UPCT y os quiero un montón.

## Resumen

En la Región de Murcia se generan grandes volúmenes de residuos de origen agrícola, agroalimentario y de las actividades forestales. No existe una legislación específica para un adecuado manejo y gestión medioambiental de los mismos. La pirólisis supone una tecnología atractiva y limpia para la explotación de la biomasa, obteniendo tres fases valorizables: biocarbón, bioaceite y py-gas. En el presente trabajo se pirolizaron tres residuos generados en grandes cantidades en la Región de Murcia: biomasa de pino carrasco, cáscaras de almendra, y cáscaras y albedo de limón. Como condiciones de operación, se seleccionaron dos temperaturas (350°C y 500°C) y dos presiones para cada temperatura (0 bar y 40 bar). El efecto de la máxima presión (80-85 bar) se estudió sólo para la temperatura de 350°C. La rampa de calentamiento fue de 15°C/min. El tiempo de pirólisis para 350°C fue de 87 minutos mientras que para 500°C fue de 57 minutos. Se estudió el efecto de la presión y la temperatura en el bioaceite y biocarbón producidos, así como en el proceso de pirólisis (distribución energética y másica de las fracciones de pirólisis y el consumo eléctrico originado). Las mejores condiciones de operación fueron a 350°C y 0 bar. Se obtuvo el menor consumo eléctrico ( $35,7 \pm 5,0$  MJ/kg), un mayor poder calorífico del py-gas (119 MJ/kg en el pino carrasco) y una fase oleosa del bioaceite con mayor rendimiento y poder calorífico (rendimiento del 16% y poder calorífico superior de 40 MJ/kg en cáscaras de limón), que podría ser alternativa al combustible fósil. El mayor consumo eléctrico fue a 500°C y 40 bar ( $54,7 \pm 0,4$  MJ/kg). En la caracterización primaria del bioaceite, se observó que éste siempre fue ácido, y al incrementar la presión, independientemente de la temperatura, aumentó el pH. Se analizaron los diferentes biocarbones obtenidos para determinar sus propiedades físico-químicas (contenido de humedad, volátiles, carbono fijo, cenizas, pH, conductividad eléctrica, contenido en C, H e N, y nutrientes), además de la caracterización de los grupos funcionales orgánicos y la estabilidad de la materia orgánica. Los resultados mostraron que las propiedades de los biocarbones estaban principalmente determinadas por la materia prima, seguido de la temperatura de pirólisis. Los efectos de la presión fueron en general puntuales sin observar una tendencia común para todos los biocarbones. Con el aumento de la temperatura en el proceso de pirólisis aumentó la concentración de volátiles y de carbono, y disminuyó el contenido en cenizas. El pH se mantuvo alrededor de  $6,9 \pm 1,5$ . La concentración de N y H disminuyó. Todos los nutrientes estudiados (Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca) disminuyeron con el aumento de la temperatura, a excepción de Mn que se incrementó para los biocarbones derivados de la cáscara de almendra y las cáscaras y albedo de limón. Los biocarbones más estables (y por tanto con mayor capacidad de secuestro de carbono) fueron los pirolizados a 500°C y 40 bar. No obstante, estas condiciones operacionales coincidieron con el mayor consumo eléctrico. Los biocarbones pirolizados a 500°C y 0 bar también mostraron una alta estabilidad y un menor consumo eléctrico ( $41,74 \pm 3,21$  MJ/kg) por lo que se han propuesto como la mejor alternativa para su uso como enmienda para el suelo con el objetivo de promover el secuestro de carbono.

Palabras clave: pirólisis, bioaceite, valorización energética, biocarbón, secuestro de carbono.

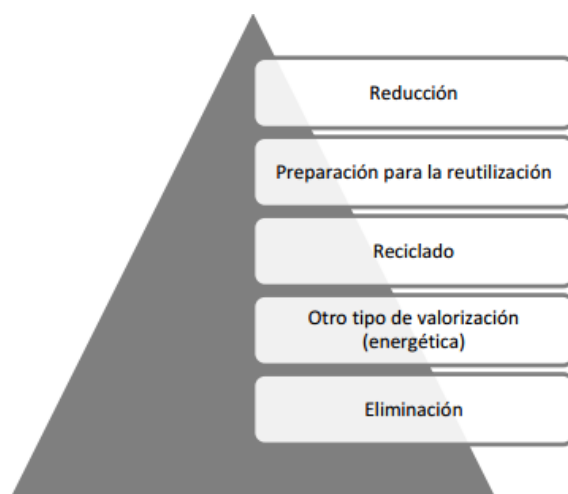
## Abstract

In the Region of Murcia, large volumes of agricultural, agrofood and forestry waste are generated. There is not specific legislation for proper handling and environmental management. Pyrolysis is an attractive and clean technology for the exploitation of biomass, obtaining three recoverable phases: biochar, bio-oil and py-gas. In the present work three residues generated in large amounts in the Region of Murcia were pyrolyzed: biomass of *Pinus halepensis*, almond shells, and lemon peels and albedo. As operating conditions, two temperatures (350°C and 500°C) and two pressures were selected for each temperature (0 and 40 bar). The effect of the maximum pressure (80-85 bar) was only studied for the temperature of 350°C. The heating ramp was 15°C/min. The pyrolysis time for 350°C was 87 minutes, while for 500°C was 57 minutes. The effect of pressure and temperature on bio-oil and biochar, as well as the pyrolysis process (energy and mass distribution of the pyrolysis fractions and the electrical consumption originated) were studied. The best operating conditions were at 350°C and 0 bar. The lowest energy consumption ( $35.7 \pm 5.0$  MJ/kg), the highest calorific value of py-gas (119 MJ/kg in the pine) and an oil phase of bioaceite with highest yield and calorific value (16% yield and higher calorific value of 40 MJ/kg in lemon peels), which could be an alternative to fossil fuel. The highest electric consumption was at 500 ° C and 40 bar ( $54.7 \pm 0.4$  MJ/kg). Bio-oil was always acidic, and pH increased when increasing the pressure, independently of the temperature. The different biochars were analyzed for their physicochemical properties (moisture content, volatiles, fixed carbon, ash, pH, electrical conductivity, C, H and N content and nutrients), in addition to the characterization of organic functional groups and the stability of organic matter. The results showed that the biochar properties were mainly determined by the raw material, followed by temperature. The effects of the pressure were overall punctual without observing a common tendency for all samples. The increase of temperature in the process of pyrolysis increased the concentration of volatile and carbon, and decreased the content in ashes. In general, the pH remained close to  $6.9 \pm 1.5$ . N and H concentrations decreased. All the studied nutrients (Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca) decreased with increasing temperature. The exception was Mn which increased in the biochars derived from the almond shell and lemon peels and albedo. The most stable biochars (and therefore with greater carbon sequestration capacity) were those pyrolyzed at 500°C and 40 bar. However, these operational conditions coincided with the highest electricity consumption. The pyrolyzed biochars at 500°C and 0 bar also showed a high stability and a lower electrical consumption ( $41.74 \pm 3.21$  MJ/kg), so they have been proposed as the best alternative for their use as an amendment to the soil with the aim of promoting carbon sequestration.

Keywords: pyrolysis, bio-oil, energy recovery, biochar, carbon sequestration.

# 1. Introducción

Los residuos industriales, y en particular los procedentes de la actividad agroindustrial, son un problema tanto ambiental como económico, ya que las mismas empresas tienen que asumir costes de disposición de éstos para una adecuada gestión, tal como indica la normativa actual de residuos, la Ley 22/2011 de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados [1]. Esta ley es la que incorpora al ordenamiento jurídico español la Directiva comunitaria 2008/98/CE [2], y establece una jerarquía de residuos para conseguir el mejor resultado ambiental global con el orden de prioridad mostrado en la **Figura 1**. La valorización se define como “cualquier operación cuyo resultado principal sea que el residuo sirva a una finalidad útil al sustituir a otros materiales, que de otro modo se habrían utilizado para cumplir una función particular, o que el residuo sea preparado para cumplir esa función en la instalación o en la economía en general”. También incluye apartados específicos que hacen referencia al concepto de subproducto y biorresiduo (artículo 4.2), pero no establece cuál es la mejor solución para los subproductos, aunque sí indica que las autoridades ambientales promoverán medidas que se incluirán en los planes y programas de gestión de residuos en lo que respecta a los biorresiduos (artículo 24).



**Figura 1.** Jerarquía de residuos. Ley 22/2011[1].

En el caso concreto de los residuos agrícolas y de industrias agroalimentarias no existe una clara conciencia ambiental para su manejo, además de que falta capacidad tecnológica y recursos económicos para darles un destino final, así como una legislación específica para promover la gestión de este tipo de residuos, que asegure un buen manejo desde su generación hasta su disposición final[3].

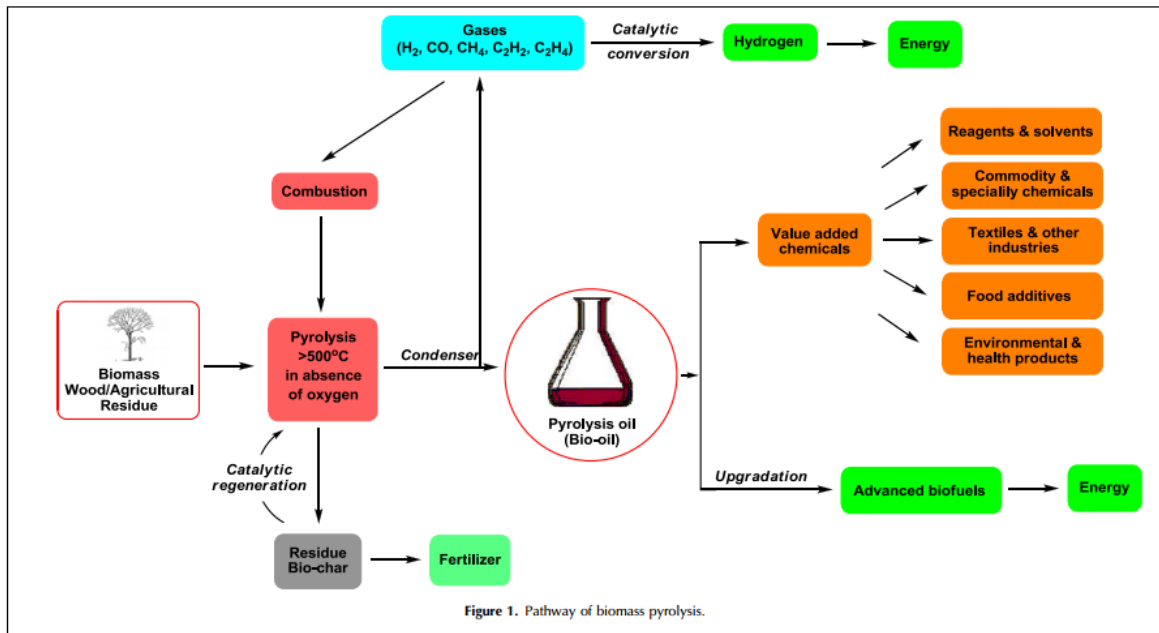
En la Región de Murcia, las fuentes de energía son muy escasas, como en el resto de España, y la mayor parte de la energía proviene del petróleo. En la Región de Murcia existen centrales hidroeléctricas y termoeléctricas que generan la mayoría de la electricidad que se produce en la comunidad. Pese a las favorables condiciones climáticas, en nuestro territorio las centrales solares y eólicas son insuficientes[4].

La energía renovable debe ser considerada para mantener el desarrollo sostenible con seguridad ya que el consumo de energía está aumentando con el incremento de la población y la evolución económica. Los combustibles fósiles estarán cada vez más limitados en un futuro y se debe proveer alternativas independientes. Entre las tecnologías relacionadas con la conversión de energía limpia, la explotación energética de la biomasa es un desafío interesante ya que la biomasa está disponible en grandes cantidades, es renovable y limpia (emisión nula de CO<sub>2</sub> neto, bajo contenido de azufre, nitrógeno y metal) y minimiza los problemas de eliminación asociados con la generación de subproductos agrícolas. Por otra parte, **la explotación de la biomasa permite la posibilidad de generar productos de valor agregado como productos químicos o carbones activados, lo que significa una solución económica y tecnológica atractiva [5].**

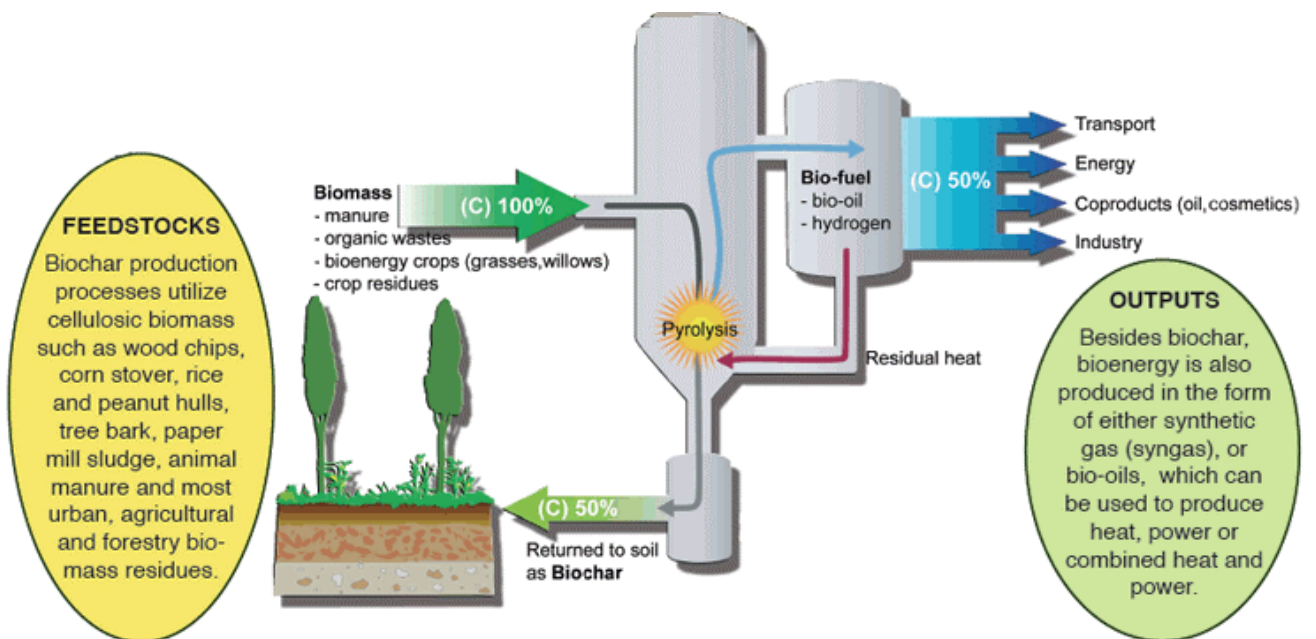
El mercado internacional de los biocombustibles se encuentra todavía en una fase temprana y muy dinámica. Las condiciones futuras para un mercado internacional de biocombustibles en Europa se decidirán en gran parte por las políticas de la Unión Europea (UE) sobre energías renovables y su interacción con las políticas energéticas nacionales. Hasta ahora, la comisión ha indicado que la biomasa desempeñará un papel importante en el futuro. En este contexto, el comercio de biocombustibles parece ser un escenario plausible para Europa. Es probable que los flujos comerciales aparentemente extraños aparezcan y desaparezcan a medida que evolucione este nuevo mercado de combustibles [6].

## 1.1. La pirólisis

El proceso de pirólisis de la materia orgánica es muy complejo y consiste en reacciones simultáneas y sucesivas cuando la materia orgánica se calienta en una atmósfera no reactiva. En este proceso; la descomposición térmica de los componentes orgánicos en la biomasa comienza a 350°C-550 °C y va hasta 700 °C-800 °C en ausencia de oxígeno [7]. Las cadenas largas de compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno en la biomasa se dividen en moléculas más pequeñas en forma de gases (biogás o py-gas), vapores condensables (bioaceites) y carbón sólido (biocarbones). El biocarbón ha demostrado ser una enmienda útil para el suelo y se ha demostrado que el bioaceite es un sustituto competitivo de los combustibles pesados y ligeros; además, puede contener compuestos químicos de aplicación industrial [8]. El gas no condensable de la pirólisis contiene componentes combustibles, tales como CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>. Además, puede utilizarse para suministrar calor a los equipos de pirólisis para lograr la autosuficiencia energética [9]. La **Figura 2** y la **Figura 3** representan un proceso simplificado de la pirólisis y los diversos productos generados por la misma partiendo inicialmente de biomasa residual.



**Figura 2.** Simplificación de las rutas de la pirólisis de biomasa [10].

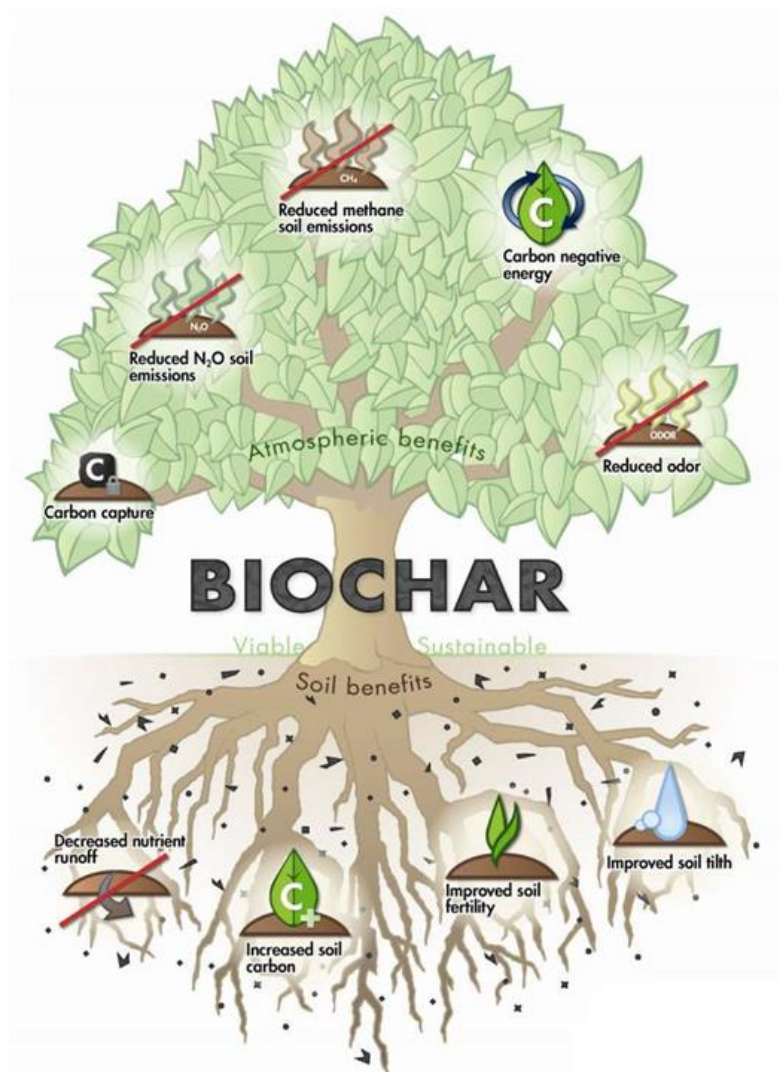


La producción de biocarbón es una tecnología emergente con el potencial de mejorar la seguridad alimentaria de los países y potencialmente secuestrar el carbono (C) para mitigar el cambio climático [12, 13]. Muchos estudios y revisiones destacaron los beneficios potenciales de la aplicación de biocarbón como enmiendas del suelo que abarcan temas como el manejo de residuos, la producción de bioenergía, el aumento de la fertilidad del suelo a través de la alteración del pH del suelo, la retención de nutrientes mediante adsorción de cationes, la reducción de las emisiones de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), metano (CH<sub>4</sub>), y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), adsorción de contaminantes

orgánicos, y mejoras en la productividad [14, 15]. Como una prometedora enmienda al suelo, el biocarbón también atrae cada vez más la atención de los responsables políticos de países desarrollados como Estados Unidos, Japón, Europa y algunos países en desarrollo [14]. El biocarbón sostenible es una de las pocas tecnologías que es relativamente barata, ampliamente aplicable y rápidamente escalable [11].

Las investigaciones están confirmando los beneficios que incluyen [11]:

- Lixiviación reducida de nitrógeno en las aguas subterráneas.
- Posibles emisiones reducidas de óxido nitroso.
- Aumento de la capacidad de intercambio catiónico que resulta en una mejor fertilidad del suelo.
- Moderación de la acidez del suelo.
- Mayor retención de agua.
- Aumento del número de microbios beneficiosos del suelo.



**Figura 4.** Beneficios de los biocarbones como enmienda del suelo [11].

Los bioaceites pueden resultar más atractivos que la biomasa sin tratar para su valorización energética debido a su potencial para ser utilizados como combustibles en motores de combustión interna, hornos, calderas y turbinas como sustitutos de *fuel oil* o *diesel*, ya sea solos o homogeneizados con otros combustibles líquidos [16]. Varios compuestos orgánicos con valor comercial agregado (**Tabla 1**) pueden potencialmente ser extraídos del bioaceite para saborizantes de alimentos y/o productos farmacéuticos [9].

**Tabla 1.** Usos potenciales de los productos del bioaceite y aplicaciones comerciales [9].

Productos	Ácido acético	Azúcares	Hidrógeno	Levoglucosan	Agentes saborizantes /aromatizantes, guayacol
Aplicaciones	Productos farmacéuticos	Resinas Adhesivos	Pesticidas	Conservantes	Espumas resistentes al fuego

Los beneficios adicionales del bioaceite sobre la biomasa es que es más fácil de almacenar y transportar. En los sistemas de generación de energía, como las turbinas y los motores, la combustión del bioaceite da mayores eficiencias en comparación con aquellos procesos en los que se realiza la combustión directa de la biomasa sólida [16].

El bioaceite contiene 45-50% de oxígeno, que es la principal diferencia entre el petróleo y los hidrocarburos combustibles. Entre las muchas especies encontradas dentro del bioaceite, las más importantes son hidroxialdehídos, hidroxicetonas, azúcares y deshidroazúcares, ácidos carboxílicos y fenólicos. Con agua, el bioaceite forma microemulsiones con una fase acuosa continua y una fase discontinua hecha en gran parte de lignina pirolítica. El valor de calentamiento inferior (poder calorífico inferior o PCI) del bioaceite es típicamente de 17 a 30 MJ/kg, o aproximadamente 50-75% de los aceites de hidrocarburos, debido al contenido de oxígeno y agua y a la mayor densidad (1,2 kg/dm<sup>3</sup>) en comparación con el aceite de hidrocarburo (0,94 kg/dm<sup>3</sup>). La **Tabla 2** muestra las propiedades físicas y químicas entre un bioaceite típico y un combustible fósil pesado. La mayor parte de los desafíos de refinado para el bioaceite de la pirólisis son el resultado del alto contenido de agua y oxígeno (que conduce a relaciones grandes de hidrógeno/carbono) y el pH bajo, que puede dar lugar a la corrosión [17, 18].



**Tabla 2.** Valores típicos de las propiedades físicas y químicas de un bioaceite de pirólisis y de un combustible fósil pesado [17, 18].

Análisis	Bioaceite de pirólisis	Combustible fósil pesado
Agua p%	20-30	0,1
Sólidos p%	<0,5	0,2-1,0
Cenizas p%	<0,1	0,03
Carbón p%	35-50	85,6
Hidrógeno p%	8,5	10,3
Nitrógeno p%	<0,4	0,6
Oxígeno p%	44-50	0,6
Azufre p%	<0,05	2,5
Densidad a 15°C (kg/dm <sup>3</sup> )	1,1-1,3	0,95
Punto de inflamación, °C	40-110	100
Poder calorífico inferior, MJ/kg	15-30	40,7
pH	1,8-9	N/A

El rendimiento y poder calorífico preciso de los productos de pirólisis depende de [19, 20]:

- **Composición de la biomasa.** La humedad relativa de la materia prima debe ser menor de al menos 50% para obtener un rendimiento óptimo y que no se pierda energía en el proceso debido a la utilización de la misma para vaporizar el agua.
- **La temperatura de pirólisis.** Mantener una alta temperatura de pirólisis requerirá un aporte energético significativo que puede afectar la rentabilidad del proceso. A pesar de ser un tema popular de investigación, no hay consenso sobre el calor de la pirólisis para la biomasa. Las cifras publicadas van desde significativamente endotérmica (750 J/g) hasta exotérmica significativa (-1700 J/g) [21, 22]. Esta amplia gama se debe a la mezcla de reacciones endotérmicas y exotérmicas que se producen durante la pirólisis.
- **Tiempo de residencia de la pirólisis.**
- **Presión.** Un aumento de la presión de funcionamiento reduce los requisitos de calor del proceso de pirólisis y el calor de las reacciones podría cambiar de endotérmico a exotérmico, reduciéndose el consumo energético en el proceso [19].
- **Rampa de calentamiento.** La velocidad de calentamiento puede modificar el tipo de reacciones, además de afectar al consumo energético del proceso.
- **Tipo de reactor.** Dependiendo de este se generan distintas transferencias de calor.

La investigación de la influencia de las condiciones operativas sobre los resultados de la conversión térmica de materias primas de biomasa en procesos de pirólisis es un elemento

importante para mejorar el diseño y la optimización de nuevos procesos de biomasa a energía, aun así no existe consenso sobre las mejores opciones ya que depende de lo que se quiera valorizar y en gran medida, como factor principal de la materia prima ya que las reacciones químicas bajo la pirólisis son diferentes dependiendo de la composición.

La pirólisis tiene una serie de ventajas [23]:

- Se genera una fracción líquida fácil de manejar, transportar y almacenar.
- Se reducen las emisiones a la atmósfera al ser un proceso cerrado.
- Admite como combustible (alimentación) material residual de otros procesos.
- No genera gases contaminantes como óxidos de nitrógeno y azufre, los que se producen en la combustión.
- Todos los productos o subproductos generados pueden ser reutilizados (transforma muchos procesos lineales en cíclicos).
- El proceso es autosuficiente con respecto a la energía.

Sin embargo como contrapartida genera diversas desventajas [23]:

- Requiere una alta inversión para la instalación.
- La alimentación requiere pretratamiento para que se introduzca material homogéneo y con humedad adecuada que no afecte al rendimiento energético del proceso.
- Los hidrocarburos líquidos deben ser sometidos a un proceso de refinado.
- Menor rendimiento de los combustibles derivados de la biomasa respecto de los combustibles fósiles.

La producción de residuos se encuentra en continuo aumento y la actividad económica vinculada a los mismos alcanza cada vez mayor importancia. La eliminación o atenuación de los problemas medioambientales y la obtención de rentabilidad en el proceso de gestión de los mismos es un paso muy favorable. Por lo tanto, la pirólisis podría ser una alternativa de valorización energética obteniendo diferentes fracciones que son también valorizables, no sólo desde el punto de vista energético.

## **1.2. El sector agrario en la Región de Murcia**

En los últimos ejercicios, el sector agrario en la Región de Murcia (conformado tanto por explotaciones agrícolas y ganaderas, como industria alimentaria y marítimo-pesquera) está ofreciendo un balance de crecimiento positivo, convirtiéndose la agricultura y la industria alimentaria en bastiones de la economía regional y aportando un aumento de riqueza debido al excelente comportamiento de las exportaciones, principalmente de productos hortofrutícolas. En conjunto, esta agrupación (agrícola + agroalimentaria) alcanza casi el 11% del PIB regional [24].

## 1.2.1. Producción agrícola

El peso de la agricultura en la Región de Murcia, predomina sobre el total de España (5,39% de esta región, frente al 2,70% en el total nacional) [24]. El cultivo de hortalizas en la Región de Murcia ocupa una superficie de 50.274 ha y el de cultivos leñosos 188.787 ha, según datos del Centro Regional de Estadística de la Región de Murcia del año 2015 [25]. Los cultivos de brócoli, melón, sandía, lechuga, tomate, pimiento y alcachofa son los de mayor producción en cuanto a hortalizas, mientras que el limonero, melocotonero, naranjo y viñedos son los de mayor producción en cuanto a cultivos leñosos. Estos cultivos se llevan a cabo en sistemas agrarios intensivos, que presentan la ventaja de grandes producciones.

Merece especial atención el limón; cultivado en Murcia desde el siglo XV, las condiciones generadas por el clima mediterráneo hacen a esta región idónea para su producción, especialmente a lo largo de toda la Vega del Río Segura. En la actualidad, España es el principal país productor de limones de la cuenca mediterránea, con una producción de 961.000 toneladas, superando a Italia y Turquía. También es el principal país exportador del mundo. Las variedades autóctonas de la Región de Murcia son: Fino y Verna, y representan más del 95% del total de la superficie de cultivo en España [26].

**Tabla 3.** Estimación de la evolución de la superficie y producción de los principales tipos de cultivo en la Región de Murcia [25] .

<b>Estimación 2015</b>		
<b>Tipo de cultivo</b>	<b>Hectáreas</b>	<b>Producción por cultivos (Tm/año)</b>
<b>Hortalizas</b>	50.274	1.538.335
<b>Alcachofa</b>	6.893	90.029
<b>Brócoli</b>	11.049	202.727
<b>Lechuga</b>	15.050	378.618
<b>Melón</b>	5.521	189.013
<b>Pimiento</b>	1.141	124.176
<b>Sandía</b>	2.407	172.010
<b>Tomate</b>	2.397	190.484
<b>Cultivos leñosos</b>	188.787	1.549.003
<b>Cítricos</b>	38.245	701.573
<b>Albaricoquero</b>	8.342	96.029
<b>Almendra</b>	72.143	20.321
<b>Limonero</b>	21.662	416.051
<b>Mandarino</b>	6.542	113.804
<b>Melocotonero</b>	14.363	392.548
<b>Naranjo</b>	9.248	136.206
<b>Olivar</b>	19.768	69.299
<b>Peral</b>	1.235	23.676
<b>Vid</b>	30.487	211.317

### **1.2.1.1. Tipo de residuos en la producción agrícola: podas y restos vegetales del cultivo**

Muchas empresas, además de los agricultores, durante la etapa de producción de la materia prima, debido a los cultivos intensivos que utilizan se encuentran con el inconveniente de una gran cantidad de biorresiduos (masa vegetal producida en los cultivos). Estos biorresiduos agrícolas abarcan principalmente las partes de los cultivos que no son consumibles o comercializables y consisten en restos lignocelulósicos. En la Región de Murcia el cultivo de leñosos incluye los frutales cítricos y no cítricos, el viñedo y el olivar principalmente, por lo que los principales biorresiduos leñosos –restos de poda- incluyen las ramas de olivar y los sarmientos de viñedos, pero sobre todo las ramas generadas por los frutales de hueso y los cítricos. En cuanto a los cultivos hortícolas destaca el especial volumen de los restos de cultivos en especies como tomate y pimiento. Los restos de cultivos que se quedan en el campo se gestionan mayoritariamente en el marco de la explotación agraria como alimento para ganado de pastoreo, como materia orgánica y nutrientes para el suelo mediante labores de labranza, o por medio de la incineración controlada [3]. Los restos de podas, en el caso de cultivos leñosos, se gestionan también mediante incineración o bien aplicándolos al suelo previa trituración. No existe una normativa específica para este tipo de biorresiduos por lo que para ellos se aplica la ley de residuos vigente (Ley 22/2011) denominándose "Residuos de tejidos vegetales" (Código LER N° 02 01 03), pero debido a que se utilizan en el sector agrario han de denominarse subproductos. Además, éstos pueden ser valorizados, con una simple etapa de secado y triturado, para la producción de energía, y por tanto denominarse biomasa. La pirólisis es el último paso en la valorización energética de estos productos ya que normalmente predomina la incineración, el compostaje y combustión en caldera.

### **1.2.2. Industria agroalimentaria**

En España, la industria de alimentación y bebidas es la primera rama industrial, según la última Encuesta Industrial de Empresas del INE, a 31 de diciembre de 2014, representando el 20,5% de las ventas netas de producto, el 18,3% de las personas ocupadas, el 17,8% de las inversiones netas en activos materiales y el 15,5% del valor añadido. Y en número de empresas, supone el 14,3% del total de empresas del sector industrial español. En base a los datos de ventas netas, la industria española de la alimentación y bebidas se ha posicionado como el cuarto de Europa y el octavo a nivel mundial. En los últimos años, el volumen que factura el sector supera los 90 mil millones de euros, lo que supone el 20,5% del total de las ventas netas de la industria nacional. Asimismo, aporta el 16,8% del Valor Añadido Bruto de la industria [27].

El peso de la Industria Agroalimentaria de Murcia respecto a España es ligeramente inferior a su peso en la producción agraria. El sector de la industria agroalimentaria, que en esta región supone un 5,55% del PIB regional, con especial relevancia de la conserva (que representa el 39% de los ingresos de la Industria agroalimentaria de Murcia y el 24,6% del conjunto de la industria conservera nacional) de frutas, hortalizas y cárnica [24].

## 1.2.3. Industria conservera

Por sus excelentes materias primas y su alto grado tecnológico y de especialización, la producción de conservas y zumos han posicionado a la Región de Murcia en los primeros puestos en lo que se refiere a exportaciones, comercializando sus productos principalmente en Europa y EE.UU. El sector conservero murciano presenta una amplia gama de elaborados alimenticios, que trasciende ampliamente el concepto tradicional de “conserva vegetal”. Adquieren especial protagonismo las empresas que se dedican a procesado de vegetales (hortalizas, frutas o ambas), en las que se incluyen las actividades correspondientes a la “Fabricación de conservas de frutas y hortalizas” y a la “Fabricación de Zumos y néctares” (de frutas y hortalizas); las mermeladas y compotas y otros cremogenados; encurtidos y aceitunas, así como salsas. Es muy frecuente que las empresas compaginen la producción de conservas de frutas con la de hortalizas, no así zumos y conservas, ni el resto de productos [28].

### 1.2.3.1. Tipos de residuos vegetales y partes de frutos generados en la industria conservera

De forma genérica el proceso de elaboración de conservas de frutas y hortalizas se puede describir de la siguiente manera [29].

a) Las materias primas (generalmente son productos estacionales que hay que elaborar durante el periodo de recolección) recibidas en la fábrica pueden ser conservadas durante un periodo de tiempo limitado en cámaras de refrigeración o almacenadas a temperatura ambiente hasta su introducción en el proceso de fabricación.

b) Los productos vegetales deben ser sometidos a una serie de operaciones de preparación, encaminadas a darles la forma deseada (mediante corte o troceado), eliminar la piel que los recubre (pelado), inactivar las enzimas y eliminar el aire que forma parte de su estructura (escaldado y enfriado), etc. El orden en que se realizan estas operaciones es variable dependiendo de la materia vegetal elaborada y del tipo de tecnología empleada.

c) El tratamiento de conservación aplicado, en el caso de las conservas, consiste en el cierre hermético de los envases que contienen el producto y en la aplicación de calor.

Teniendo en cuenta lo anterior, según el tipo de materia prima utilizada y el producto que se desee obtener se desarrollan una serie de etapas, en las que se generan biorresiduos, que a su vez difieren del uso de las tecnologías de procesado de alimentos que actualmente se encuentran en el mercado. La generación de biorresiduos en el subsector de transformados vegetales es importante sobre todo en cuanto a su volumen o cantidad, ya que se incluyen en esta clasificación los restos de la materia prima que son desechados en el proceso de elaboración de transformados vegetales bien por destríos iniciales, bien por descartes en la adecuación del producto o materias primas agotadas, además de productos que no tienen la calidad comercial. En resumen, el porcentaje de estos puede ser elevado. En la Región de Murcia se registró en la **campana 2011-2012 que la cantidad media de residuos y subproductos totales era 534.082 (Tm/año). Las principales materias primas**

vegetales procesadas y que contribuyen en mayor medida a la generación de subproductos son limón, naranja, mandarina, pimiento, tomate, alcachofa y melocotón [30]. En la Tabla 4 se presentan datos de cantidad de subproductos generados según el material de partida en la industria de transformados vegetales.

**Tabla 4.** Cantidad de subproductos generados según el material de partida en la industria de transformados vegetales [30].

<b>Materia prima</b>	<b>Cantidad procesada (Tm/año)</b>	<b>Periodo de producción</b>	<b>Características subproductos</b>	<b>Porcentaje (%)</b>	<b>Cantidad de residuos generados (Tm/año)</b>	<b>Destino/utilidad hasta la fecha</b>
<b>Melocotón</b>	74.411	4 meses	-Huesos -Restos vegetales	-7,5 -10	-5.580 -7.441	-Valor energético -Alimentación animal
<b>Limón</b>	63.000	9 meses	Cortezas	60	37.800	Alimentación animal
<b>Naranja</b>	68.949	9 meses	Cortezas	50	34.474	Alimentación animal
<b>Mandarina</b>	92207	9 meses	Cortezas	40	36.883	Alimentación
<b>Pimiento</b>	86.943	Variable: ~10 meses	Restos (Rabos, pieles y semillas)	30	26.219	Alimentación animal
<b>Alcachofa</b>	61.438	Variable: ~8 meses	Brácteas	50	30.478	Alimentación animal
<b>Albaricoque</b>	20.000	3 meses	-Huesos -Restos vegetales	-7 -8	-1.400 -1.600	Alimentación animal
<b>Pera</b>	71.33	4 meses	Corazones y pieles	25	1.783	Alimentación animal
<b>Lechuga</b>	13.100	12 meses	Hojas	42	5.460	Alimentación animal
<b>Cebolla</b>	10.093	Variable: 6-12 meses	Restos	20	2.115	Alimentación animal
<b>Brócoli</b>	24.000	6 meses	Restos	29,5	7.100	Alimentación animal

La Región de Murcia es una de las mayores exportadoras de limón del mundo, además de incluir empresas de transformados en fresco también engloba empresas de zumos y concentrados de

cítricos. Esta última actividad genera una gran cantidad de subproductos de limón en empresas de medio y gran tamaño repartidos por la geografía murciana, que son potencialmente valorizables. Según los datos obtenidos en la región de Murcia existen grandes puntos de producción de limón. Estos puntos corresponden a algunas de las empresas más importantes del sector en la región y son las que aglutinan la gran mayoría de restos de limón [31]. En la **Tabla 5** se recoge la cantidad mínima, máxima y media que generan estas empresas anualmente:

**Tabla 5.** Cantidad de restos de limón generados en los principales puntos de la Región de Murcia [31].

Número de focos	Cantidad mínima (Tm)	Cantidad máxima (Tm)	Cantidad media (Tm)
6	53.106	83.294	68.515

El principal destino de los restos vegetales generados por la industria de los transformados tanto vegetales como hortícolas es la alimentación animal aprovechando su gran valor nutritivo. En la mayoría de los casos se hace un uso casi directo, es decir, los desechos de las empresas son recogidos por ganaderos, normalmente de la zona, y estos los vierten directamente sobre el campo para que sea consumido por el ganado. En algunas ocasiones, excepcionales, la empresa recibe algún tipo de incentivo económico por parte del ganadero a la hora de retirar dichos restos orgánicos. La aplicación directa de los restos orgánicos sobre el suelo para la alimentación animal es un proceso de un rendimiento, cuanto menos, no óptimo, ya que deja al aire los residuos procedentes de las fábricas y la posibilidad de oxidación y putrefacción de los restos es alta, lo que produce, aparte de olores muy desagradables, problemas digestivos en los animales. No solo existe este tipo de gestión de los subproductos, algunas empresas lo que hacen con estos restos es secarlos para de esta forma impedir su putrefacción e incluso hay una minoría de empresas que tras el proceso de secado aplican la técnica de peletizado para poder reducir el tamaño de los restos y poder ensilarlos fácilmente. Por último, las partes de frutos retiradas de la materia prima, como los huesos de frutas, son empleados en muchos casos como biomasa para las calderas de las industrias o bien comercializados a gestores para su uso en estufas [31].

## 1.2.4. Producción de frutos secos en la Región de Murcia

EEUU lidera la producción mundial de la almendra, dominado por California, que supone aproximadamente el 80 % del total mundial. España se encuentra en la segunda posición con una producción de 195.704 toneladas en 2014 [32] (**Figura 5**).

La almendra es el fruto seco predominante en la Región de Murcia, 2º posición en el ranking de producción nacional detrás de Andalucía con 72.143 ha de secano y de regadío. Sin embargo, aunque tiene una gran área, la producción de almendra en cáscara es de 20.321 Tm/año en la Región, de lo que se deduce que hay muchas plantaciones cuya producción es nula y cuyo futuro es el arranque o el abandono. La mayoría de la producción española se comercializa a través de

agrupaciones de productores que, a su vez, forman dos agrupaciones a nivel nacional: Cooperativas Agroalimentarias y AEOFRUSE (Asociación Española de OPAs de Frutos Secos y Algarrobas). Es uno de los primeros cultivos que comienzan a producirse en ecológico en la Región de Murcia, y su expansión ha ido en aumento, representando aproximadamente el 40% de la superficie ecológica de nuestra región. En la región hay en torno a un millar de agricultores que cultivan almendras ecológicas y 35 operadores que manipulan y/o comercializan almendras. Entre estos operadores se encuentra COATO con una importante labor de reconversión de sus explotaciones de almendro de cultivo convencional a agricultura ecológica y que suponen en torno a 2/3 del total de superficie de este cultivo, lo que la sitúa como la más importante empresa española y europea en extensión de cultivo de almendro ecológico. Poseen una amplia gama de productos derivados de la almendra: en piel, repelada, y todo tipo de transformados de almendra (filetes, palitos, granillo, harina, aceite de almendra, etc.). Sin olvidar el proceso de envasado y tostado o frito en aceite de oliva de cualquier variedad de almendra [33].

### Producción de Almendras con cáscara

2014

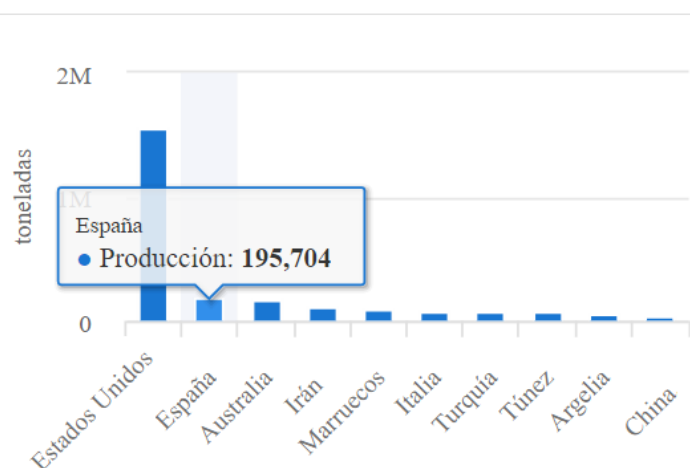


Figura 5. Producción mundial de almendra en cáscara [32].

#### 1.2.4.1. Tipos de residuos de la industria transformadora de frutos secos

Cáscaras y pieles en su mayoría, que se utilizan para su combustión en calderas industriales, directa o tras una conversión previa en pellets o briquetas [34]. La deshidratación de estos subproductos también puede dar lugar a harinas que se utilizan como excipientes en alimentación animal [35].

### 1.3. El sector forestal en la Región de Murcia

La actividad forestal da lugar a numerosos servicios y bienes con fines comerciales, principalmente madera, leña, esparto, frutos, hongos y gravas y otros sin valor de mercado (paisaje, el suelo, el



oxígeno y el agua). España se sitúa en segundo lugar de la Unión Europea en superficie forestal, con 27,7 millones de hectáreas, solo precedida por Suecia. La producción de madera en los últimos veinte años se ha mantenido en torno a 14 millones m<sup>3</sup>, con un valor comercial en crecimiento [36].

La Región de Murcia cuenta con 308.000 hectáreas arboladas, lo que supone un 27% de la superficie regional. De esta extensión, algo más de la mitad, 168.000 hectáreas, son de propiedad pública, y el resto privada. La mayor extensión forestal en la Región de Murcia está localizada en las comarcas del Noroeste, río Mula, norte de Lorca, Sierra Espuña, Cieza y Ricote, con una superficie de 225.900 ha. Son zonas eminentemente montañosas, con gran número de sierras e importantes superficies forestales. La formación dominante son los pinares de pino carrasco (*Pinus halepensis* Mill.), cuyas masas ocupan una extensión de 102.409 ha. El resto de formaciones, en función de la superficie ocupada en la zona de estudio, son mezcla de *P. halepensis* y *Pinus nigra* Arnold; matorral con arbolado ralo o disperso; encinares y encinares con pinar; sabinas y enebrales con pinar; pinares de *P. nigra*; y, pinares de *Pinus pinaster* Ainton y *P. nigra* con *P. halepensis* (Tabla 6) [37].

**Tabla 6.** Superficie de formaciones arboladas en la Región de Murcia.

<b>Formaciones forestales arboladas</b>	<b>Superficie ocupada (Ha)</b>
<b>Pinar de pino carrasco (<i>Pinus halepensis</i> Mill)</b>	248.327
<b>Mezcla de coníferas y frondosas autóctonas</b>	16.539
<b>Mezclas de coníferas autóctonas</b>	12.885
<b>Sabinas de <i>Juniperus phoenicea</i> L.</b>	9.847
<b>Pinar de pino salgareño (<i>Pinus nigra</i> Arnold)</b>	7.962
<b>Encinares (<i>Quercus ilex</i> L.)</b>	6.639
<b>Pinares de <i>Pinus pinaster</i> Ainton</b>	5.830
<b>Total forestal arbolado Región de Murcia</b>	308.028

La producción final de estos montes en términos de VAB es insignificante (0,1%) en comparación con la producción agrícola y ganadera, si bien su crecimiento relativo es muy superior al de los otros subsectores. Esta limitada capacidad productiva no está necesariamente relacionada con una baja demanda de productos forestales. La Región de Murcia importa productos forestales por un valor diecisiete veces superior al de sus exportaciones, lo que parece sugerir que la producción forestal regional es inadecuada o cuando menos insuficiente en relación con sus necesidades. Esta demanda interna podría potencialmente servir de impulso para el sector forestal murciano [38].

### 1.3.1. Biomasa forestal residual

La biomasa forestal residual es la fracción biodegradable de los productos y residuos generados en los montes que son procesados con fines energéticos. Está formada por los materiales vegetales procedentes de operaciones silvícolas como podas, clareos, cortas fitosanitarias y desbroces, residuos de aprovechamientos madereros o leñas. La biomasa forestal residual es un producto poco valorizado que complementa los actuales aprovechamientos de la madera, por lo que su aprovechamiento con fines energéticos puede dar salida a este producto, cambiando su consideración de residuo de la actividad forestal por la de recurso con posibilidades de aprovechamiento. De entre las formaciones arboladas en la Región de Murcia, las masas de pino carrasco hacen de los montes de dichas comarcas un claro ejemplo de posibilidad de aprovechamiento sostenible para el mercado de la biomasa, actualmente en auge [37].

Desde el punto de vista medioambiental, la producción forestal de biomasa con fines energéticos genera un conjunto nutrido de beneficios ecológicos. Por un lado, la reducción de la carga de combustible frente al riesgo de incendios forestales al retirarse los restos de las operaciones silvícolas, eliminando así la continuidad, tanto vertical como horizontal. Por otro, la mejora de las condiciones fitosanitarias y la prevención de plagas en las masas forestales al retirar del monte restos de madera muerta [37].

Cabe destacar también como beneficio la disminución de la tasa de erosión potencial superficial al favorecer, con dichos tratamientos, el estado vegetativo de la masa, induciendo un nivel mayor de madurez forestal de las masas tratadas, es decir, mayor cobertura vegetal. Otra de las ventajas medioambientales es el aumento de la tasa de fijación de CO<sub>2</sub> en las masas arboladas tratadas, ya que en la mayoría de las masas que demandan los tratamientos suelen presentar estancamiento generalizado de los crecimientos unido a la edad joven dominante. Dichos tratamientos inducen incrementos de crecimiento corriente, generando mejoras de la productividad primaria [37].

## 2. Relevancia del TFM

**Este trabajo fin de máster aporta conocimientos inéditos sobre la variación de la presión como factor operacional afecta a la distribución energética de los productos de pirólisis, al consumo eléctrico del proceso, a la caracterización primaria del bioaceite y en la producción de biocarbones como secuestro de carbono. No existen investigaciones previas al respecto.**

**A su vez este trabajo proporciona datos relativos al potencial energético de diferentes subproductos generados en gran cantidad en la Región de Murcia para poder ser valorizados mediante pirólisis. Además se evalúa su capacidad como enmendante en el suelo para contribuir al secuestro de carbono mediante la aportación de carbono orgánico altamente estabilizado.**

### 3. Objetivos del proyecto

Los objetivos del proyecto son:

- **Evaluar la valorización de residuos agroindustriales y forestales mediante pirólisis desde el punto de vista energético y como una alternativa de la gestión de residuos de origen vegetal**, generados en grandes cantidades en la Región de Murcia, operando en el proceso de pirólisis a diferentes temperaturas y presiones.
- **Valorización de las diferentes fracciones de pirólisis (biocarbón y bioaceite):**
  - Caracterización primaria del bioaceite** obtenido en el proceso pirolítico como alternativa a los combustibles fósiles.
  - Caracterización del biocarbón** como enmienda al suelo para secuestro de carbono.

### 4. Materiales y métodos

#### 4.1. Selección de residuos

Se realizó una selección de residuos potenciales para su valorización mediante pirólisis (ya sea energética o para obtención de subproductos valorizables). Los procedimientos a seguir fueron:

- 1) Se analizaron los diferentes sectores de importancia en la Región de Murcia mediante estudios técnicos, económicos y productivos en el MAGRAMA y otras fuentes regionales: CARM, SEFCARM, Plan de Promoción exterior de la Región de Murcia, Centro Regional de Estadística de la Región de Murcia...
- 2) Se identificaron los residuos mayoritarios en los procesos productivos de los diferentes sectores.
- 3) Se advirtieron los tipos de valorización predominantes en los diferentes residuos mayoritarios según sector estudiado. No existen fuentes fiables al respecto, ya que tanto el sector agrario y aún menos el sector forestal se le destinan pocos recursos económicos; y como consecuencia, impera escasa inversión en I+D y la utilización de sistemas simples de eliminación de residuos (compostaje, incineración, alimentación animal). Sin embargo, se propusieron diferentes residuos que, aunque tengan una valorización inicial ya establecida podrían ser más rentables mediante pirólisis, ya que normalmente las empresas tienen que pagar a un gestor para eliminar los residuos o en el caso de alimentación animal, a veces muchos de estos residuos se ofrecen gratis a los ganaderos de la zona o empresas dedicadas a la elaboración de piensos obteniendo un beneficio muy reducido. La incineración y el compostaje pueden conllevar problemas ambientales sin los adecuados tratamientos (generación de gases de efecto invernadero en el caso de la incineración; lixiviación y concentración de sustancias inadecuadas o microorganismos, salinización o acidificación del suelo en el caso del compostaje sin las adecuadas medidas de impermeabilización).

- 4) El rendimiento energético en la pirólisis se ve afectado con humedades altas, por lo que los residuos que se eligieron no tenían un contenido inicial de agua muy elevado al iniciar el proceso de pirólisis. Si necesitan un proceso de secado muy intenso para vaporizar el agua, el contenido de energía en los productos de la pirólisis puede ser menor que la energía necesitada para eliminar la humedad junto a la proporcionada para darse la reacción de pirólisis, resultando en un balance energético negativo no rentable.
- 5) Finalmente, se procedió a una revisión bibliográfica en la base de datos de “ISI Web of Science” para comprobar la aptitud de los diferentes residuos propuestos según investigaciones experimentales por diversos autores. **Existen pocas fuentes de información científica sobre la pirólisis en residuos agrícolas, agroindustriales, y forestales en cuanto a árboles típicos mediterráneos; lo que representó una mayor dificultad en la selección, pero una oportunidad en la investigación.**
- 6) Estacionalidad de los productos: se descartaron diversos productos con potencial de valorización por pirólisis (como los huesos de albaricoque y melocotón) por quedar fuera de los meses asignados a la presente investigación.

**En resumen, los principales criterios de selección de biorresiduos y subproductos fueron:**

- **Gran volumen generado según el sector de relevancia regional.**
- **Baja humedad relativa inicial para minimizar el aporte energético en el caso de que se requiera un tratamiento de secado previo (los rendimientos son mejores con una humedad relativa inferior al 10%, obteniéndose mayores PCI (poder calorífico inferior) y PCS (poder calorífico superior) en los productos finales de la reacción de pirólisis).**
- **Revisión bibliográfica para constatar la viabilidad del residuo desde el punto de vista energético/obtención de compuestos químicos.**
- **Pirólisis como proceso de valorización energética viable o como tecnología para producir compuestos químicos (bioaceites, biocarbones) aplicables comercialmente tras su comparación subjetiva con otras valorizaciones predominantes.**
- **Estacionalidad de los productos.**

## **4.2. Selección de las materias primas**

Los residuos elegidos finalmente fueron: **Pino carrasco** (*Pinus halepensis* Mill) (**Figura 6**), **cáscaras y albedos del fruto del limón** (*Citrus lemon* Burm F. variedad verna) (**Figura 7**) y **cáscaras de almendras** (*Prunus dulcis* Mill) (**Figura 8**).

Las muestras de pino carrasco y cítricos fueron recogidas en una finca privada en Roche (Cartagena, Murcia). La muestra de pino carrasco se componía de restos de podas (ramas, hojas y piñas) que fueron recogidas mediante muestreo por cuarteo para tener homogeneidad. Las cáscaras

de almendras fueron proporcionadas por COATO S.L.C (Totana, Murcia). Todos estos residuos se llevaron al laboratorio de valorización energética de residuos del área de medio ambiente del CETENMA (Polígono Cabezo de Beaza, Cartagena, Murcia).



**Figura 6.** Restos de pino carrasco cortados.



**Figura 7.** Cáscaras y albedo de limón.



**Figura 8.** Cáscaras de almendra.

### **4.3. Caracterización de las materias primas**

Todos los residuos fueron cortados y secados en estufa durante 42 horas a 105°C, obteniendo contenidos de materia seca superiores al 95%. Los residuos de pino carrasco, cáscaras de almendras y restos de limón fueron introducidos en un molino ultracentrífugo RETSCH modelo ZM 200 (Restsch GmbH, Alemania) (**Figura 9**) para conseguir un tamaño de partícula de 3 mm, y tras ello fueron tratados a través de un tamiz (**Figura 11**) para obtener un tamaño de partícula máximo de 2,8 mm (**Figura 12: A, B y C**). Así se aumenta el área de reacción y se favorece el proceso de pirólisis.



**Figura 9.** Molino ultracentrífugo RETSCH modelo ZM 200.

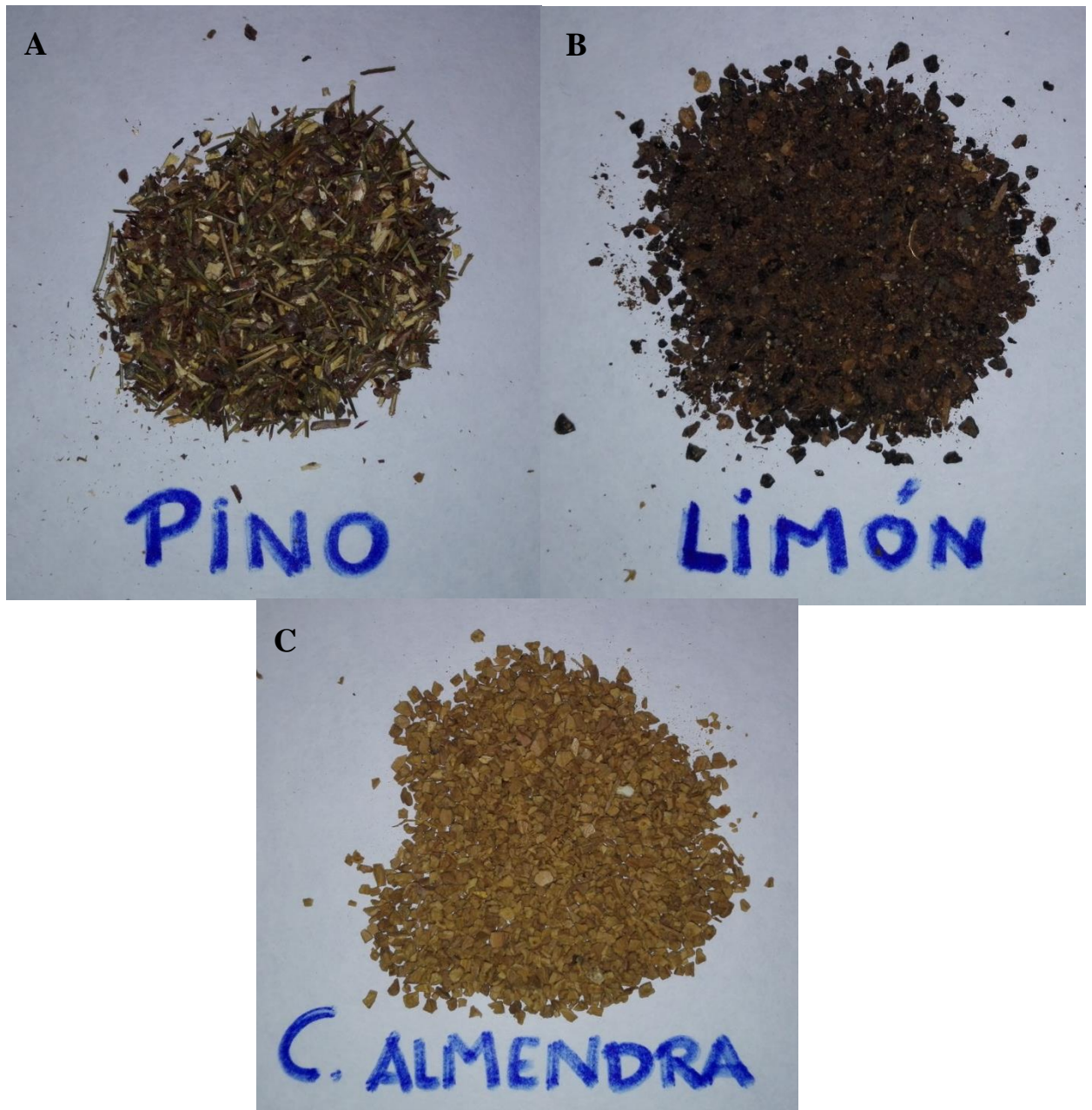


**Figura 10.** Cáscaras y albedos de limón desecados tras estufa.



**Figura 11.** Tamiz empleado para tratar las muestras.





**Figura 12.** Residuos iniciales para pirolizar: pino (A), cáscaras y albedos de limón (B) y cáscaras de almendra (C) tamizados y desecados.

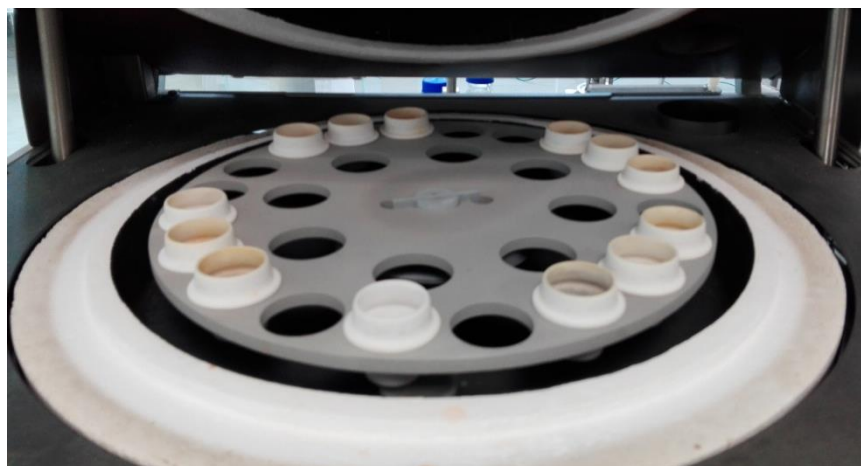
Posteriormente se hizo una caracterización de la biomasa (análisis inmediato) para determinar la humedad, la materia volátil y las cenizas en un analizador termogravimétrico LECO TGA701 (LECO corporation; Saint Joseph, Michigan EEUU) (**Figura 13**) con los parámetros que se presentan en la **Tabla 7**, introducidos en el software del analizador termogravimétrico según el método de referencia ASTM D7582.

**Tabla 7.** Parámetros de los pasos del método para determinar la humedad, la materia volátil y las cenizas introducidos en el software del analizador termogravimétrico LECO TGA701.

Parámetro	Humedad	Materia volátil	Cenizas
Tapas	No	Sí	No
Temperatura de entrada (°C)	25	107	600
Temperatura final (°C)	107	950	750
Ratio de rampa (°C/minutos)	6	50	3
Tiempo de rampa (minutos)	0:13	0:16	0:50
Tiempo de mantenimiento (minutos)	0:15	0:07	0:15
Tiempo total (minutos)	00:28	00:23	1:05
Tiempo máximo (minutos)	00:00	0:00	0:00
Atmósfera	Nitrógeno	Nitrógeno	Aire
Ratio de flujo	Alto	Alto	Bajo
Ventana	3	0	3
Comparador	0,05%	100%	0,05%
Peso final	Constante	Al final del paso	Constante



**Figura 13.** Analizador termogravimétrico LECO TGA701.



**Figura 14.** Interior del analizador termogravimétrico LECO TGA701.

Las ecuaciones para determinar los porcentajes de la humedad, la materia volátil y las cenizas fueron:

- **Humedad:**  $\frac{Masa\ inicial - Masa\ después\ de\ 107^{\circ}C}{Masa\ inicial} \times 100$
- **Volátiles:**  $\frac{Masa\ después\ de\ 107^{\circ}C - Masa\ después\ de\ 950^{\circ}C}{Masa\ inicial} \times 100$
- **Ceniza:**  $\frac{Masa\ después\ de\ 950^{\circ}C - Masa\ después\ de\ 750^{\circ}C}{Masa\ inicial} \times 100$
- **Carbono fijo (materia resultante tras la eliminación de la humedad, volátiles y cenizas):**  $100 - (humedad + volátiles + cenizas)$

Se pasaron las muestras por un molino de mortero RETSCH ZM 200 (Restsch GmbH, Alemania) para conseguir una granulometría final menor de 1 mm.

**A la muestra a pirolizar se le determinó:**

- **PCS (poder calorífico superior):** con calorímetro LECO AC500 (LECO corporation; Saint Joseph, Michigan EEUU) (**Figura 15**).

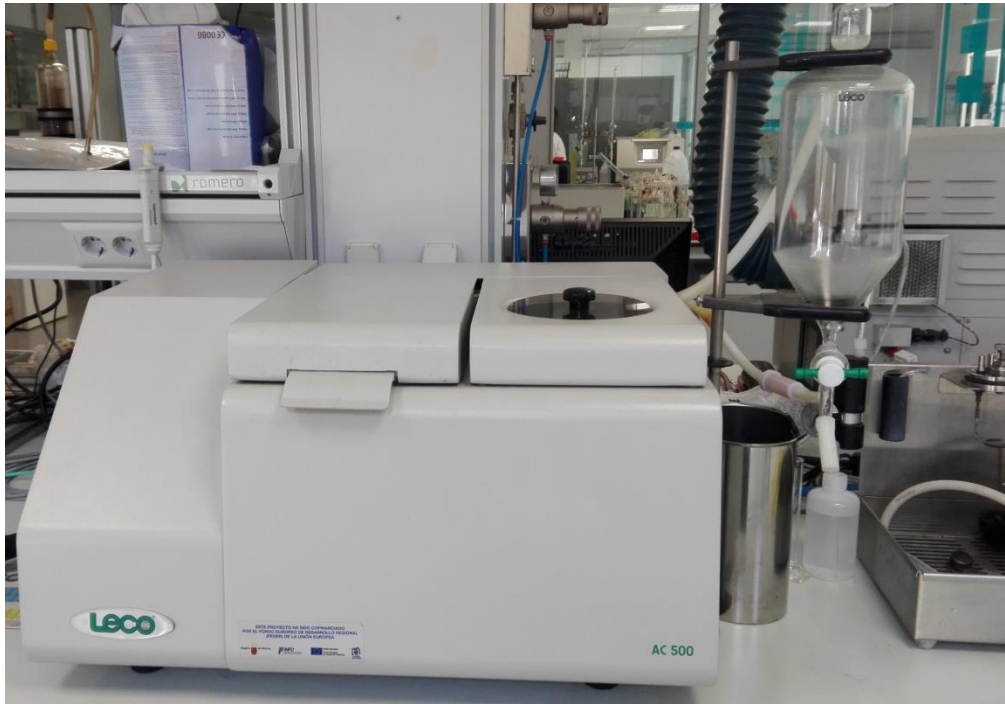


Figura 15. Calorímetro LECO AC500.

- **Análisis elemental para determinar C, H y N** con un analizador elemental LECO CHNS-932 (LECO corporation; Saint Joseph, Michigan EEUU).
- La cantidad de nutrientes se determinó mediante **espectrometría de fluorescencia de rayos X** de dispersión de longitud de onda con un espectrómetro de rayos X S4 PIONEER (Bruker AXS GmbH, Alemania) (**Figura 16**) provisto de un rango de generación de rayos X de 20-60 kV y 5-150 mA, programables en pasos de 1 kV y 1 mA. El análisis cuantitativo se obtiene mediante la medida de las intensidades de las energías emitidas por la muestra. Siendo la intensidad de la emisión (número de fotones) proporcional a la concentración del elemento.



Figura 16. Espectrómetro de rayos X S4 PIONEER.

- Se realizó una **espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con un accesorio ATR** (reflectancia total atenuada) (Smart Orbit) para determinar los grupos funcionales de la materia prima con el equipo THERMO NICOLET 5700 (Thermo Electron Corporation, EEUU) (**Figura 17**) provisto de un elemento de reflexión interna de diamante (IRE) a la temperatura ambiente (25 °C). Los espectros (rango 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) fueron recogidos con el programa OMNIC versión 8.0 utilizando una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  con 32 exploraciones co-agregadas con una velocidad de exploración de 1,2 kHz.



**Figura 17.** Espectrofotómetro THERMO NICOLET 5700.

Los grupos funcionales se identificaron por el rango del espectro según bibliografía consultada (**Tabla 8**).

**Tabla 8.** Asignación de las vibraciones características para picos individuales en espectro FTIR-ATR.

<b>Rango (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Funcionalidad</b>
<b>3200-3500</b>	Vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo unidos a H [39]
<b>2935</b>	Bandas de estiramiento asimétrico de grupos funcionales alifáticos C-H [39]
<b>2885</b>	Bandas de estiramiento simétrico de grupos funcionales alifáticos C-H[39]
<b>1740-1700</b>	Vibraciones de estiramiento C=O para carboxilos, aldehídos, cetonas y ésteres [39]
<b>1600-1595</b>	Vibraciones de estiramiento C=C (componentes aromáticos), C=O (cetonas conjugadas y quinonas), C=N (amidas y aminas) [39, 40]
<b>1514</b>	Vibraciones de estiramiento C=C, N-H (aminas secundarias aromáticas, anillos de piridina) [41]

<b>Rango (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Funcionalidad</b>
<b>1440</b>	Vibraciones de estiramiento C=C ( C aromático indicativo de lignina, aparece cuando está ligado a grupos insaturados)[39]
<b>1375</b>	Flexiones en el plano de grupos de fenoles -OH asociadas con unidades lignéas de siringoles, deformaciones alifáticas -C-H <sub>3</sub> [39]
<b>1270-1250</b>	Vibraciones de estiramientos C-O (grupos ésteres C-O-C y ésteres arilos, grupos C-O en fenoles indicativo de unidades de guayacol asociado a lignina [39]
<b>1185-1160</b>	Vibraciones de estiramiento asimétricos C-O (grupos C-O-C ésteres en celulosa y hemicelulosa)[39]
<b>1110</b>	Vibraciones de estiramiento simétricas en grupos C-O (grupos C-O-C en celulosa y hemicelulosa, -OH alifático)[39]
<b>1030</b>	Vibraciones de estiramientos de grupos C-O simétricos (celulosa, hemicelulosa, grupos metoxi de lignina) [39]
<b>700-885</b>	Flexiones C-H (C-H aromático fuera del plano de deformación) [39]

- Se midió el **pH** y la **conductividad eléctrica (mS/cm)** mediante pHmetro y conductivímetro en agua desionizada (1:10 p/v) tras 1 h en agitación [42].
- **Termogravimetría-calorimetría de barrido diferencial (TG/DSC)**. El análisis térmico se llevó a cabo con un analizador simultáneo de termogravimetría TGA/calorimetría de barrido diferencial (DSC) 1 HT (Mettler Toledo GmH, Suiza) (**Figura 18**) Las muestras se calentaron a 20°C/min, desde temperatura ambiente hasta 1000°C bajo un flujo de oxígeno de 10 mL/min y de nitrógeno de 20 mL/min. La pérdida de peso y la energía liberada se dividieron en diferentes grupos por intervalos de temperatura de acuerdo con la resistencia a la oxidación térmica por identificación y análisis de picos en las curvas DSC. Los termogramas y diagramas de la calorimetría diferencial fueron evaluados mediante el software Star Evaluation versión 8.0.



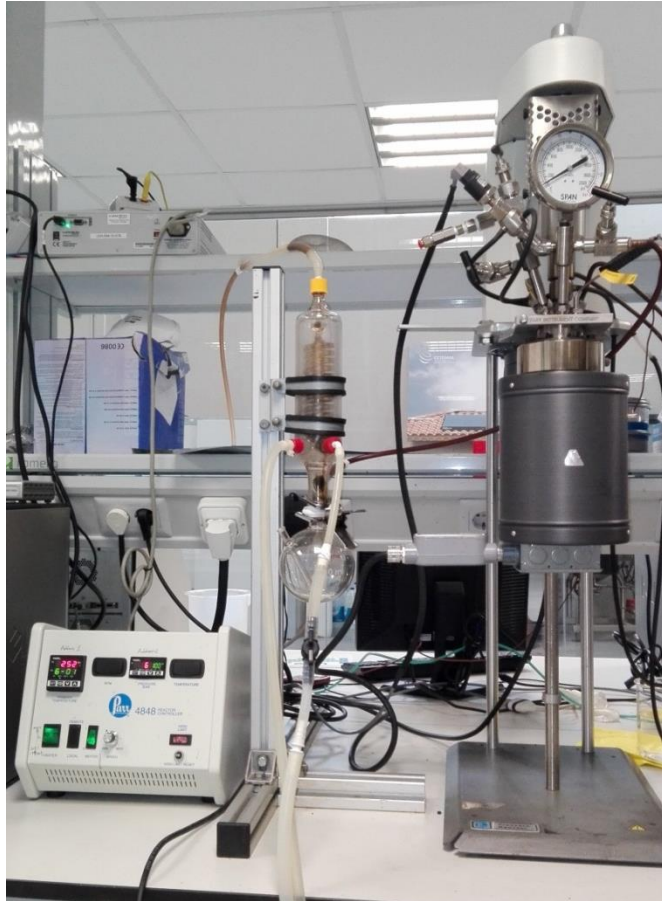
**Figura 18.** Analizador termogravimétrico TGA/DSC 1 HT.

## 4.4. Diseño experimental: pirólisis

Los ensayos se realizaron utilizando un montaje experimental que consta de un reactor de laboratorio agitado modelo PARR 4568-HT-FG-HC, con las siguientes características técnicas: **(Figura 19)**:

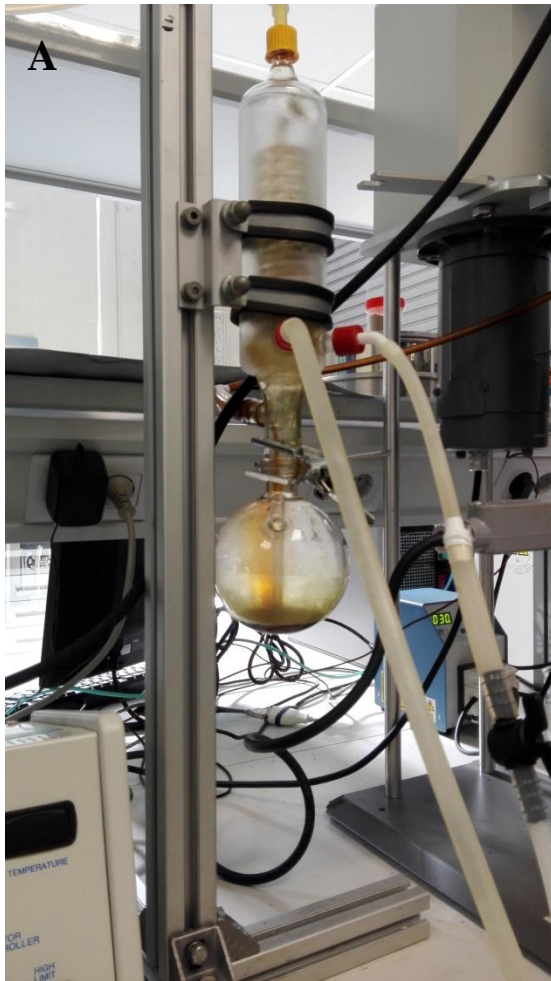
- Volumen de reactor: 600 mL.
- Presión máxima de trabajo: 200 bares.
- Temperatura máxima de trabajo: 500 °C.

La salida de gases procedentes del reactor se acopló a un condensador en espiral cuyo fluido refrigerante era agua a una temperatura de 4 °C que enfrió los gases condensables convirtiéndolos en bioaceite que es finalmente fue recogido en un matraz de vidrio. Los gases no condensables (py-gas) atravesaron el condensador sin convertirse en líquido siendo transportados a una bolsa especialmente diseñada para contener gases. Antes de realizar cada ensayo el interior del reactor se inertizó con N<sub>2</sub> para asegurar la ausencia de oxígeno. La cantidad de muestra introducida siempre fue de 60 gramos, ya que sólo se puede llenar 2/3 de la capacidad del reactor asegurando una óptima agitación y homogeneidad en el proceso.

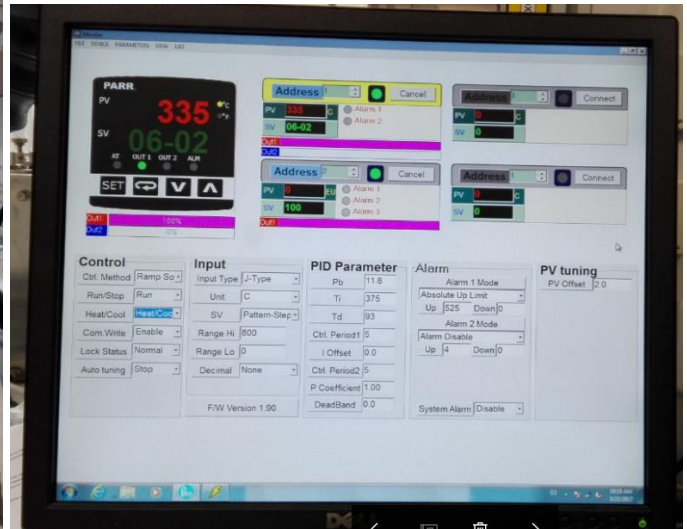


**Figura 19.** Montaje experimental de pirólisis con el reactor PARR 4568-HT-FG-HC.



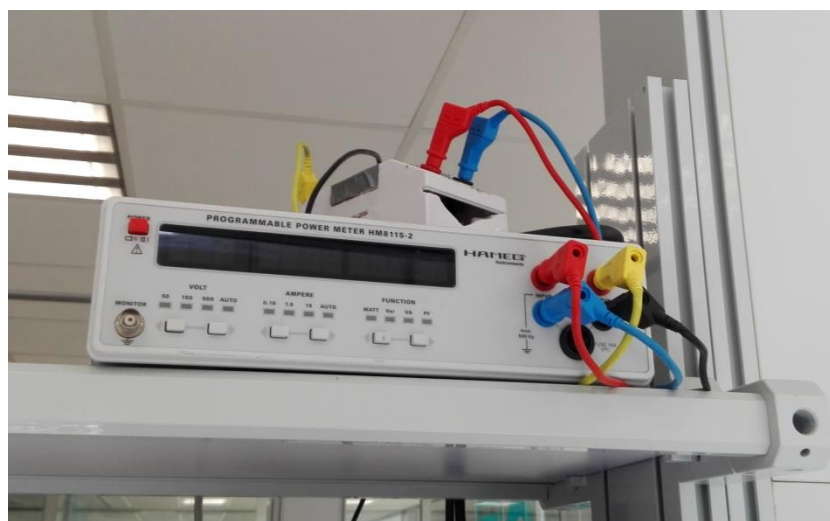


B



**Figura 20.** A) Detalle del condensador y el matraz con bioaceite durante un ensayo de pirólisis.  
B) Detalle del software control.

Para determinar el consumo de cada ensayo se acopló un vatímetro digital HAMEG HM8115-2 (**Figura 21**) al reactor PARR que midió cada segundo la tensión, intensidad y potencia obteniendo el consumo máximo en kWh tras un depurado de los resultados mediante Microsoft Excel aplicando la fórmula:  $\Delta t$  (intervalo de tiempo)  $\times$  potencia medida, y seleccionando el mayor valor. Esto es posible ya que el calentamiento de la pirólisis se realiza con una resistencia de 1,4 kW.



**Figura 21.** Vatímetro digital HAMEG HM8115-2.

Se decidió utilizar las siguientes condiciones de operación para cada materia prima (**Tabla 9**) según revisión bibliográfica [19, 43] y limitaciones del reactor (no era posible superar una rampa de calentamiento de 15°C/min ni tener temperaturas mayores de 500°C). Los ensayos que requerían presión se regulaban manualmente con la válvula de salida de los gases condensables y no condensables. En los ensayos a presión cero se abría la válvula para que saliera todo el py-gas producido, teniendo en cuenta que para cada materia prima la presión es de 1 bar a una temperatura determinada era:

- Pino carrasco: Presión de 1 bar a 140°C.
- Cáscaras de almendra: Presión de 1 bar a 194°C.
- Cáscaras y albedos de limón: Presión de 1 bar a 150°C.

**Tabla 9.** Ensayos experimentales realizados.

Nombre del ensayo	Materia prima	Rampa T <sup>a</sup> (°C/min)	T <sup>a</sup> pirólisis (°C)	t pirólisis (minutos)	Presión (bar)
<b>Ensayo 1</b>	Pino	15	500	57 min	0
<b>Ensayo 2</b>	Pino	15	500	57 min	40
<b>Ensayo 3</b>	Pino	15	350	87 min	0
<b>Ensayo 4</b>	Pino	15	350	87 min	40
<b>Ensayo 5</b>	Pino	15	350	87 min	P <sub>máx</sub> (80)
<b>Ensayo 6</b>	C. Almendra	15	500	57 min	0
<b>Ensayo 7</b>	C. Almendra	15	500	57 min	40
<b>Ensayo 8</b>	C. Almendra	15	350	87 min	0

Nombre del ensayo	Materia prima	Rampa T <sup>a</sup> (°C/min)	T <sup>a</sup> pirólisis (°C)	t pirólisis (minutos)	Presión (bar)
Ensayo 9	C. Almendra	15	350	87 min	40
Ensayo 10	C. Almendra	15	350	87 min	P <sub>máx</sub> (85)
Ensayo 11	Limón	15	500	57 min	0
Ensayo 12	Limón	15	500	57 min	40
Ensayo 13	Limón	15	350	87 min	0
Ensayo 14	Limón	15	350	87 min	40
Ensayo 15	Limón	15	350	87 min	P <sub>máx</sub> (83)

Para elegir las condiciones de operación más favorables los criterios principales fueron:

- El consumo eléctrico del ensayo.
- El PCS de la fase oleosa.

Todos los ensayos fueron realizados siguiendo 4 pasos (**Tabla 10** y **Tabla 11**) intercedidos por el software del reactor:

**Tabla 10.** Pasos seguidos por los ensayos a 500°C.

Ensayos a 500°C		
En 4 pasos en el reactor PARR	Tiempo	Temperatura
0° Paso	0 a 5 min	Inicial-30°C
1° Paso	5 min a 32 min	30°C a 500°C
2° Paso	30 min	Mantenimiento a 500°C
3° Paso	1 hora	500°C a 30°C (Enfriamiento)
<b>Tiempo de pirólisis</b>	<b>Total: 67 min</b>	

**Tabla 11.** Pasos seguidos por los ensayos a 350°C.

Ensayos a 350°C		
En 4 pasos en el reactor PARR	Tiempo	Temperatura
0° Paso	0 a 5 min	Inicial-30°C
1° Paso	5 min a 22 min	30°C a 350°C
2° Paso	1 hora	Mantenimiento a 350°C
3° Paso	1 hora	350°C a 30°C (Enfriamiento)
<b>Tiempo de pirólisis</b>	<b>Total: 87 min</b>	

Sólo se tuvo en cuenta el consumo eléctrico durante la reacción de pirólisis (de temperatura inicial a 30°C, rampa de calentamiento y mantenimiento de la temperatura seleccionada) sin tener en cuenta el periodo de enfriamiento debido a que en un horno pirólítico real el proceso es continuo.

#### 4.4.1. Distribución de las fracciones pirólíticas obtenidas

Se realizó un balance de materia obteniendo los diferentes rendimientos de cada fracción pirólítica (biocarbón, py-gas y bioaceite). Los rendimientos máxicos fueron calculados tomando como referencia el peso de la bolsa (gas contenido) y la cantidad de biocarbón ya que había ligeras fugas del gas condensable en el montaje experimental por inadecuado ensamble del matraz al condensador (no era posible hacer un diseño especial para sellar dicha parte debido a que el gas siempre discurría con intensidad en la línea). El condensador no era capaz de enfriar todo el caudal del gas (condensable) que salía del reactor. De tal manera que:

$$\text{Entradas} = \text{Salidas}$$

$$M_{\text{materia prima}} = M_{\text{bioaceite}} + M_{\text{gas}} + M_{\text{biocarbón}}$$

Despejando:

$$M_{\text{bioaceite}} = M_{\text{producto inicial}} - M_{\text{gas}} - M_{\text{biocarbón}}$$

El bioaceite estaba compuesto de dos fases: una fase oleosa más oscura con compuestos de mayor peso molecular y una fase acuosa más clara.

La fracción oleosa de los bioaceites obtenidos de cada ensayo fue difícil de cuantificar debido a su elevada viscosidad, lo que provocaba la pérdida de producto en todos los recipientes dónde se vertía el bioaceite por su alta adherencia, además de su difícil centrifugación (conseguía separarse en dos fases pero con débil estabilidad). Por ello, para determinar la masa de la fracción oleosa se realizó una aproximación según las diferentes materias primas suponiendo un 10% de pérdidas por fugas en el montaje experimental durante los ensayos de pirólisis (calculado por diferencia de peso del bioaceite contenido en el matraz y aquel calculado en el balance de materia), la masa precipitada tras una centrifugación de todo el bioaceite y la masa adherida a las paredes de los recipientes tras un taraje previo de los instrumentos utilizados para su contención.

#### 4.4.2. Distribución de la energía en las fracciones pirólíticas obtenidas

Para medir la energía recuperada con el proceso de pirólisis, es necesaria la obtención de los poderes caloríficos de los productos. En este caso solamente se disponía de medios técnicos para medir los PCS de las fracciones líquida y sólida. Se tenía una proporción de una fase acuosa que dificultaba el análisis mediante bomba calorimétrica: en algunas ocasiones el análisis de la mezcla

no alcanzaba el valor límite de PCS que era capaz de detectar el equipo, por lo que se decidió medir únicamente el poder calorífico de la fracción oleosa.

**Se realizó un balance de energía** para determinar el poder calorífico del gas, conociendo el PCS de la fracción oleosa del bioaceite y el PCS del biocarbón de cada ensayo, la energía aportada al sistema (el consumo eléctrico medido por el vatímetro cuando realiza la reacción de pirólisis -  $E_{\text{eléctrico pirólisis}}$ -) así como las pérdidas en el proceso (consumo eléctrico medido por el vatímetro en un ensayo realizado con 60 gramos de un material inerte, en este caso cloruro de sodio, para las dos temperaturas estudiadas, denominado ensayo blanco- $E_{\text{eléctrico blanco}}$ -). El PCS de la fracción acuosa del bioaceite se supuso equivalente al PCS del agua, es decir, cero, concluyendo que esta fracción fuera despreciable en el balance global de energía. De tal manera que:

*Entradas = Salidas*

$$M_{\text{materia prima}} \cdot PCS_{\text{inicial}} + E_{\text{eléctrico pirólisis}} \\ = \Sigma M_{\text{productos pirólisis}} \cdot PCS_{\text{productos pirólisis}} + E_{\text{eléctrico blanco}}$$

Despejando:

$$M_{\text{materia prima}} \cdot PCS_{\text{inicial}} + (E_{\text{eléctrica pirólisis}} - E_{\text{eléctrica blanco}}) \\ = M_{\text{fracción oleosa}} \cdot PCS_{\text{fracción oleosa}} + M_{\text{biocarbón}} \cdot PCS_{\text{biocarbón}} \\ + M_{\text{gas}} \cdot PCS_{\text{gas}}$$

$PCS_{\text{gas}} =$

$$= \frac{[M_{\text{producto inicial}} \cdot PCS_{\text{inicial}} + (E_{\text{eléctrica pirólisis}} - E_{\text{eléctrica blanco}})] - \\ - [M_{\text{fracción oleosa}} \cdot PCS_{\text{fracción oleosa}} + M_{\text{biocarbón}} \cdot PCS_{\text{biocarbón}}]}{M_{\text{gas}}}$$

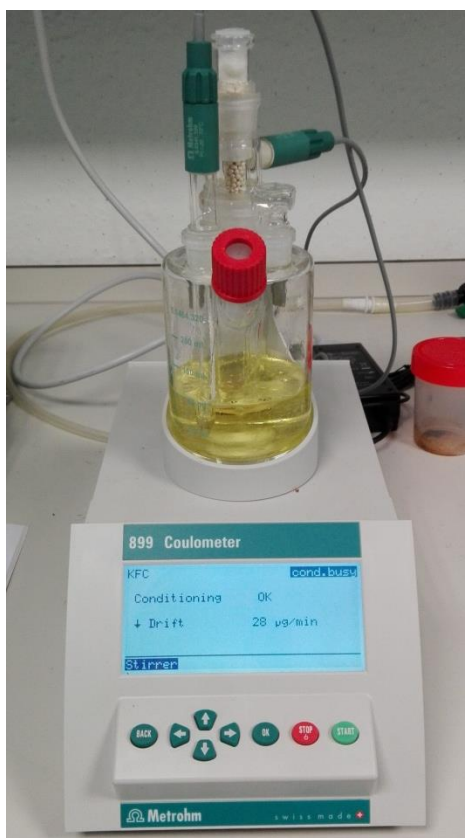
En el ensayo blanco no se consideraron las presiones (sólo se realizó un ensayo para cada temperatura propuesta); ya que aunque estos ensayos se realizaban en vaso cerrado no se conseguía una presión mayor de 2,2 bares al introducir un material inerte y dicha presión era por el efecto del calentamiento de la atmósfera interior, con lo cual se pudo simular aproximadamente las condiciones de operación de los ensayos de pirólisis, que es el fin de los ensayos "blanco".

## 4.5. Caracterización de los productos de pirólisis

### 4.5.1. Bioaceite

- Se calculó el **poder calorífico superior** de la fase oleosa del bioaceite con calorímetro LECO AC500.

- Se determinó el **pH** mediante un pHmetro.
- Se realizó un análisis cromatográfico en un cromatógrafo líquido HPLC-5 de alta resolución WATERS ALLIANCE 2695 (Waters Corporation, Milford, Massachusetts, EEUU) en el Servicio de apoyo a la investigación tecnológica (SAIT) de la UPCT (Cartagena, España) para determinar la composición de la fase oleosa y la fase líquida del bioaceite disolviendo las mismas en metanol. Se centrifugaron las muestras de bioaceite durante 10 minutos a una velocidad de 5.000 rpm de para separar la fase oleosa de la fase líquida, y esta última fue tratada para evitar restos de la fase oleosa haciéndola pasar por un filtro de 0,45  $\mu\text{m}$ . Todo ello con el objetivo de analizar los compuestos químicos de los diferentes bioaceites en futuras investigaciones en el CETENMA.
- Para determinar la humedad del bioaceite mezcla se hizo el método de **Karl-Fisher** por valoración coulométrica sin diafragma en un coulómetro 899 Metrohm (Metrohm AG, Herisau, Suiza) (**Figura 22**). En el método coulométrico, la celda de valoración consiste en dos partes: un compartimiento catódico y otro anódico. En la valoración coulométrica, el yoduro ( $\text{I}_2$ ) es generado electroquímicamente a partir del yodo [44]. Cuando el yoduro ( $\text{I}_2$ ) hace contacto con el agua de la muestra, el agua es titulada. Una vez que toda el agua disponible ha reaccionado, la reacción está completa, determinado así el contenido de humedad.



**Figura 22.** Coulómetro 899 Metrohm.

## 4.5.2. Biocarbón

- La muestra se pasó por un molino de mortero RETSCH ZM 200 (Restsch GmbH, Alemania) para conseguir una granulometría final menor de 1 mm.
- Se calculó el **poder calorífico superior (PCS)** del biocarbón con calorímetro LECO AC500.
- Se realizó un **análisis elemental para determinar C, H y N** con un analizador elemental LECO CHNS-932 (LECO corporation; Saint Joseph, Michigan EEUU).
- Se determinó el **pH y la conductividad eléctrica (mS/cm)** mediante pHmetro y conductivímetro del biocarbón en agua desionizada (1:10 p/v) tras 1 h en agitación [42].
- Se **determinó la humedad, la materia volátil y las cenizas** en un analizador termogravimétrico LECO TGA 701 con los mismos pasos establecidos para la caracterización de las materias primas iniciales.
- La cantidad de nutrientes se determinó mediante **espectrometría de fluorescencia de rayos X** con un espectrómetro de rayos X S4 PIONEER (Bruker AXS GmbH, Alemania) en las mismas condiciones de operación que la materia prima original.
- Se realizó una **espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) con un accesorio ATR** (reflectancia total atenuada) (Smart Orbit) para determinar los grupos funcionales con el equipo THERMO NICOLET 5700 (Thermo Electron Corporation, EEUU provisto de un elemento de reflexión interna de diamante (IRE) a la temperatura ambiente (25 °C). Los espectros (rango 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) fueron recogidos con el programa OMNIC versión 8.0 utilizando una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  con 32 exploraciones co-agregadas con una velocidad de exploración de 1,2 kHz.
- **Termogravimetría-calorimetría de barrido diferencial (TG/DSC)** en las mismas condiciones de operación que la materia prima original.

# 5. Resultados y discusión

## 5.1. Selección de residuos

Siguiendo los criterios expuestos en el apartado 3.1 se detectaron las siguientes materias primas como potencialmente viables para la aplicación de la tecnología de pirólisis:

- **Orujo de uva y raspones.** España procesa 4,7 millones de Tm de uva/año para producción de vino, siendo 206.800 Tm/año de raspones originados en el despalillado y 409.000 Tm/año de orujo de uva [45]. El reglamento CE 479/2008 revoca la obligatoriedad de destinar los orujos de uva a destilerías. Por otro lado, el consumo de bebidas espirituosas está decreciendo en la actualidad en España. Además, la destilación plantea más problemas ocasionando vinazas difíciles de tratar (bajo pH y gran cantidad de líquidos) [46]. El sector vinícola es importante en la Región, lo que se ve reflejado tanto en la producción agrícola (vides) [25] como industrial generando más de 150 millones de euros al año [47]. La masa de orujo de uva representa entre el 11% y el 25% de las uvas trituradas

para la producción de vino [48]. Según la revisión bibliográfica realizada, diversos autores verifican la pirólisis como un proceso potencial de valorización energética aunque tenga un gran contenido inicial de agua (aproximadamente 60%), pero sobre una base seca se compone de piel (aproximadamente 51%), semillas (aproximadamente 47%) y raspón si no se realiza un despalillado previo (aproximadamente 2%) [49]. Los principales resultados obtenidos en la bibliografía son:

- La pequeña cantidad de celulosa en el orujo de uva en comparación con la hemicelulosa y la lignina sugiere que la pirólisis del orujo de uva no es significativamente endotérmica y por lo tanto no requeriría un aporte energético significativo [50].
- La pirólisis se ve como resultado de un flujo de efectivo positivo neto para bodegas con un triturado de uva de más de 1000 toneladas/año en comparación con el proceso de combustión. Respecto al balance energético, la pirólisis producía 151,1 kg de biocarbón y 139,8 kg de bioaceite por tonelada de orujo de uva con un poder calorífico superior (PCS) de 27 y 23 kJ/g [18].
- **Hueso de aceituna.** A pesar de los grandes volúmenes de residuos generados en las almazaras en la Región de Murcia, en torno a 15.132-23.027 toneladas compuestas de huesos y pieles [51] el uso más económico de estos huesos es predominantemente la producción de briquetas y la combustión en caldera originado energía. De hecho, hay numerosas empresas dedicadas a la conversión de estos residuos en pellets y briquetas dado el alto poder calorífico (16,92 MJ/kg) [52] del mismo sin necesidad de aplicar un proceso de gran complejidad como es la pirólisis.
- **Hueso de albaricoque.** Se originan 1.400 Tm/año procedentes de la industria conservera [30] en la Región de Murcia. Es una materia prima lignocelulósica, con baja humedad inicial. Diversos investigadores [53] obtuvieron que las proporciones H/C de los bioaceites obtenidos en este trabajo se encuentran entre los de los productos ligeros y pesados del petróleo por lo que su valorización energética podría dar resultado a un combustible óptimo.
- **Hueso de melocotón.** En la Región de Murcia se originan 5.580 Tm/año de huesos de melocotón procedentes de la industria conservera [30] y podrían obtenerse resultados parecidos al hueso de albaricoque.
- **Cáscaras de limón/naranja.** La producción de cítricos en la Región es muy abundante siendo la principal exportadora de limón a nivel nacional. Esto se refleja en su industria alimentaria con un volumen de residuos de restos de limón generados de 83.294 [31] Tm/año, de los cuales 37.800 Tm/año son cortezas de limón [30]. La naranja tiene unas cantidades similares de generación de residuos con un volumen de 34.474 Tm/año de cortezas [30]. Se descartan los restos que conforman purés por su elevada humedad, aunque la corteza también tiene una humedad elevada (en torno a un 40%). En la bibliografía se encontraron pocas fuentes que definieran los resultados obtenidos para pirolizar la corteza de limón, lo que representa una ocasión para profundizar en su estudio e innovar con el fin de proporcionar una salida con beneficios. La cáscara de naranja (*Citrus sinensis* Osbeck) podría ser un biocombustible interesante debido a su alto



contenido volátil (80%) y su bajo contenido en cenizas (2,94%) generando un gran rendimiento en bioaceite. Por otra parte, el bioaceite de pirólisis de cáscara de naranja contiene compuestos valiosos como fenoles, benceno, tolueno, p-xileno, estireno y ácidos carboxílicos y el componente principal presente es d-limoneno lo que puede ser una alternativa para extraer compuestos de aplicación comercial en diversas industrias (principalmente farmacéuticas) [54].

- **Cáscaras de almendra.** España se encuentra en la segunda posición mundial con una producción de 195.704 toneladas en 2014 [32]. En la Región de Murcia la producción de almendra en cáscara es de 20.321 Tm/año, y supone el 40% de la superficie ecológica de nuestra región. Gran parte de esta producción es procesada para eliminar la cáscara, lo que supone grandes toneladas de este residuo apto para la pirólisis por su bajo contenido en humedad y ser un material lignocelulósico.
- **Pino.** La superficie de pino carrasco (*P. halepensis*) es bastante extensa (248.327 ha) en la Región de Murcia [37]. Se generan diversos residuos forestales en las operaciones de limpieza, poda o corta de los montes. La combustión es el método tradicional por el cual se obtiene energía de estos residuos dadas sus excelentes características como combustibles. La logística y la gestión de la cadena de suministro son áreas críticas para el uso energético exitoso de la biomasa residual [55]. En este contexto, la pirólisis es una alternativa a la combustión directa de la biomasa debido a la recuperación de materiales sólidos y líquidos, lo cual es beneficioso cuando los recursos de biomasa son remotos, ya que el líquido puede almacenarse y transportarse fácilmente [56]. La pirólisis de los residuos forestales de *Pinus sylvestris* L. y *Pinus nigra* puede lograrse con éxito en un reactor continuo en condiciones experimentales cercanas al rango de operación de parámetros de posibles plantas industriales (funcionamiento continuo, temperatura moderada y bajo tiempo de residencia sólido) [57].

Para la realización de este estudio se seleccionaron solamente tres de estos residuos. Los residuos como hueso de melocotón y albaricoque, orujo de uva y raspones fueron descartados por no estar disponibles en el momento del estudio debido a su estacionalidad. Se eligió la cáscara de limón en lugar de la de naranja por su ligeramente mayor producción, además de que los resultados de la pirólisis de cualquiera de estos cítricos pueden ser aplicables al otro tanto en el proceso de pirólisis como en las fracciones pirolíticas, aunque pueda variar la composición. Por último, el hueso de aceituna fue también descartado del proceso de selección por su valorización predominante en conversión de pellets para combustión en caldera e inclusive como fuente auxiliar de energía in situ en la propia planta industrial tras un proceso opcional de deshidratación.

**De esta manera, los residuos seleccionados para realizar la pirólisis experimental son:**

- **Pino carrasco (*Pinus halepensis* Mill).**
- **Cáscaras y albedos del fruto del limón (*Citrus lemon* Burm F. variedad verna).**
- **Cáscaras de almendras (*Prunus dulcis* Mill).**

## 5.2. Energía inicial de las materias primas

La caracterización de la biomasa proporciona algunos conocimientos básicos sobre el comportamiento de la biomasa y cómo este comportamiento puede afectar a los productos obtenidos del proceso de pirólisis. En la **Tabla 12** se muestra el PCS inicial de las materias primas.

**Tabla 12.** Poder calorífico superior de las materias primas.

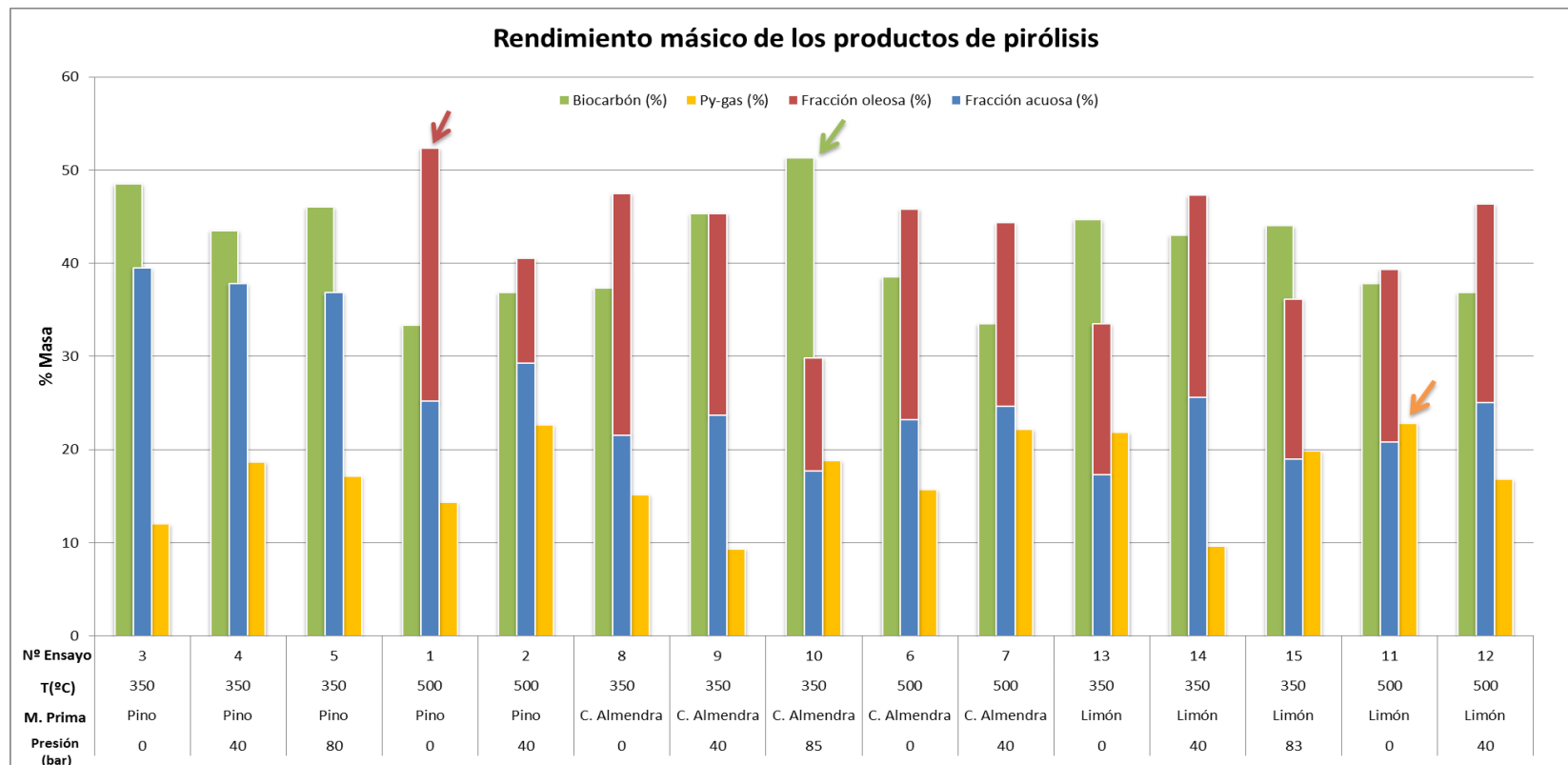
Muestras	PCS (MJ/kg)
Pino	19,87
Almendra	19,01
Limón	17,84

El poder calorífico superior osciló entre 19-17 MJ/kg coincidiendo con valores típicos de la biomasa [58]. El proceso de pirólisis incrementó el PCS por el suministro de energía en las diferentes fracciones.

## 5.3. Proceso de pirólisis

### 5.3.1. Distribución de las fracciones pirolíticas obtenidas

En la **Figura 23** (datos mostrados en la **Tabla 8. 1**, en Anexos) se representa el rendimiento másico total de todos los productos de pirólisis. Las sumas de todos los rendimientos másicos de los productos supusieron el total de 100%.



**Figura 23.** Rendimiento másico de los productos de pirólisis. Las flechas indican los mayores porcentajes para la fracción oleosa del bioaceite (flecha roja), el biocarbón (flecha verde) y el py-gas (flecha amarilla) con respecto a los ensayos realizados.

De esta figura se obtuvieron las condiciones de operación y materia prima con los mayores rendimientos para el bioaceite, biocarbón y py-gas respectivamente: pino 500°C a 0 bar (52,33 % de bioaceite, con una fracción oleosa de 27,17%), cáscara de almendra bajo 350°C y máxima presión de 85 bares (biocarbón de 51, 33%), cáscaras y albedos de limón a una temperatura de 500°C y 0 bar (py-gas 22,83%).

En general se observó una ligera variabilidad de los rendimientos máxicos obtenidos para todos los ensayos:

-Los porcentajes de bioaceite se encontraron entre el  $29-52 \pm 6\%$ . Para la fracción oleosa del bioaceite, el rendimiento osciló entre el  $7-27 \pm 6\%$  del total de las fracciones para todos los ensayos realizados. El mayor porcentaje fue de 27% para el pino carrasco a una temperatura de 500°C y una presión de 0 bar. No se observó ningún efecto de la presión ni de la temperatura.

-El biocarbón mostró porcentajes del  $30-50 \pm 5\%$  del total de las fracciones para todos los ensayos realizados. **Para todos los ensayos se observó que a 350°C se obtienen mayores rendimientos que a 500°C** concordando con los estudios de Gómez et al. [43] y Isahak et al. [58]. Esto es debido a que las altas temperaturas mejoran la liberación de volátiles de la partícula de biomasa [59]. El mayor porcentaje de biocarbón fue para las cáscaras de almendra bajo 350°C y máxima presión de 85 bares con un porcentaje de 51%. Basile et al. [19] encontraron que incrementando la presión a 40 bares se aumentaba el rendimiento del biocarbón entre el 15-22%. En este estudio este efecto se observó con los biocarbones derivados de la cáscara de almendra ya que se incrementó hasta un 14% el rendimiento máxico a 350°C cuando se incrementó la presión de 0 a 85 bares. Sin embargo, con el pino carrasco y limón para esta temperatura este efecto no existió. A 500°C sólo se incrementó visiblemente el rendimiento máxico en 12% para el pino carrasco al aumentar la presión a 40 bares.

-El py-gas comprendió porcentajes del  $9-23 \pm 4\%$  del total de las fracciones para todos los ensayos realizados, con menor variabilidad que las anteriores fracciones. El mayor porcentaje de py-gas fue para las cáscaras y albedos de limón a una temperatura de 500°C y 0 bar. No se observó ningún efecto de la presión ni de la temperatura.

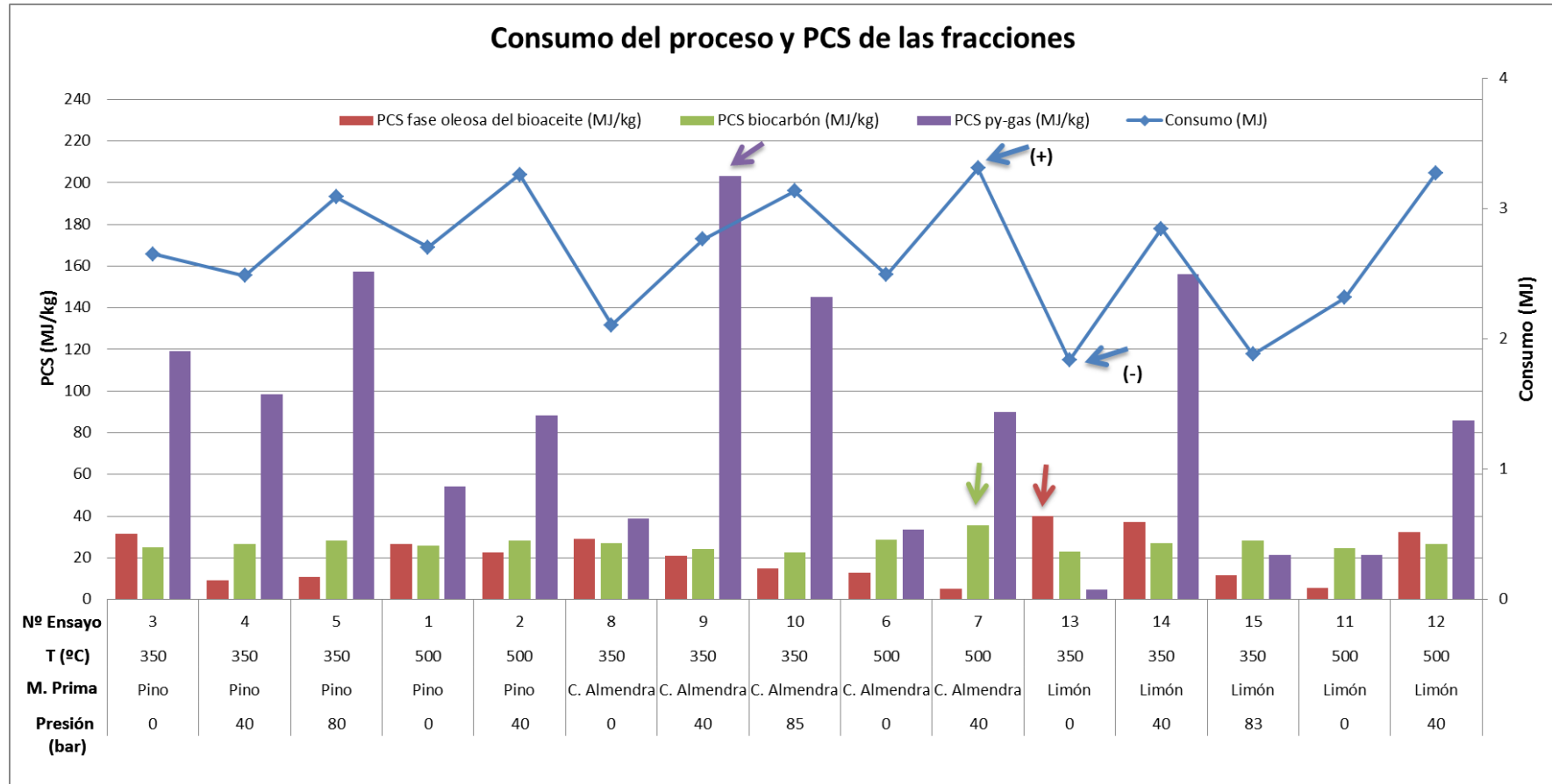
**Se observó un mayor efecto de la materia prima que de la presión y temperatura sobre el rendimiento máxico de las diferentes fracciones.** Esto corrobora resultados previos como los encontrados por Biswas et al. [60], que indicaron que cada materia prima tiene una temperatura óptima para conseguir un rendimiento máximo de bioaceite. En la **Figura 23** se puede apreciar visualmente una mayor cantidad de bioaceite para la cáscara de almendra mientras que parece observarse una mayor cantidad de biocarbón para el pino carrasco. En el py-gas no existieron diferencias visibles.

En general para otros estudios realizados a estas temperaturas el rendimiento de las diferentes fracciones osciló entre el 20%-40% para el biocarbón, 8-33% para el bioaceite y 37-67% para el py-gas [43]. Aunque algunos otros estudios con estas temperaturas obtuvieron hasta un 75% de bioaceite [58]. Esto indica que, a parte de la temperatura, la pirólisis estuvo muy condicionada por otros factores tal y como se dijo en la introducción del presente proyecto (tamaño de partícula, tipo

de reactor, tiempo de residencia), y al no existir bibliografía con estas idénticas condiciones de operación es difícil verificar los resultados.

### 5.3.2. Distribución de la energía en las fracciones pirólicas obtenidas

En la **Figura 24** (datos mostrados en la **Tabla 8. 2, en Anexo**) se expresa visualmente los resultados obtenidos respecto al poder calorífico superior (MJ/kg), y consumo eléctrico (MJ) de cada ensayo.



**Figura 24.** Poder calorífico superior (PCS) de los productos de pirólisis (MJ/kg) y consumo eléctrico en cada ensayo (MJ). Las flechas indican los mayores PCS para la fracción oleosa del bioaceite (flecha roja), el biocarbón (flecha verde) y el py-gas (flecha amarilla) de todos los ensayos realizados. También se indica el mayor y el menor consumo registrado en azul.

**El PCS de la materia inicial fue bastante bajo comparado con el biocarbón y el bioaceite, lo que supuso que el proceso de pirólisis sí que proporcionó productos de valor añadido desde el punto de vista energético.** Para la fase oleosa del bioaceite se obtuvieron valores de PCS en torno a  $5-40 \pm 11$  MJ/kg,  $22-35 \pm 3,15$  MJ/kg para el biocarbón, y  $4-203 \pm 59$  MJ/kg para el py-gas, con una gran variabilidad energética para este último. Hawash et al. [61] obtuvieron valores en torno de 15-38 MJ/kg para el bioaceite y 30-50 MJ/kg para el biocarbón para diversas materias primas (huesos de dátiles, semillas de *Jatropha curcas* L., huesos de oliva, huesos de melocotón, pulpa de *Jatropha curcas*, vainas de *Jatropha curcas* y especies de espirulina) pirolizando a una temperatura de 500°C durante 15 minutos en un reactor PARR. Los resultados de este autor reflejaron un mayor poder calorífico en el biocarbón que en el bioaceite coincidiendo en la mayoría de los casos con los datos obtenidos en los ensayos del presente proyecto. Sin embargo, Hawash et al. [61] no registraron valores tan altos de PCS para el py-gas (45-65 MJ/kg). Los valores del consumo eléctrico oscilaban entre  $3,31-1,84 \pm 0,49$  MJ.

### **Desde el punto de vista energético (Figura 24) para todos los ensayos realizados:**

**1) Los mayores PCS (MJ/kg) de la fase oleosa del bioaceite correspondieron a las siguientes condiciones de operación para todas las materias primas:**

- **Temperatura: 350°C.**
- **Presión: 0 bar.**
- **Tiempo de pirólisis: 87 min.**
- **Rampa de calentamiento: 15°C/min.**

Siendo: 31, 63 MJ/kg para el pino, 29,06 MJ/kg para las cáscaras de almendra y **40,14 MJ/kg (el valor más alto)** para las cáscaras y albedos de limón.

**2) Los mayores PCS (MJ/kg) del biocarbón (teniendo en cuenta que hubo poca variabilidad entre ensayos en comparación con el py-gas y fase oleosa del bioaceite) fueron:**

-Para el pino carrasco: 28,40 MJ/kg (condiciones de operación: 350°C y 80 bares).

-Para las cáscaras de almendra: **35,68 MJ/kg (valor más alto)** (condiciones de operación: 500°C y 40 bares).

-Para las cáscaras de limón: 28, 17 MJ/kg (condiciones de operación: 350°C y 83 bares).

**3) Los mayores PCS (MJ/kg) del py-gas fueron:**

-Para el pino carrasco: 157,2 MJ/kg (condiciones de operación: 350°C y 80 bares).

-Para las cáscaras de almendra: **203,3 MJ/kg (valor más alto)** (condiciones de operación: 350°C y 40 bares).

-Para las cáscaras de limón: 156,1 MJ/kg (condiciones de operación: 350°C y 40 bares).

Se observó que el PCS del py-gas siempre presentaba valores más altos que las demás fracciones de pirólisis para todos los ensayos realizados a excepción de las cáscaras y albedos de limón bajo condiciones de operación 500°C y 0 bar, 350°C y 0 bar (valor más bajo con 4,88 MJ), y 350°C a 83 bares.

#### 4) El menor consumo eléctrico (MJ/kg) fue:

-Para el pino carrasco: 41,46 MJ/kg (condiciones de operación: 350°C y 40 bares).

-Para las cáscaras de almendra: 35,10 MJ/kg (condiciones de operación: 350°C y 0 bar).

-Para las cáscaras de limón: **30,60 MJ/kg** (condiciones de operación: 350°C y 0 bar).

En general se observó que el consumo eléctrico se veía disminuido conforme la temperatura bajaba. La tendencia fue la misma para la presión, ya que a 40 bares el consumo se disparó, con carácter general, para todos los ensayos. Esto parece estar influenciado fuertemente por la materia prima, ya que según se produzcan las diferentes reacciones químicas (exotérmicas y endotérmicas) el consumo variará. Se encontraron resultados que corroboraban lo anterior:

-Con las cáscaras y albedos de limón el consumo a 350°C y 83 bar fue mayor que a una presión de 40 bares a esa misma temperatura.

-Con el pino carrasco a 350°C y 40 bar el consumo eléctrico fue menor que a 350°C con presión 0 bar.

#### 5) El mayor consumo siempre fue para todas las materias primas a las siguientes condiciones de operación de pirólisis:

- **Temperatura: 500 °C.**
- **Presión: 40 bar.**
- **Tiempo de pirólisis: 57 min.**
- **Rampa de calentamiento: 15°C/min.**

-Pino carrasco: 54,36 MJ/kg.

-Cáscaras de almendra: 55,20 MJ/kg.

-Cáscaras y albedos de limón (valor más alto): **54,59 MJ/kg.**

Se observó un mayor efecto de la materia prima que de la presión y temperatura sobre el rendimiento energético de las diferentes fracciones tal y como ocurría con el rendimiento másico. No existió una tendencia global del efecto de la presión y la temperatura, a excepción del menor consumo eléctrico para 350°C y el aumento del consumo eléctrico para 500°C al incrementar la presión a 40 bar.



## Para los diferentes ensayos, en función de la materia prima:

### Pino

- ✚ El mayor PCS de la fracción oleosa fue para el ensayo realizado a 350°C y 0 bar con un valor de 31,63 MJ/kg.
- ✚ El mayor PCS del biocarbón fue para el ensayo realizado a 350°C y 80 bares con un valor de 28,40 MJ/kg, con similares valores en todos los demás ensayos.
- ✚ El mayor PCS del py-gas fue para el ensayo realizado a 350°C y 80 bares con un valor de 157,16 MJ/kg.
- ✚ El mayor porcentaje de fracción oleosa fue para el ensayo realizado a 500°C y 0 bar con un valor de 27,17%.
- ✚ El mayor porcentaje de biocarbón fue para el ensayo realizado a 350°C y 0 bar con un valor de 48,50%, con similares valores en todos los demás ensayos.
- ✚ Los porcentajes de py-gas fueron similares en todos los ensayos a excepción del dado por las condiciones 500°C y 40 bar, ligeramente mayor, con un valor del 22,67%.

### Efecto de la presión

- La presión a 40 bar disminuyó el PCS de la fracción oleosa del bioaceite (valor más bajo a 350°C, 40 bar, de 9,14 MJ/kg) en ambas temperaturas (500°C y 350°C).
- Al aumentar la presión el PCS del biocarbón aumentó, tanto a 350°C como a 500°C.
- Al aumentar la presión disminuyó el porcentaje de la fracción de bioaceite (menor valor a 350°C, 80 bar con un 6,28%).

### Efecto de la temperatura

- El PCS del py-gas fue mayor a 350°C que a 500°C.
- A 500°C se tuvo mayor porcentaje de fracción oleosa del bioaceite (mayor valor a 500°C, 0 bar: 27,17%).
- A 350°C se tuvo mayor porcentaje de biocarbón independientemente de la presión (mayor porcentaje a 350°C, 0 bar: 48,5%).

### Cáscaras de almendra

- ✚ El mayor PCS de la fracción oleosa fue para el ensayo realizado a 350°C y 0 bar con un valor de 29,06 MJ/kg.
- ✚ El mayor PCS del biocarbón fue para el ensayo realizado a 500°C y 40 bares con un valor de 35,68 MJ/kg, con similares valores en todos los demás ensayos.
- ✚ El mayor PCS del py-gas fue para el ensayo realizado a 350°C y 40 bares con un valor de 203,32 MJ/kg.
- ✚ El mayor porcentaje de fracción oleosa fue para el ensayo realizado a 350°C y 0 bar con un valor de 25,95%.
- ✚ El mayor porcentaje de biocarbón fue para el ensayo realizado a 350°C y 85 bar con un valor de 51,33%, con similares valores en todos los demás ensayos.

- ✚ Los porcentajes de py-gas fueron similares en todos los ensayos a excepción del dado por las condiciones 500°C y 40 bar, ligeramente mayor, con un valor del 22,17%.

### **Efecto de la presión**

- Un aumento de la presión disminuyó el PCS de la fase oleosa del bioaceite para ambas temperaturas en todos los ensayos realizados (menor PCS a 500°C y 40 bares: 5,18 MJ/kg).
- El PCS del py-gas aumentó conforme aumentaba la presión para ambas temperaturas a 40 bares, a presión máxima disminuyó la mitad para la misma temperatura (350°C y 85 bares: 145, 26 MJ/kg).
- A mayor presión más porcentaje de biocarbón se obtuvo en el proceso, para la baja temperatura (350°C).

### **Efecto de la temperatura**

- El PCS de la fase oleosa del bioaceite fue mayor a 350°C que a 500°C para todos los ensayos realizados.

## **Cáscaras y albedos de limón**

- ✚ El mayor PCS de la fracción oleosa fue para el ensayo realizado a 350°C y 0 bar con un valor de 40,14 MJ/kg.
- ✚ El mayor PCS del biocarbón fue para el ensayo realizado a 350°C y 83 bares con un valor de 28,17 MJ/kg, con similares valores en todos los demás ensayos.
- ✚ El mayor PCS del py-gas fue para el ensayo realizado a 350°C y 40 bares con un valor de 156,06 MJ/kg.
- ✚ El mayor porcentaje de fracción oleosa fue para el ensayo realizado a 350°C y 40 bar con un valor de 21,70% aunque todos los valores para todos los ensayos eran similares.
- ✚ El mayor porcentaje de biocarbón fue para el ensayo realizado a 350°C y 0 bar con un valor de 44,67%, con similares valores en todos los demás ensayos.
- ✚ El mayor porcentaje de py-gas fue el ensayo realizado a 500°C y 0 bar, con un valor del 22,83%.

### **Efecto de la presión**

- La presión a 40 bares en ambas temperaturas (350°C y 500°C) supuso un incremento en el PCS del py-gas que a presión cero, pero a presión máxima para 350°C se tuvo un PCS mucho más bajo.
- La presión a 40 bares incrementó el porcentaje de fracción oleosa de bioaceite en ambas temperaturas, a 350°C y 83 bares esto no ocurrió.

### **Efecto de la temperatura**

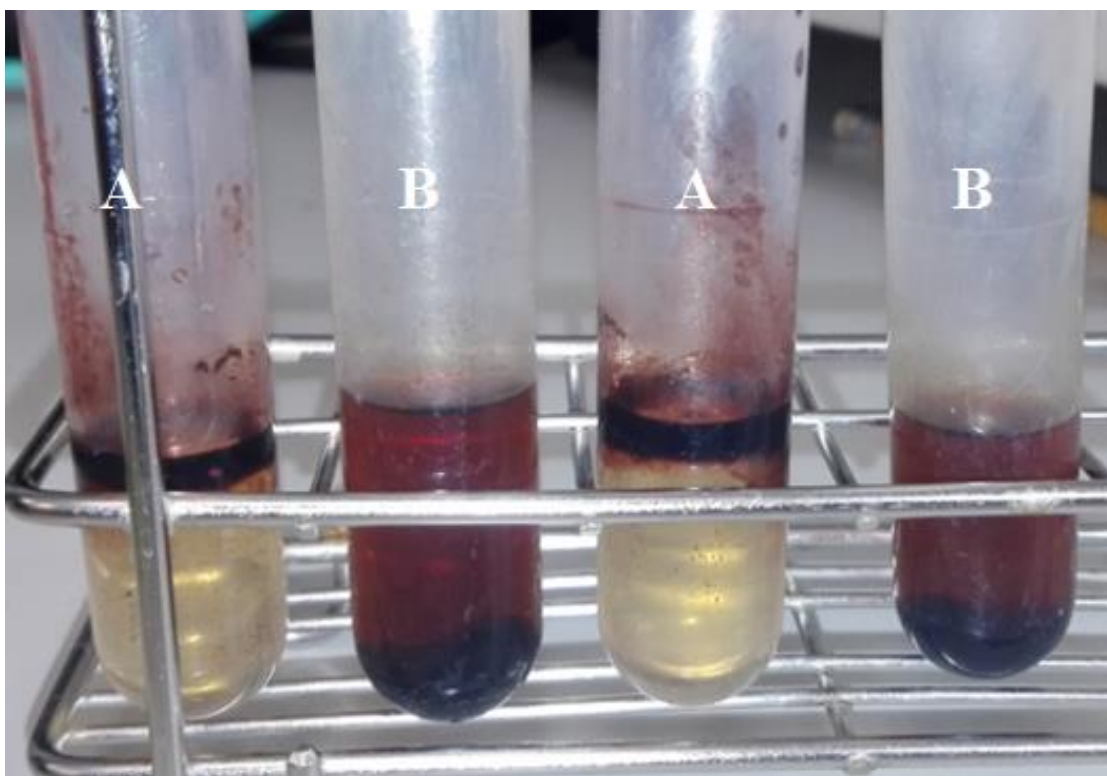
- No se observó ningún efecto claro en los diferentes ensayos atribuido a la temperatura, a excepción del consumo eléctrico (efecto dado en todos los ensayos para todas las materias primas), que es menor a 350°C.

## 5.4. Bioaceite

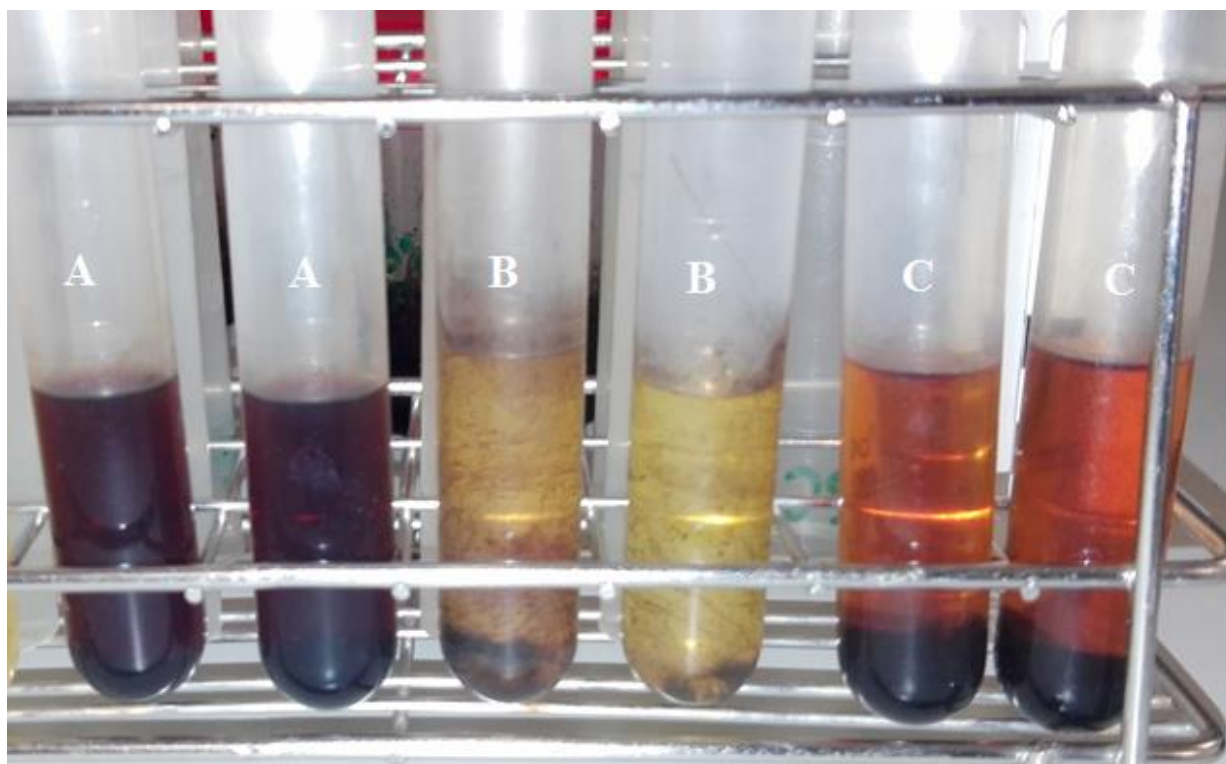
### Fases del bioaceite

El bioaceite resultó estar compuesto por una fase oleosa y otra líquida (**Figura 25** y **Figura 26**) tal y como obtuvo Zhang et al. [62]. Se determinó el PCS de la mezcla resultando tener una cantidad ínfima energética y a veces nula, de tal manera que se supuso que estaba compuesto por agua en su mayoría. Esto fue también corroborado cuando se realizó la valoración de Karl-Fisher para comprobar la humedad del bioaceite mezcla (fase oleosa y líquida) obteniendo una sobresaturación del medio de valoración, lo que indicaba porcentajes grandes de humedad. La fase acuosa parecía estar pigmentada por microgotas de la fase oleosa por lo que gran parte de ella era agua que servía de matriz para estas moléculas de la fase oleosa. Esto también se comprobó cuando se realizó la cromatografía de la fase acuosa.

La humedad en el bioaceite en estos ensayos estaba presente como compuesto muy abundante coincidiendo con Park et al. [63] y Bridgeman et al. [64] que asumieron esta gran cantidad era debida a la unión del agua con los oligómeros de lignina presentes en la biomasa por la presencia de grupos funcionales hidrofílicos polares .



**Figura 25.** Fase oleosa y fase líquida del bioaceite procedente de pirólisis (ensayos a presión máxima de pino (80 bares) (**A**) y cáscaras de almendra (85 bares) (**B**) a 350°C) tras una centrifugación previa.



**Figura 26.** Fase oleosa y líquida del bioaceite procedente de pirólisis tras una centrifugación previa. **A:** C. almendra: 350°C, 0 bar. **B:** limón: 350°C, 0 bar. **C:** C. almendra: 500°C, 0 bar.

Las fracciones de bioaceite se han representado anteriormente en otros estudios como una mezcla de ocho macro-familias con compuestos que podrían tener interés comercial [65], designadas como: compuestos volátiles no polares, compuestos polares volátiles, monolignoles, compuestos polares con volatilidad moderada, azúcares, compuestos derivados extractivos, compuestos no polares pesados y compuestos polares pesados. Los compuestos no polares volátiles se forman principalmente de alquenos y aromáticos. Los compuestos polares volátiles derivados del bioaceite incluyen compuestos con 1-5 átomos de carbono con puntos de ebullición hasta aproximadamente 149,85 °C, que incluyen principalmente cetonas tales como 2-ciclopenten-1-ona. Los monolignoles y compuestos polares con una volatilidad moderada están presentes en los bioaceites como fenoles y bencenodiolos, guayacoles y siringoles. Los compuestos derivados de extracción son ácidos grasos y resínicos, parafinas y fenantrenos. Los azúcares presentes en los bioaceites son principalmente polisacáridos.

Se pueden extraer muchos productos químicos importantes desde el punto de vista industrial, como los fenoles utilizados en la industria de las resinas, los ácidos orgánicos volátiles utilizados para la formación de desecadores, el levoglucosano, los hidroxiacetaldehídos y algunos aditivos aplicados en la industria farmacéutica, sintetizadora o fertilizante y agentes aromatizantes en los productos alimenticios [66, 67]. Los hidroxialdehídos pueden estar presentes en los bioaceites en concentraciones tan altas como 17%. Se ha reportado una alta concentración de este aldehído en el bioaceite obtenido de la pirólisis de la biomasa a base de madera [68]. Se utilizan como agente bronceador para el queso, el pescado, la carne, las aves de corral y las salchichas. Se ha patentado y comercializado una serie de productos aromatizantes de los alimentos, basados en el bioaceite,

comercializados por Red Arrow Products Company (EEUU) y por Chemviron (Alemania) [68]. La comercialización de estas sustancias químicas especiales a partir de bio-aceites requiere más dedicación a desarrollar técnicas confiables de bajo costo de separación y refinado.

Los compuestos fenólicos presentes en el bioaceite, como metilfenoles (cresoles), metoxifenoles (guayacol), metoxipropenilfenol (isoeugenol), etc., tienen un potencial económico significativo en las industrias alimentaria, farmacéutica y de la pintura [69, 70]. Patel et al. [71] demostraron un método de extracción selectiva de fenoles del bioaceite producido a partir de pirólisis de bagazo de caña de azúcar por vía de extracción de fluido supercrítico (SCFE). Los fenoles y fenoles sustituidos obtenidos después de la extracción pueden utilizarse como fenoles naturales para preparar resinas de fenol-formaldehído, lo que reduce la dependencia de fenoles basados en petróleo para la fabricación de resinas. Pavlath y Gregorski [72] pirolizaron cinco productos de carbohidratos (amilasa, celobiosa, celulosa, glucosa y maltosa) y demostraron que se producían furfural y alcohol furfurílico hasta un 30% y 12-30% respectivamente. El alcohol furfurílico es un intermedio químico útil en la fabricación de prepolímeros de resina de furano, que son explotados en materiales compuestos de matriz polimérica termoestables, cemento, adhesivos, resinas de moldeo y revestimientos. El alcohol furfurílico también se usa para la producción de alcohol tetrahidrofurfurílico que se usa como disolvente no peligroso en formulaciones agrícolas y como adyuvante para ayudar a los herbicidas a penetrar en la estructura foliar. El furfural es un importante disolvente químico que puede usarse para fabricar otros productos químicos furanos, como el ácido furoico, a través de la oxidación y el propio furano mediante la descarbonilación en fase de vapor catalizada con paladio [73].

### **Poder calorífico superior de los bioaceites obtenidos**

El bioaceite de la fase oleosa de los ensayos a 350°C y presión 0 bar presentó valores cercanos a un combustible fósil (40,7 MJ/kg) [17, 18] para todos los bioaceites derivados de las diferentes materias primas estudiadas lo que indica un gran potencial como biocombustible.

También presentaron PCS asimilables a un combustible fósil con gran potencial de uso los siguientes bioaceites obtenidos:

- Bioaceite derivado de las cáscaras y albedos de limón: 500°C y 40 bar (32,13 MJ/kg).
- Bioaceite derivado de las cáscaras y albedos de limón: 350°C y 40 bar (37,05 MJ/kg).

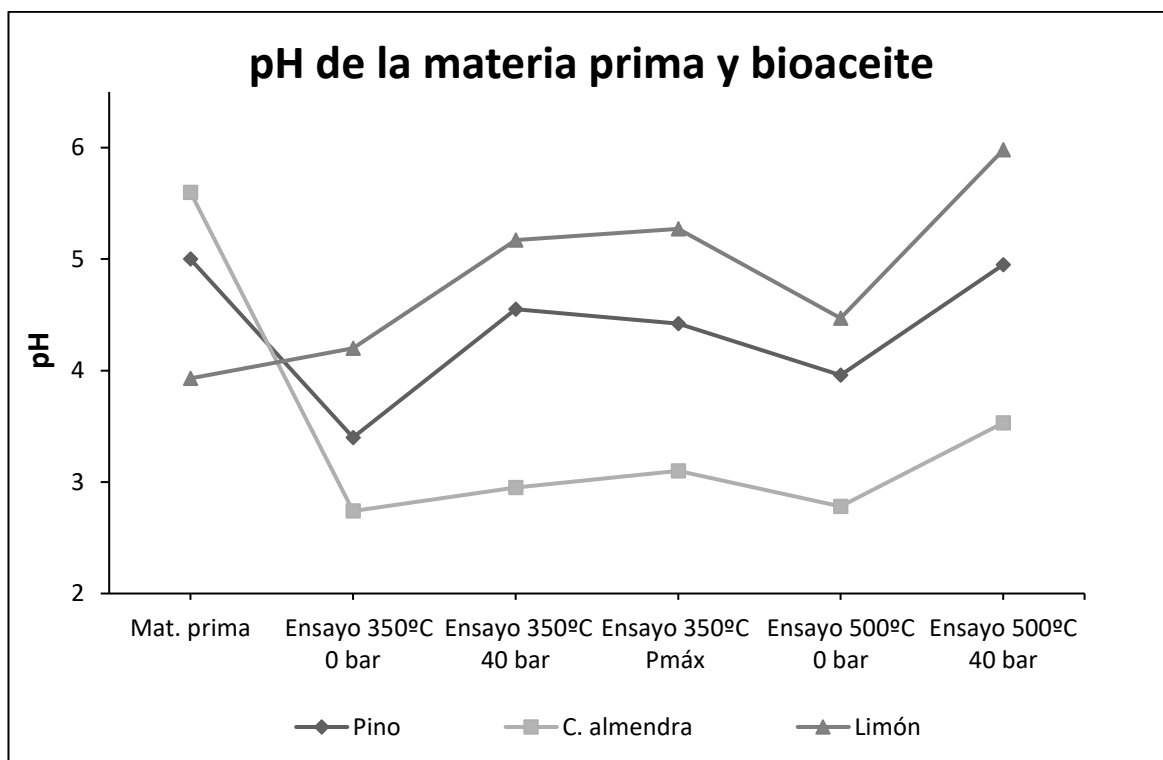
También se obtuvieron algunos bioaceites que se acercan a los valores dados por combustibles oxigenados como el metanol (23 MJ/kg) y el etanol (30 MJ/kg). Estos bioaceites también pueden ser usados para la generación de energía [74]:

- Bioaceite derivado del pino: 500°C y 0 bar (26,56 MJ/kg).
- Bioaceite derivado del pino: 500°C y 40 bar (22, 72 MJ/kg).
- Bioaceite derivado de la cáscara de almendra (20,93 MJ/kg).

Aquellos bioaceites con un PCS por debajo de 10 MJ/kg no son aptos para su uso energético por su baja rentabilidad (existen materiales más económicos de producir/obtener) [74].

## pH

En la **Figura 27** se muestra el pH del bioaceite en función de los diferentes ensayos y la materia prima.



**Figura 27.** pH del bioaceite de los diferentes ensayos en función de la materia prima.

Todos los bioaceites analizados mostraron un pH ácido (2-5). El bajo pH de los bioaceites sugiere que están compuestos en su mayoría de ácidos orgánicos y, por tanto, tendrán gran cantidad de oxígeno. Bridgwater et al. [56] encontraron en diversos bioaceites un contenido de oxígeno de hasta el 35-40%. La mayoría de estos compuestos entran en la categoría de ácidos carboxílicos, hidroxialdehídos, hidroxicetonas, azúcares y fenoles [75].

La materia prima fue un factor muy influyente. Los valores de pH más bajos correspondieron a los bioaceites derivados de la cáscara de almendra (en torno a 3) mientras que los valores de pH más altos correspondieron a los bioaceites derivados de las cáscaras y albedos de limón (pH 4-5). Fue destacable que al aumentar la presión tanto a 500°C como a 350°C aumentaba el pH para todos los bioaceites derivados. Para una temperatura de 500°C y una presión de 40 bar se daban los mayores valores de pH para todos los bioaceites, seguidos de la temperatura 350°C y máxima presión (a excepción del pino carrasco con un ligero valor mayor a 350°C y 40 bar que a presión máxima).

### **Problemática del bioaceite**

Tras los resultados expuestos se ha de idear un refinado del bioaceite debido a la elevada humedad, la gran cantidad de oxígeno y los valores bajos de pH.

La humedad en el bioaceite es una fracción indeseable, ya que reduce el valor de calentamiento y también disminuye las tasas de combustión. La homogeneidad en el biocombustible es importante y la presencia de humedad conduce a la estratificación o a la separación parcial de fases, y problemas de filtración[76]. Debido a la reactividad de los grupos funcionales oxigenados, el bioaceite tiene inestabilidad térmica y dificultades de almacenamiento [77].

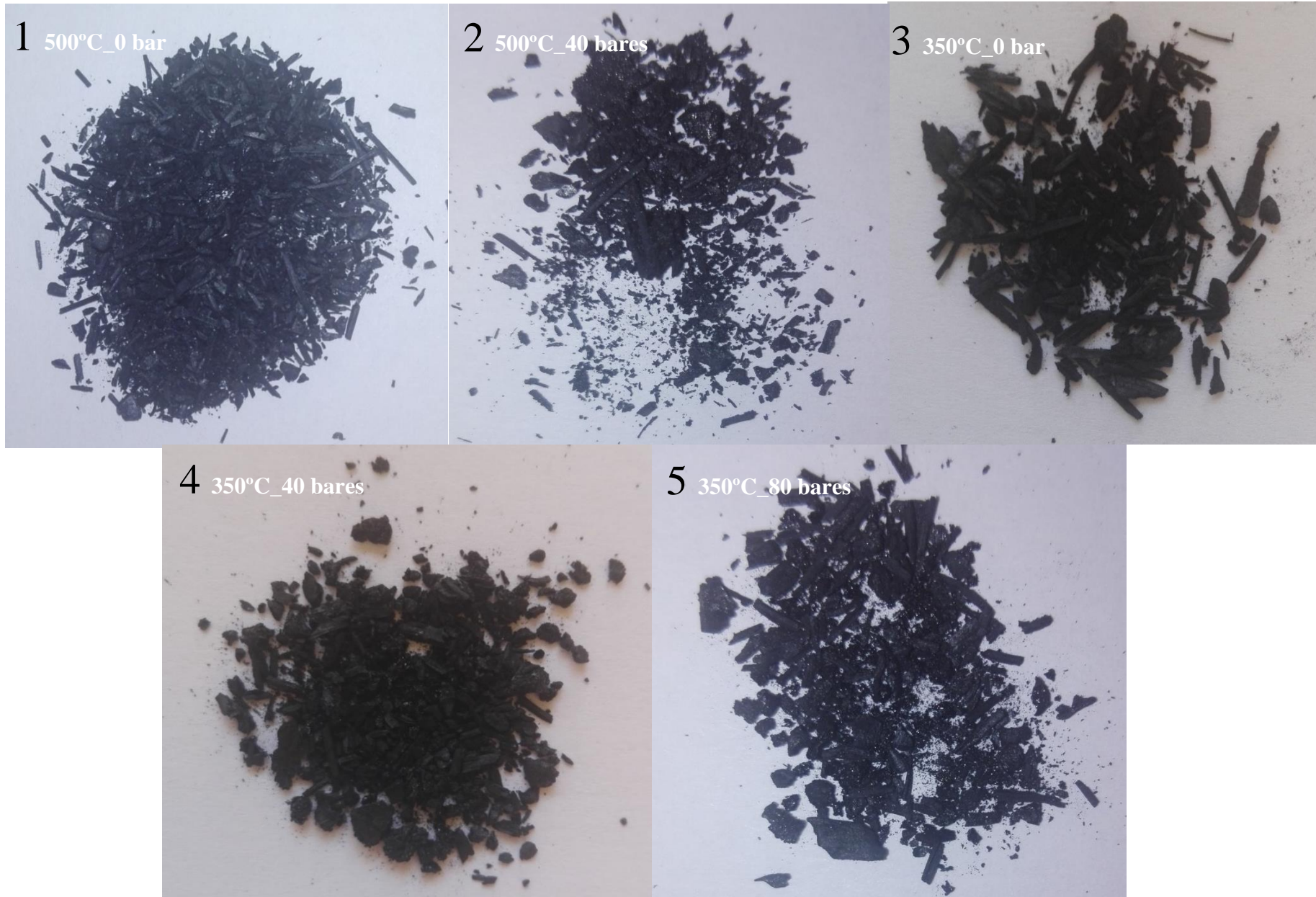
Los bajos valores de pH atribuidos a la presencia de compuestos de ácidos orgánicos (por ejemplo, ácidos acético y fórmico) en el bioaceite pueden causar corrosión del recipiente y en la tubería. Estos aceites son corrosivos para materiales de construcción convencionales tales como acero al carbono y aluminio [9].

## 5.5. Materias primas y biocarbones derivados

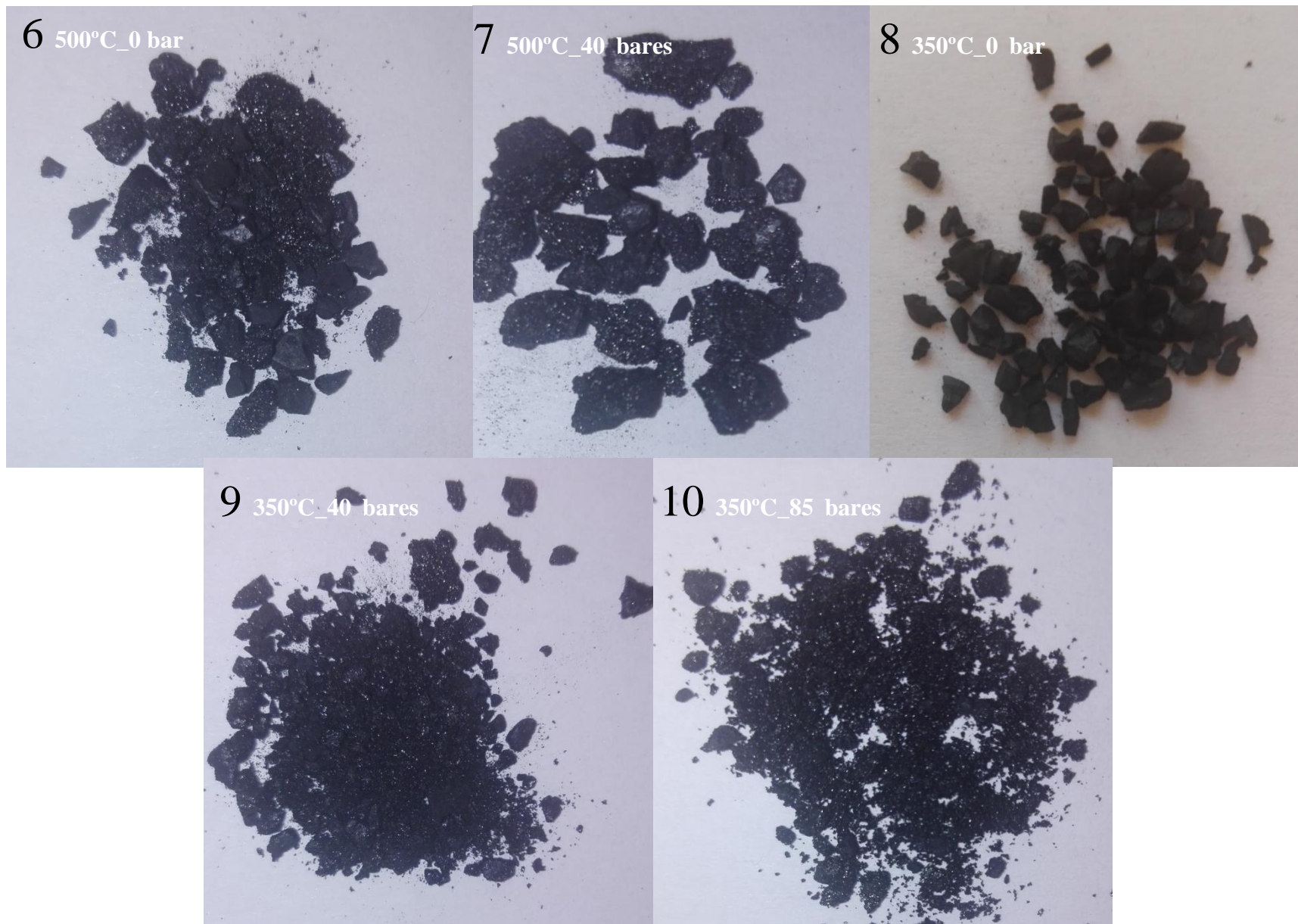
### 5.5.1. Propiedades físico-químicas generales

Las **Figuras 28, 29 y 30** muestran el aspecto visual de los biocarbones obtenidos procedentes de las diferentes materias primas estudiadas tras el proceso de pirólisis. Todos presentaron un color oscuro típico del carbón. Eran muy heterogéneos respecto a granulometría. En el caso del pino carrasco, sus biocarbones conservaban la forma alargada de las hojas. Los biocarbones de las cáscaras de almendra presentaron una granulometría muy parecida a la materia prima inicial. En el caso de los biocarbones derivados del limón su granulometría era mucho más pequeña posiblemente debido a la poca dureza de la materia prima inicial. Los producidos a presión fueron más compactos. En el caso de los biocarbones derivados del pino carrasco y cáscara de almendra tenían reflejos grises propios del grafito.

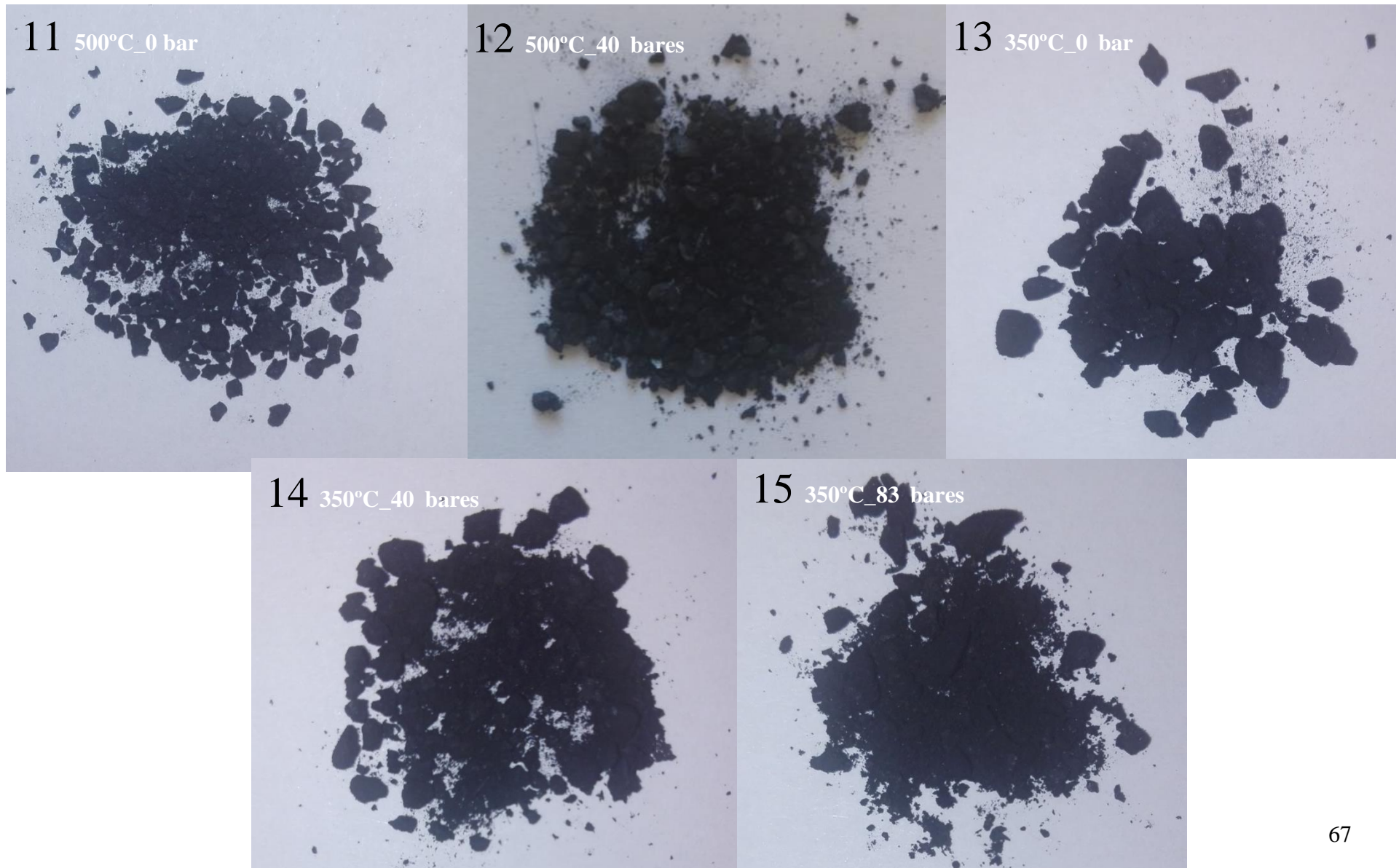




**Figura 28.** Biocarbones obtenidos con el pino como materia prima inicial. El número en el margen de las fotos corresponde al número de ensayo, los números en blanco las condiciones operativas durante la pirólisis.

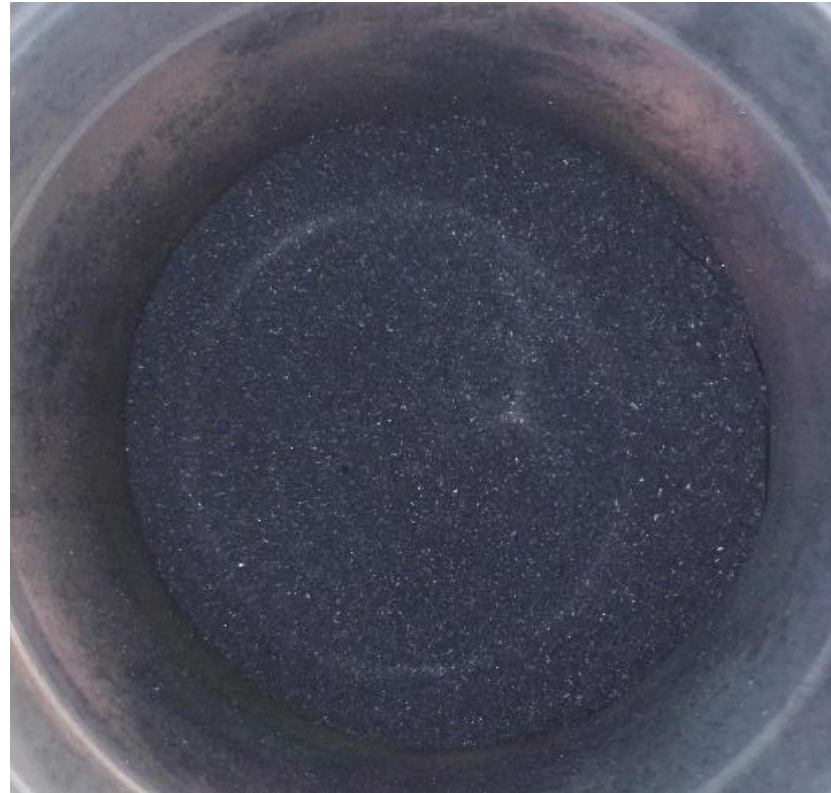


**Figura 29.** Biocarbones obtenidos con cáscaras de almendra como materia prima inicial. El número en el margen de las fotos corresponde al número de ensayo, los números en blanco las condiciones operativas durante la pirólisis.



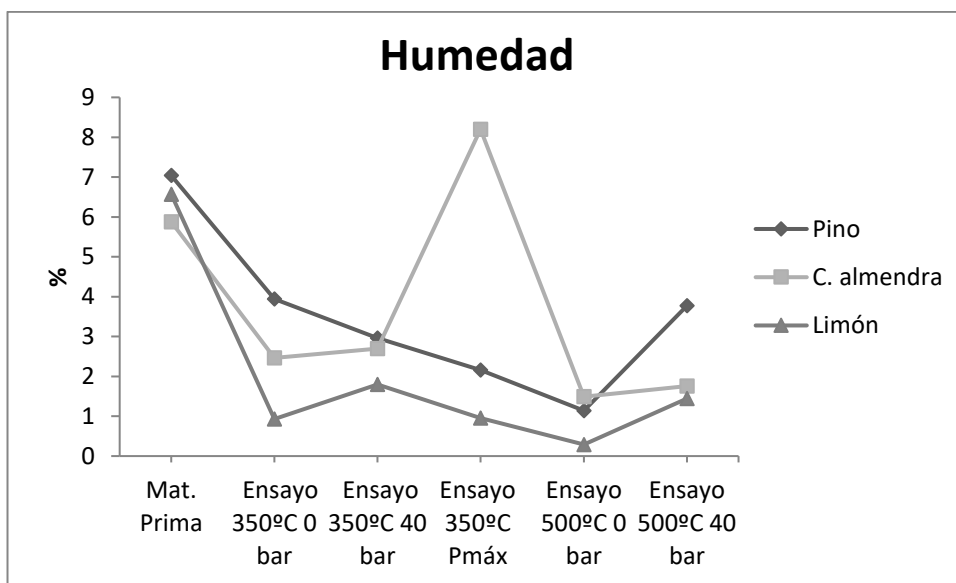
**Figura 30.** Biocarbones obtenidos con cáscaras de limón y albedo como materia prima inicial. El número en el margen de las fotos corresponde al número de ensayo, los números en blanco las condiciones operativas durante la pirólisis.

Se tritararon los biocarbones para reducir su granulometría y conseguir una mayor homogeneización. Su aspecto final para todos fue el siguiente (**Figura 31**):



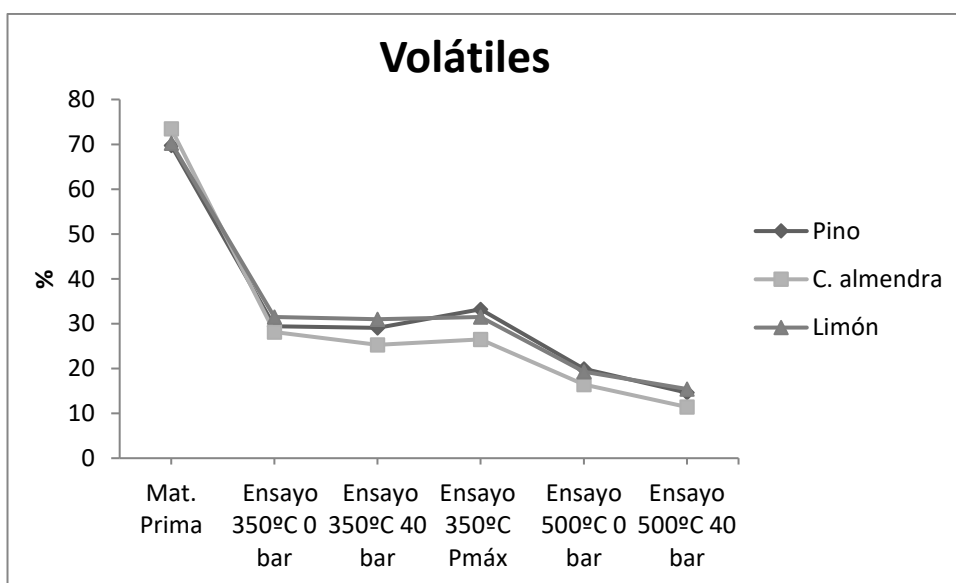
**Figura 31.** Biocarbón tras el molido.

Las **Figuras 32-35** muestran los resultados obtenidos para la caracterización de las materias primas y sus biocarbones derivados (humedad, volátiles, carbono fijo y ceniza) bajo las diferentes condiciones de pirólisis.



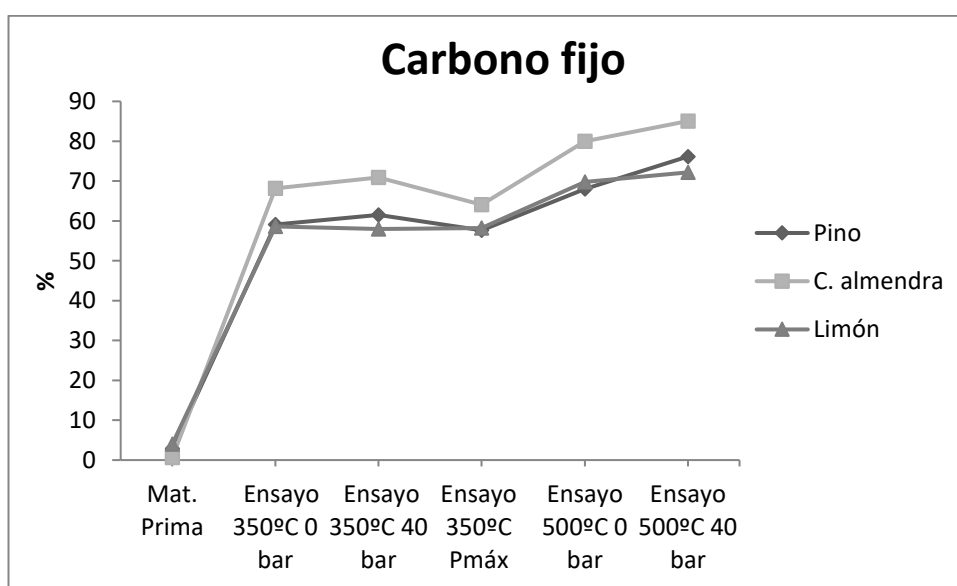
**Figura 32.** Porcentajes de humedad para los biocarbones de diferentes ensayos y materia prima.

En la **Figura 32** se muestran los porcentajes de humedad para los biocarbones de diferentes ensayos y materias primas. Se observó que las materias primas tenían una humedad inicial menor del 10%. Con la pirólisis el porcentaje de humedad disminuía, sin embargo, existieron dos biocarbones especialmente higroscópicos: el biocarbón derivado de la cáscara de almendra pirolizado a presión máxima con una temperatura de 350°C y el biocarbón derivado del pino carrasco pirolizado a 40 bar y 500°C.



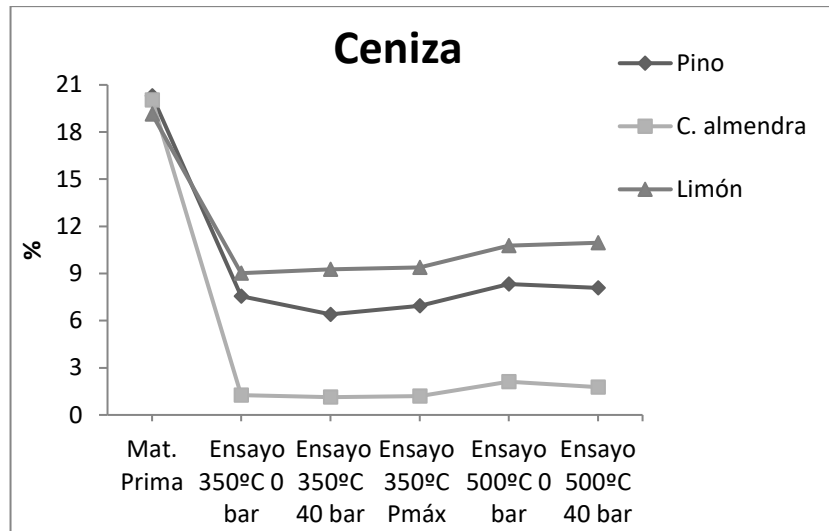
**Figura 33.** Porcentajes de volátiles para los biocarbones de diferentes ensayos y materia prima.

En la **Figura 33** se muestra que en general todos los biocarbones tuvieron un contenido similar de volátiles a 350°C (promedio 29,5 ± 2,6 %) y 500°C (promedio 16,19±3,14%); eran ligeramente inferiores en los biocarbones derivados de la cáscara de almendra para ambas temperaturas (promedio 26,62±1,43% a 350°C y promedio 13,93 ± 3,55% a 500°C). Se observó claramente que el contenido de volátiles disminuyó en todos los biocarbones a 500°C y a 40 bares para esa misma temperatura. A 350°C las diferencias de presión no parecieron tener efectos apreciables. Respecto a la materia prima, al pirolizar sufrió una brusca bajada en los volátiles en torno al 40 %. El contenido de materia volátil de la biomasa varió de 69% a 73% con pocas diferencias. Los valores típicos de biomasa oscilaron entre 65% y 85% [58]. Estos valores son más altos que los del carbón. Por lo tanto, estos materiales son fáciles de encender, incluso a temperaturas relativamente bajas [59]. La biomasa con alta materia volátil tiene la conversión más alta en bioaceite, en comparación con la biomasa con alto carbono fijo más adecuada para la producción de biocarbón [60].



**Figura 34.** Porcentajes de carbono fijo para los biocarbones de diferentes ensayos y materia prima.

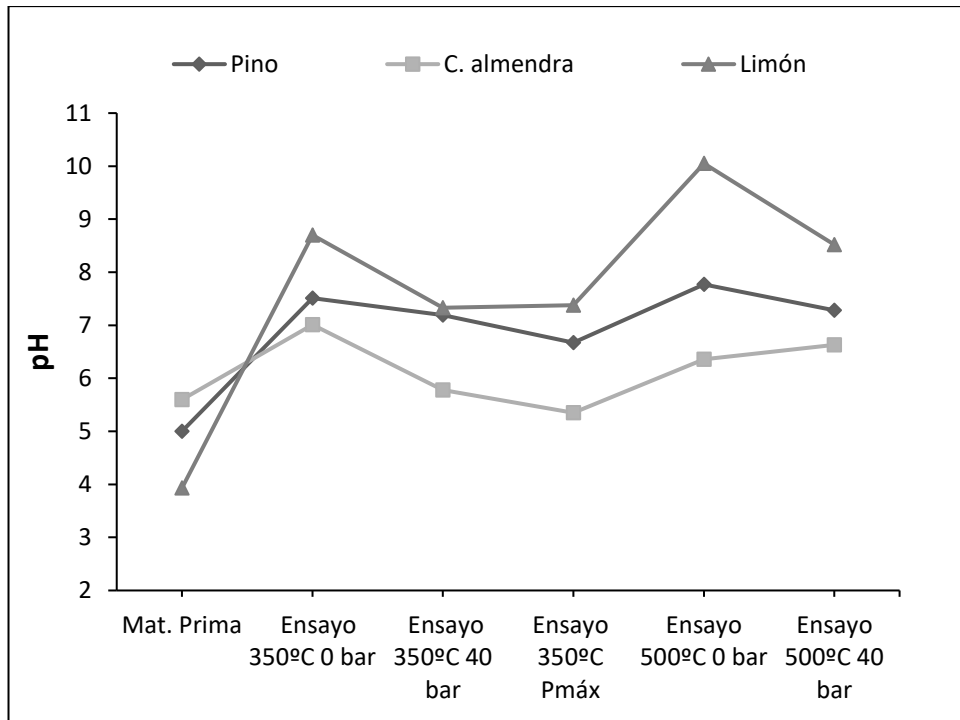
Respecto al carbono fijo (**Figura 34**) se dieron valores entre el 58-85% en los biocarbones. El contenido en carbono fijo fue mayor para 500°C y 40 bares para todos los biocarbones derivados, siendo el mayor valor el biocarbón derivado de la cáscara de almendra con un 85 %, seguido del pino carrasco con un 76 % en esas mismas condiciones. A la temperatura de 350°C el carbono fijo se incrementó al subir la presión a 40 bar para los biocarbones derivados del pino carrasco y cáscaras de almendra, pero esto no ocurrió con el biocarbón derivado de cáscaras y albedos de limón. Se observó un notable incremento del carbono fijo respecto a la materia prima, lo que indicó claramente un aumento en la materia fija al someterla a pirólisis convirtiendo la biomasa en recalcitrante. El carbono fijo de la materia prima fue bastante bajo (de 0,61-4,00 %) en contraste con otros estudios dónde suele oscilar entre 7-20% [43, 58], siendo el valor más bajo el encontrado en la cáscara de almendra.



**Figura 35.** Porcentajes de cenizas para los biocarbones de diferentes ensayos y materia prima.

Los porcentajes de ceniza (**Figura 35**) oscilaron entre el 1-10 %. Los mayores porcentajes de cenizas fueron para los biocarbones derivados de cáscaras y albedos de limón (9-10%) y pino carrasco (6-8%). Los valores más bajos fueron para los biocarbones derivados de las cáscaras de almendras (1-2%). Se observó un efecto al incrementar la temperatura a 500°C ya que para todos los biocarbones el contenido de cenizas aumenta. Este efecto confirma resultados previos como los de Novak et al. [78] y Zornoza et al. [42]. No existieron efectos destacables al aumentar la presión.

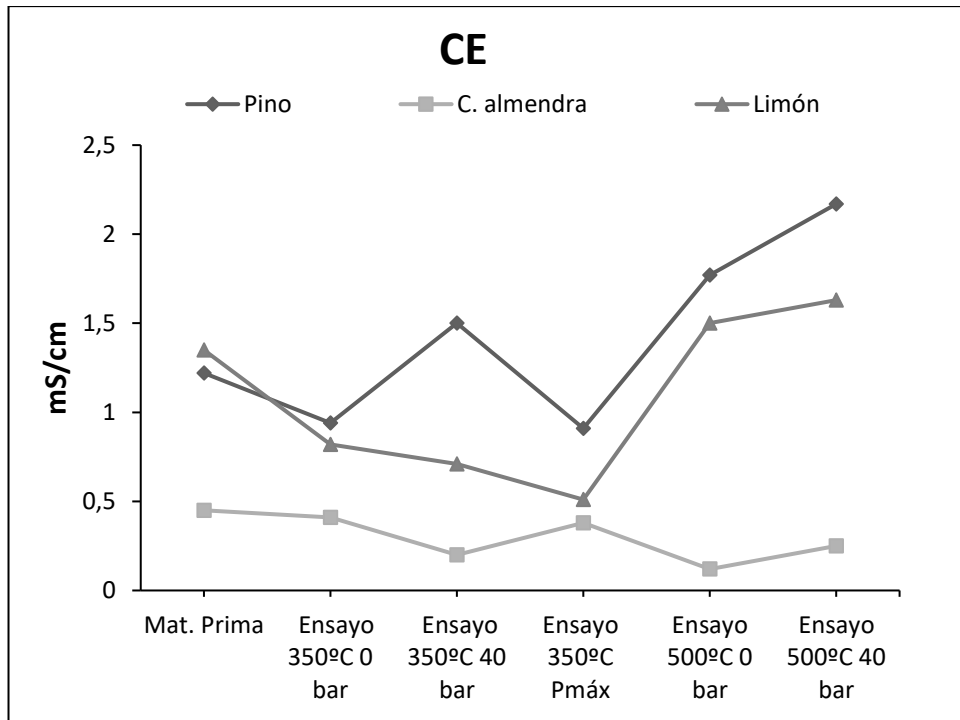
Las **Figuras 36-40** muestran los resultados de pH, CE, C, N e H de las materias primas y sus biocarbones derivados según las diferentes condiciones de pirólisis. La composición elemental para la biomasa varió de 46% a 48% de C, y aproximadamente 6% de H, similar a estudios previos que presentaron intervalos de 40% a 60% de C y de 5 a 8% de H [59].



**Figura 36.** pH de las materias primas y biocarbones derivados.

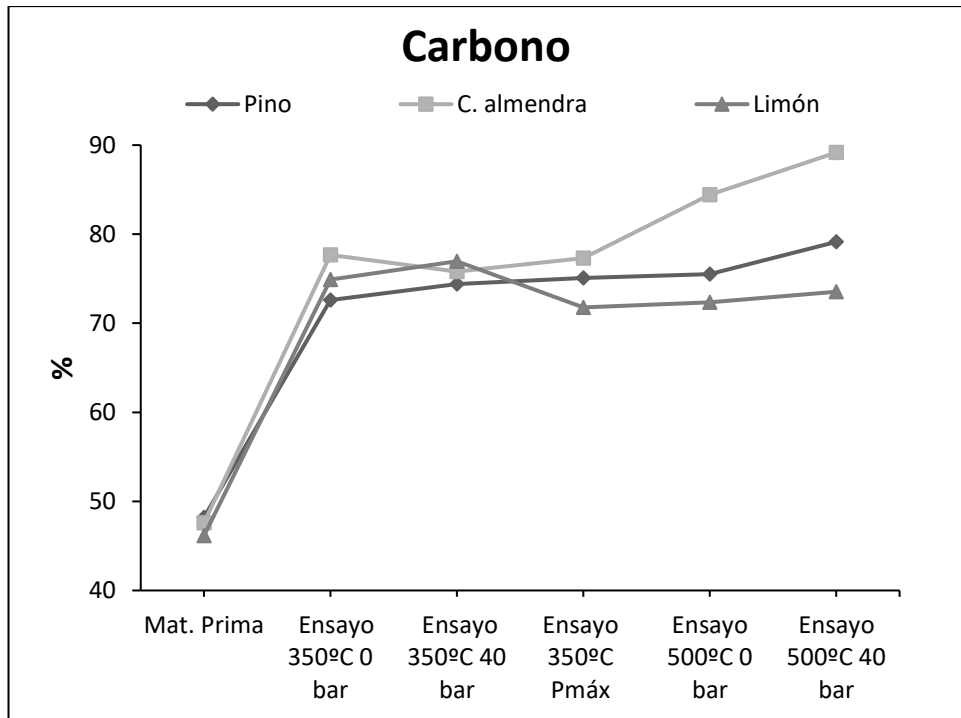
Pirolizar todas las materias primas incrementó su pH, aunque este varió para la mayoría alrededor del pH neutro (promedio  $6,9 \pm 1,5$ ) sin provocar biocarbones muy alcalinos, excepto a la temperatura de 500°C en la cáscara de limón (**Figura 36**). Catrell et al. [79] y Cely et al. [80] corroboraron que conforme se aumenta la temperatura se incrementa el pH y la magnitud de estos incrementos dependía de la materia prima. En este estudio, en general, no se observaron incrementos de pH con la temperatura, pero sí que pareció ser observable ligeras diferencias entre materias primas (muy apreciable en limón con mayor alcalinidad). Además, para todos los biocarbones, el pH disminuyó ligeramente al incrementar la presión. Los suelos con un pH entre 6-7 son considerados óptimos para el crecimiento de los cultivos [81]. El uso de biocarbones altamente alcalinos puede tener impactos negativos en los suelos con capacidad de tamponamiento bajo [78] pero podrían ser beneficiosos para reducir la toxicidad de algunos bioelementos en condiciones ácidas [82]. Ajustando el pH del suelo, el biocarbón es capaz de inhibir o promover el intercambio de compuestos de señalización que regulan la actividad microbiana específica del suelo [83].





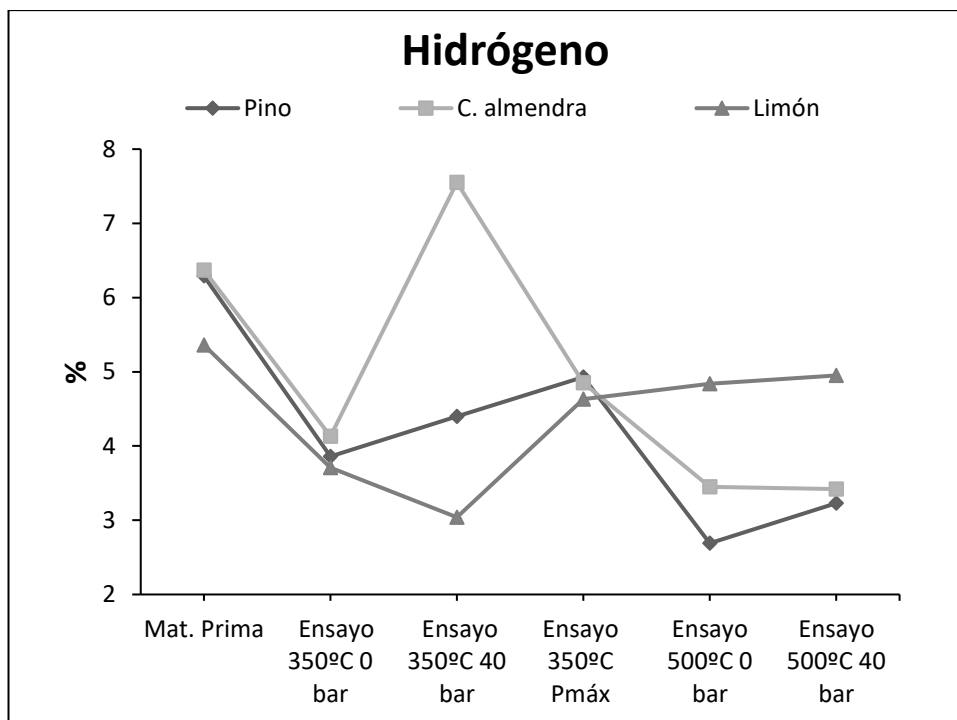
**Figura 37.** Conductividad eléctrica de las materias primas y biocarbones derivados.

También fue apropiado caracterizar los valores de la CE de los biocarbones para evitar la creación de efectos no deseados de las sales en los suelos, especialmente a altas tasas de aplicación de biocarbón [84] (**Figura 37**). Se obtuvieron valores de CE de 2,17-0,12 mS/cm lo que indica un bajo porcentaje en sales para todos los biocarbones. El efecto de la materia prima sobre la CE fue apreciable, con menores valores en los biocarbones derivados de las cáscaras de almendra ( $0,27 \pm 0,12$  mS/cm) que en el pino carrasco ( $1,45 \pm 0,54$  mS/cm) y limón ( $1,03 \pm 0,48$  mS/cm). No se observó ningún efecto de la temperatura ni de la presión sobre la CE. La materia prima pareció ser el único factor influyente ya que las cáscaras de almendra presentaron la menor conductividad ( $0,45$  mS/cm), como sus biocarbones derivados, mientras que para el pino carrasco y cáscaras y albedos de limón los valores fueron más altos ( $1,22$  mS/cm y  $1,35$  mS/cm respectivamente).



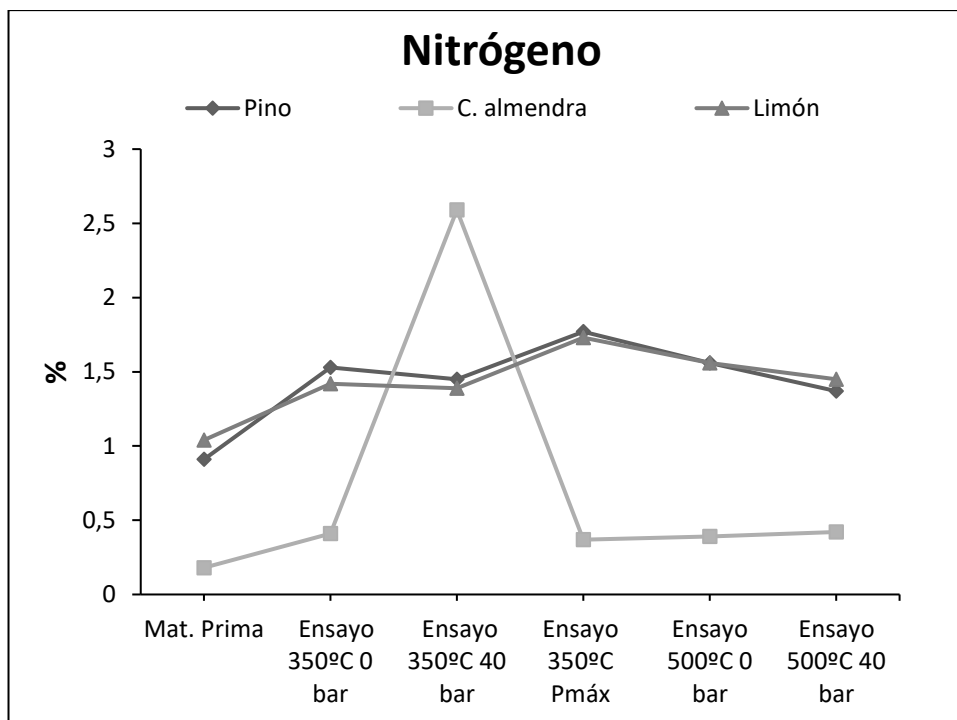
**Figura 38.** Porcentajes de carbono para los biocarbones de diferentes ensayos y materia prima.

Pirolizar las materias primas supuso un gran incremento en C en los biocarbones (promedio de  $76,7 \pm 4,7\%$ ) con respecto a la materia prima sin tratar (promedio de  $47,3 \pm 1,1\%$ ) (**Figura 38**). Los biocarbones derivados de la cáscara de almendra fueron los que tuvieron mayor contenido en carbono (promedio de  $80,9 \pm 5,7\%$ ). El contenido en C se incrementó en todos los biocarbones a medida que aumentó la presión y la temperatura, con mayores porcentajes a 500°C y 40 bar. El aumento de C con el aumento de la temperatura de pirólisis ha sido observado por otros autores tales como Kaal et al. [85] y Al-Wabel et al. [86].



**Figura 39.** Porcentajes de hidrógeno para los biocarbones de diferentes ensayos y materia prima.

El contenido de H de todos los biocarbones (promedio  $4,24\% \pm 1,17$ ) disminuyó con respecto a la materia prima (promedio  $6,06 \pm 0,56 \%$ ), a excepción del biocarbón derivado de las cáscaras de almendra y pirolizado a  $350^{\circ}\text{C}$  y 40 bar con un valor de 7,55 %. Para todos los biocarbones el contenido de H fue menor conforme se aumentaba la temperatura de 350 a  $500^{\circ}\text{C}$ . Esta tendencia de pérdida de hidrógeno con el incremento de la temperatura es debido a la deshidratación y descarboxilación [78]. Para los biocarbones derivados del pino carrasco pareció observarse un efecto de la presión aumentando el contenido de hidrógeno a  $500^{\circ}\text{C}$  y  $350^{\circ}\text{C}$ . Para los biocarbones derivados de la cáscara de limón y albedos este efecto sólo fue observable a  $350^{\circ}\text{C}$ .

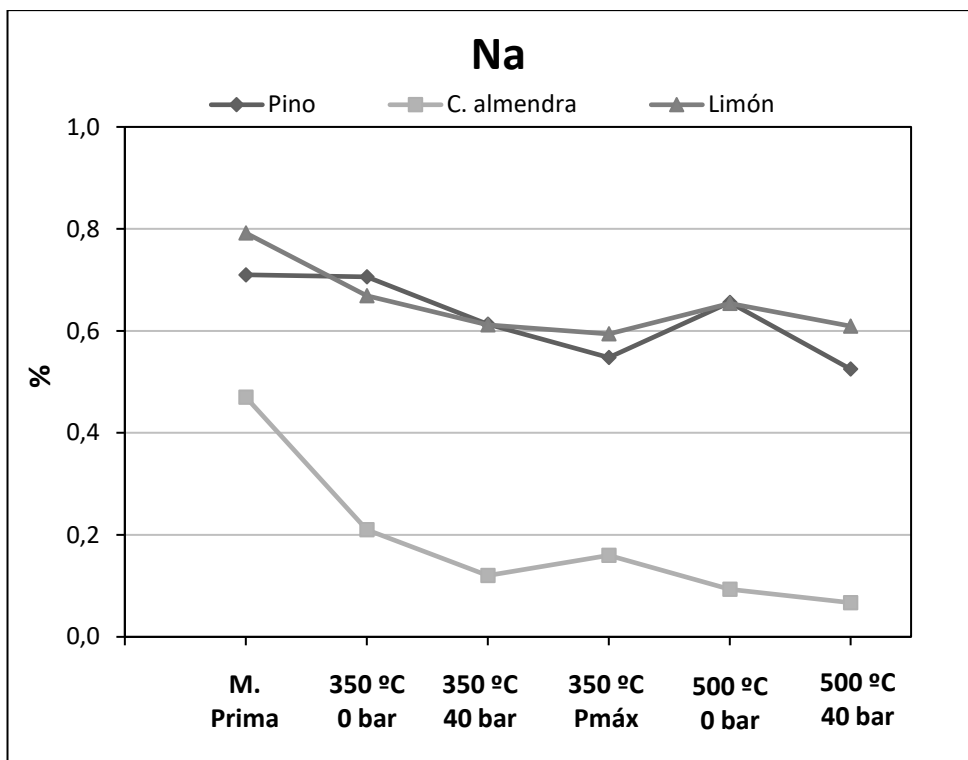


**Figura 40.** Porcentajes de nitrógeno para los biocarbones de diferentes ensayos y materia prima.

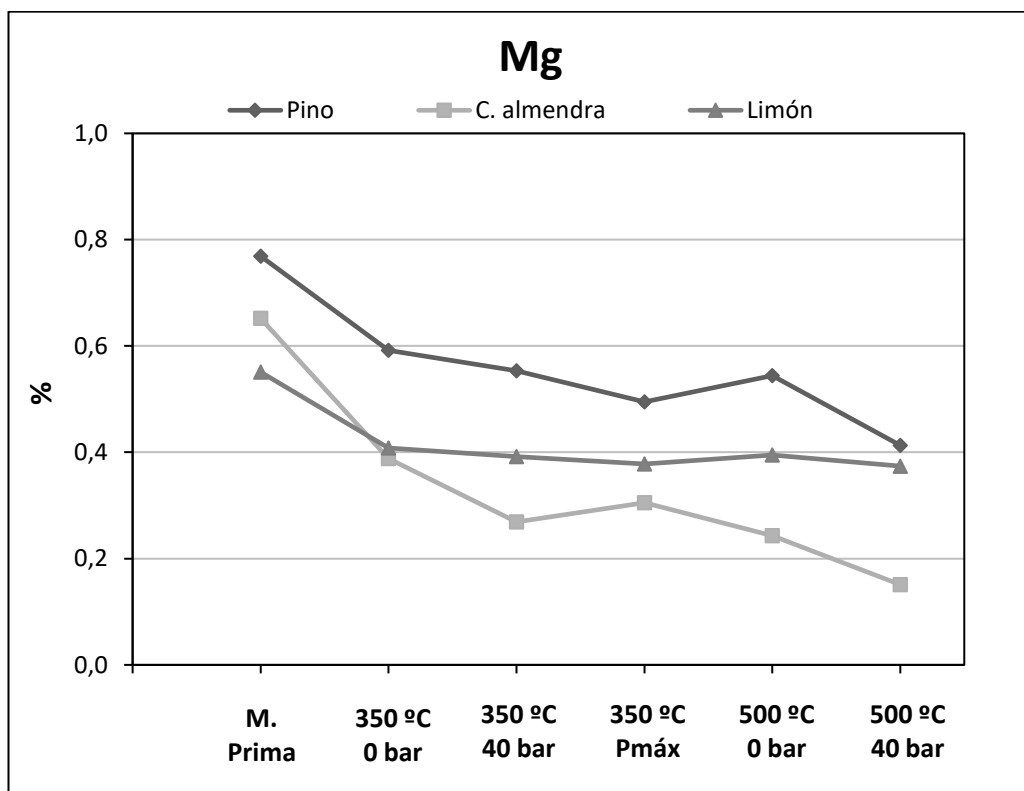
El contenido en N se incrementó en todos los biocarbones (promedio  $1,29 \pm 0,63\%$ ) respecto a la materia prima (promedio  $0,71 \pm 0,46\%$ ), siendo la mayoría de biocarbones derivados de la cáscara de almendra los de menor contenido de N (promedio  $0,83 \pm 0,98\%$ ), heredado de un menor contenido en la materia prima original ( $0,18\%$ ) (**Figura 40**). Sin embargo, el mayor contenido de N en todos los biocarbones lo presentó el biocarbón derivado de la cáscara de almendra con un valor de  $2,59\%$  a una temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$  y  $40\text{ bar}$ . Tras estos resultados se deduce que el contenido en N parece estar fuertemente influenciado por la materia prima. No se observó ningún efecto de la presión a excepción del caso comentado anteriormente (biocarbón derivado de cáscaras de almendra a  $350^{\circ}\text{C}$  y  $40\text{ bar}$ ). Las investigaciones de Novak et al. [78], Kaal et al. [85] y Al-Wabel et al. [86] indicaron descensos en el porcentaje de N con la temperatura pirólisis por la pérdida de compuestos volátiles de nitrógeno durante la pirólisis (amonio,  $\text{N}_2$ ...). Catrell et al. [79] sí que encontraron aumentos en el contenido de N con la pirólisis a  $350^{\circ}\text{C}$  con respecto a la materia prima original. Esto puede deberse a que el N recalcitrante se forma en compuestos heterocíclicos [87].

## 5.5.2. Espectrometría de fluorescencia de rayos X

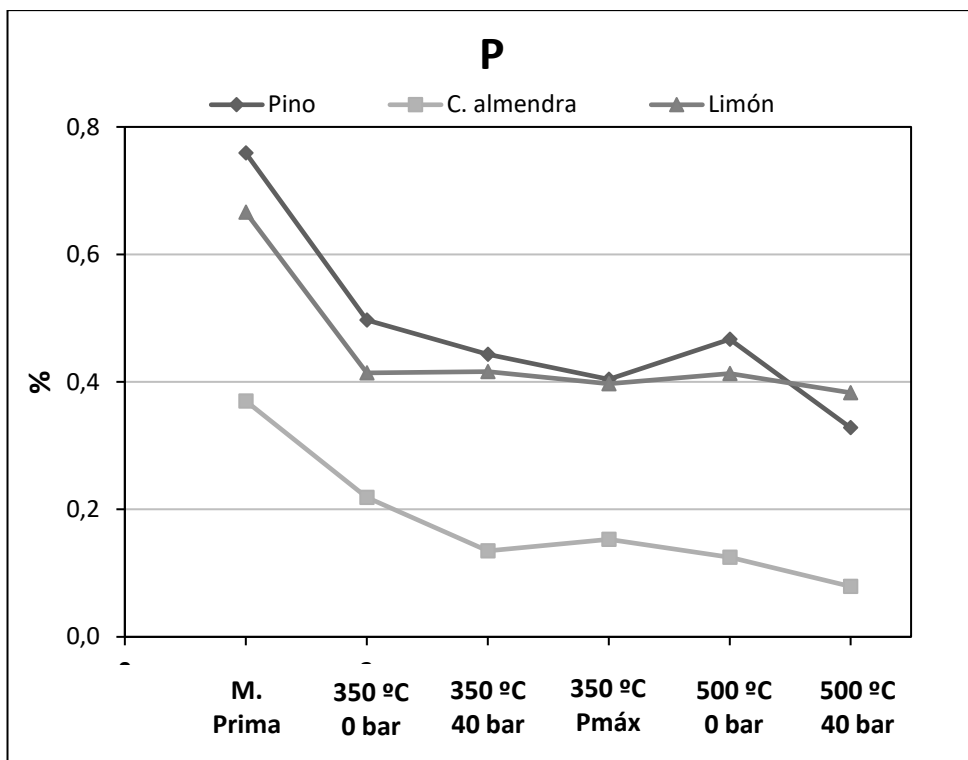
Las **Figuras 41-51** muestran los porcentajes de diferentes nutrientes (Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu y Zn) existentes en las materias primas y biocarbones derivados tras la espectrometría de fluorescencia de rayos X. El Ca y el K fueron los elementos mayoritarios para todas las materias primas y biocarbones. El Ca presentó mayor concentración en las cáscaras y albedos de limón con un 20,36%, mientras que el contenido en K fue mayor en las cáscaras de almendra con un 13,80%. Los elementos con menor concentración fueron el Cu (mayor en las cáscaras de almendra con un 0,41%), Zn (mayor en las cáscaras de almendra con un 0,12%) y Mn (mayor en el pino carrasco con un 0,056%). Todos los biocarbones presentaron un menor contenido de elementos respecto a sus materias primas, a excepción del Mn que se incrementó con la pirólisis en los biocarbones derivados de la cáscara de almendra y cáscaras y albedo de limón. Las pérdidas de los elementos fueron más acusadas en los biocarbones derivados de las cáscaras de almendra, mientras que las menores pérdidas de nutrientes respecto a la materia prima original fueron para los biocarbones derivados del pino carrasco. Estudios previos observaron una tendencia inversa, ya que los biocarbones se enriquecían en nutrientes conforme se incrementaba la temperatura [42, 78]. Estos autores justificaron esta tendencia como consecuencia de un aumento en el contenido de cenizas con la temperatura, que contenía la mayor parte de nutrientes, que no se pierden por volatilización. No obstante, la mayor parte de los trabajos consultados trabajaron con condiciones de pirólisis en las que se focalizaron solo en una de las fases de los productos generados (py-gas, bioaceite o biocarbón), de manera que no trabajaron con condiciones operacionales que favorecieran la producción de las tres fases. No ha sido posible encontrar trabajos en los que se reportaran datos de las tres fases como se ha hecho en este trabajo fin de máster. De este modo, Zornoza et al. [42] y Novak et al. [78] llevaron a cabo los procesos de pirólisis en hornos en los que la recuperación de bioaceite era imposible, y por tanto o bien se perdían como volátiles o los compuestos oleosos quedaban retenidos en la fracción sólida. Este hecho condujo a que todos los nutrientes se concentraran en la fase sólida. En este trabajo fin de máster se obtuvieron tres fases diferenciadas como producto final del proceso de pirólisis, por lo que parte de los nutrientes de la materia prima pudieron quedar retenidos en la fase líquida del bioaceite, conduciendo a una reducción de su concentración en el biocarbón.



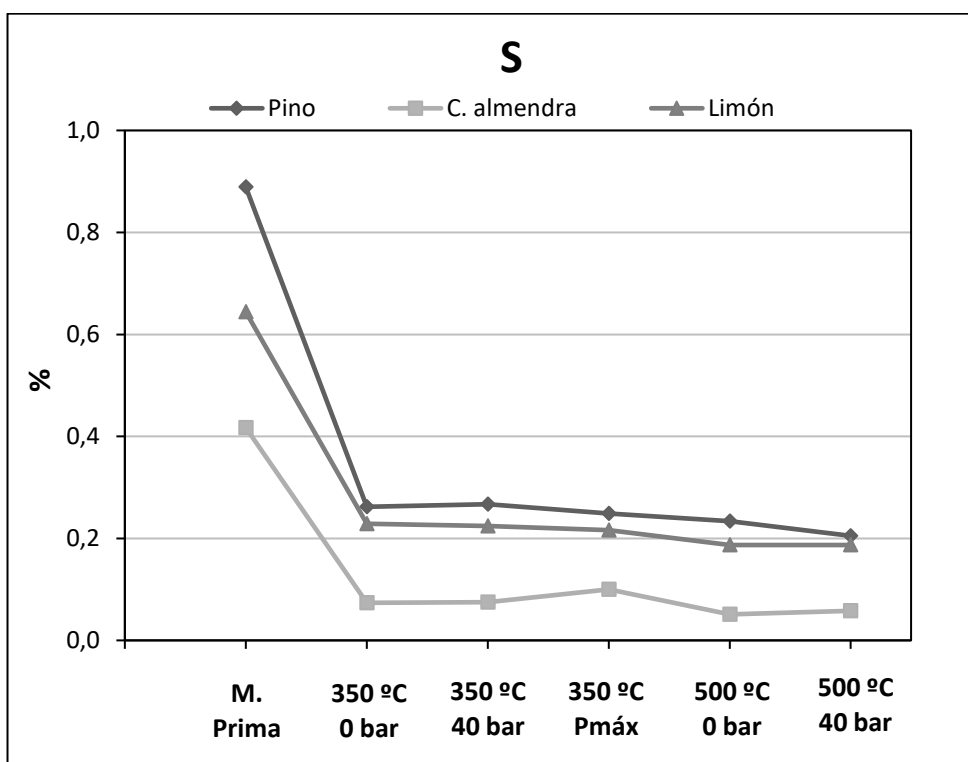
**Figura 41.** Contenido de sodio en las materias primas y biocarbones derivados.



**Figura 42.** Contenido de magnesio en las materias primas y biocarbones derivados.



**Figura 43.** Contenido de fósforo en las materias primas y biocarbones derivados.



**Figura 44.** Contenido de azufre en las materias primas y biocarbones derivados.

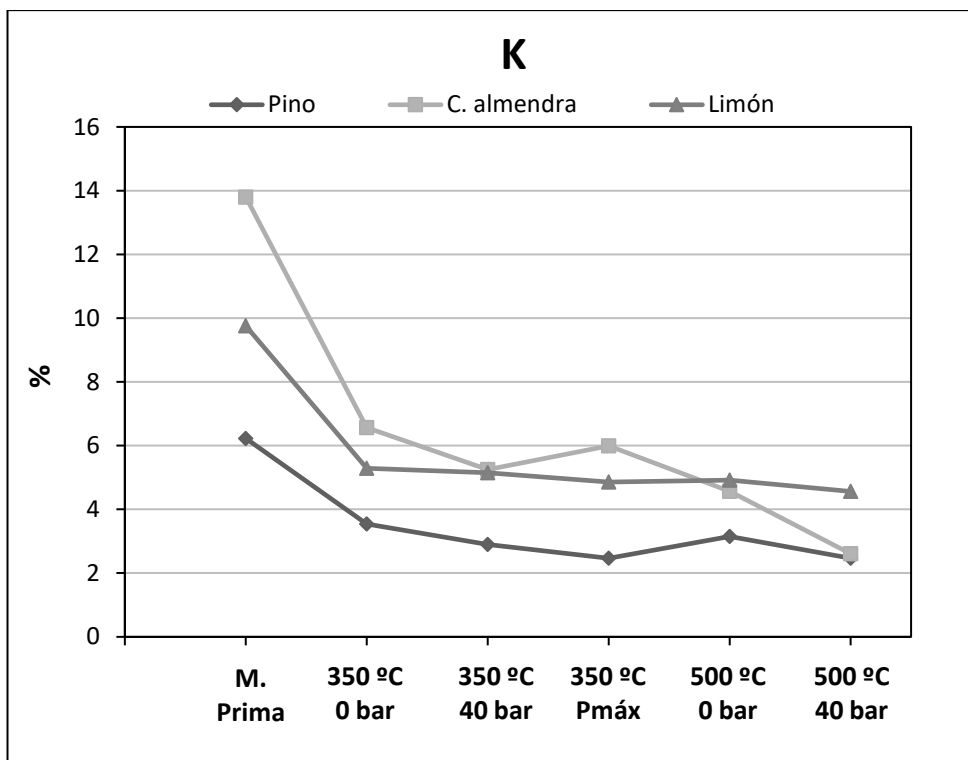


Figura 45. Contenido de potasio en las materias primas y biocarbones derivados.

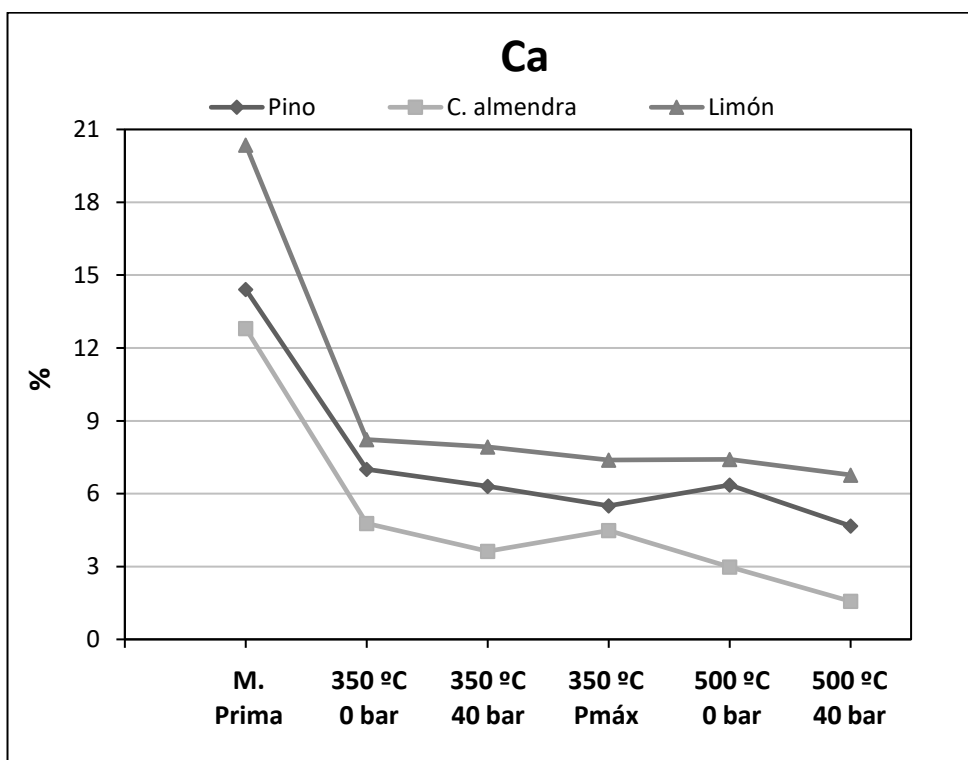
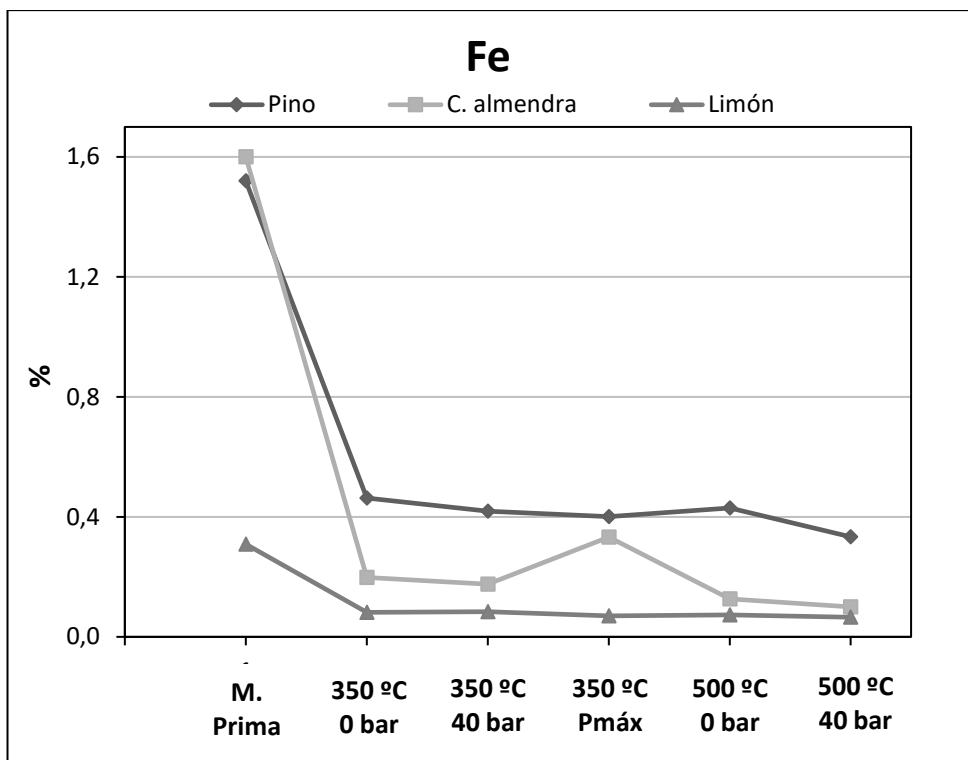
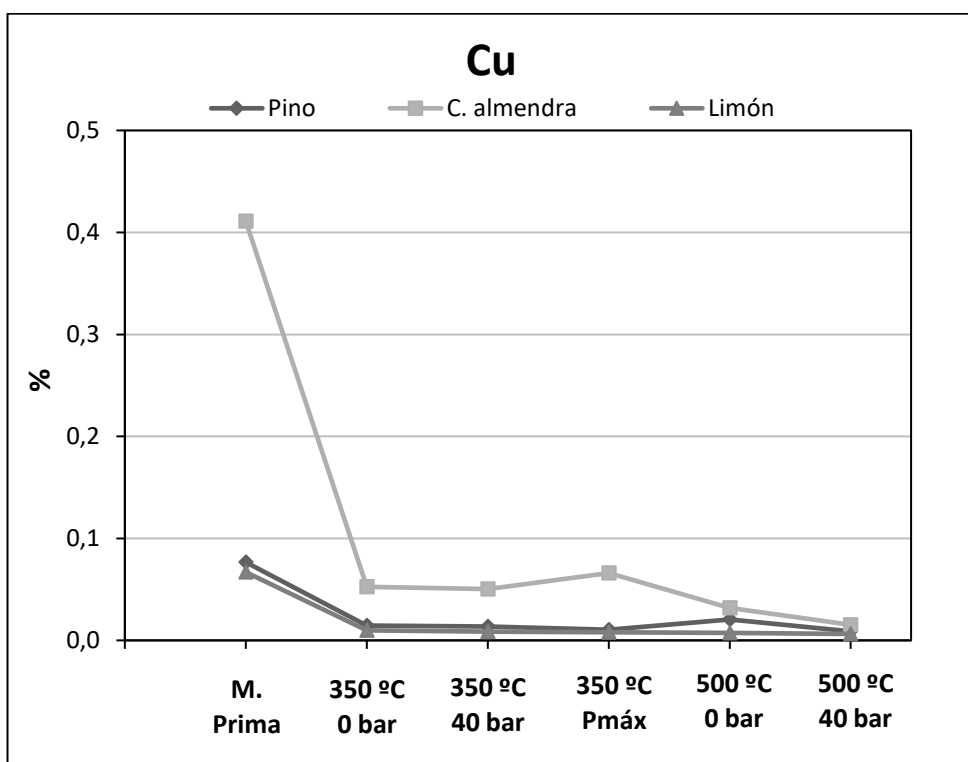


Figura 46. Contenido de calcio en las materias primas y biocarbones derivados.

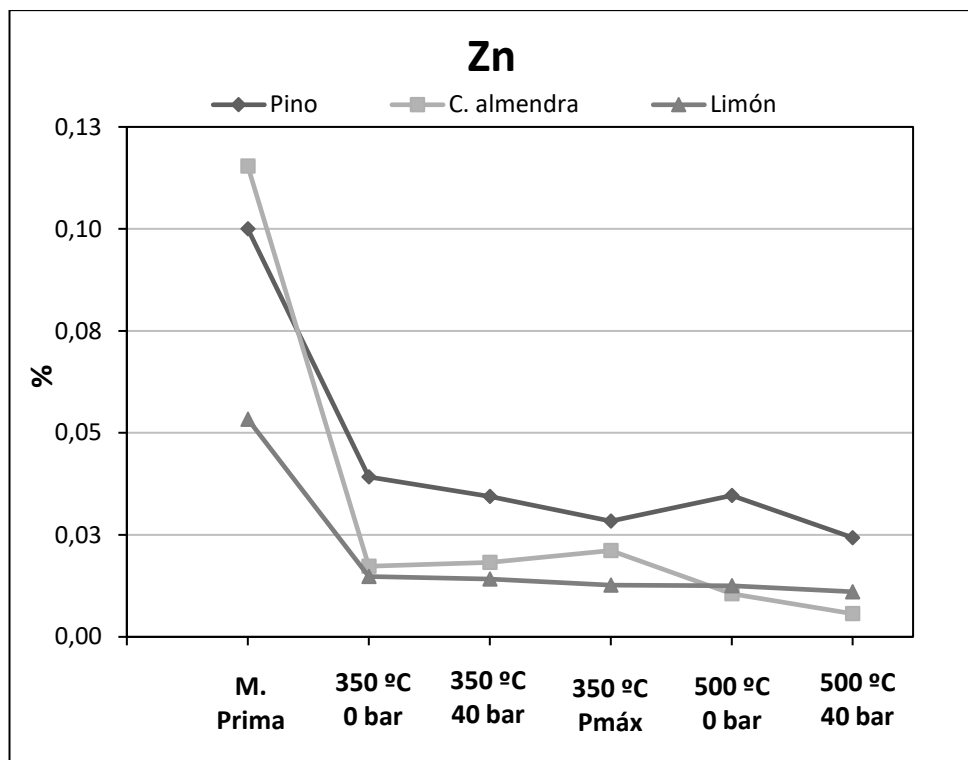




**Figura 47.** Contenido de hierro en las materias primas y biocarbones derivados.



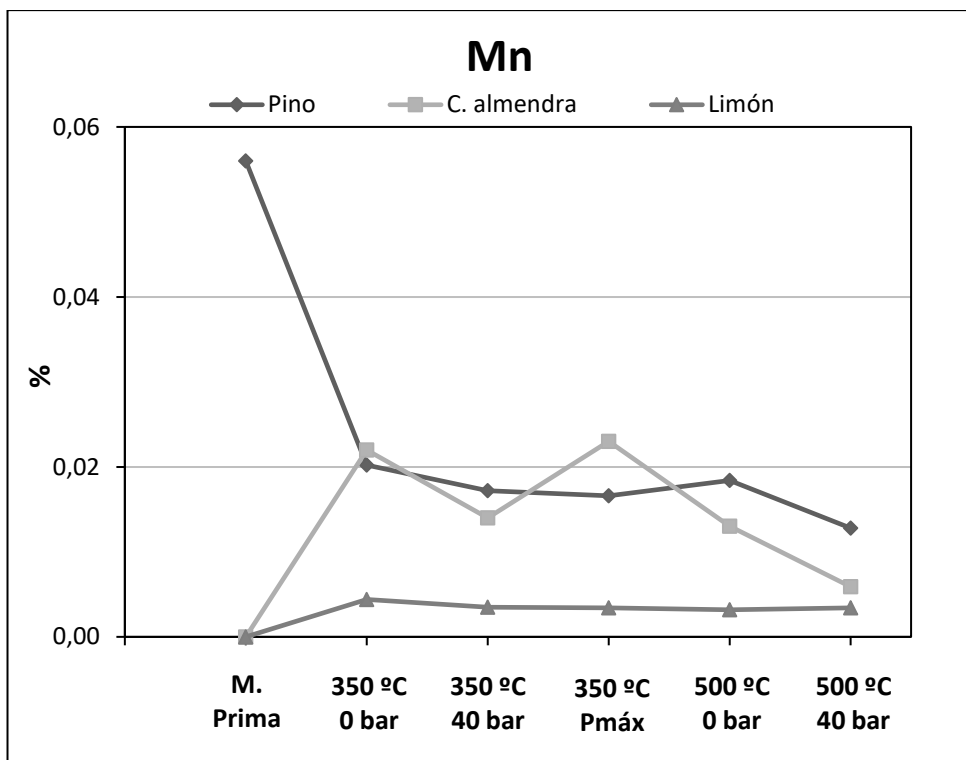
**Figura 48.** Contenido de cobre en las materias primas y biocarbones derivados.



**Figura 49.** Contenido de zinc en las materias primas y biocarbones derivados.

De las **Figuras 41-49** se dedujo el siguiente patrón o tendencia para el Na, Mg, P, S, K, Ca, Fe, Cu y Zn:

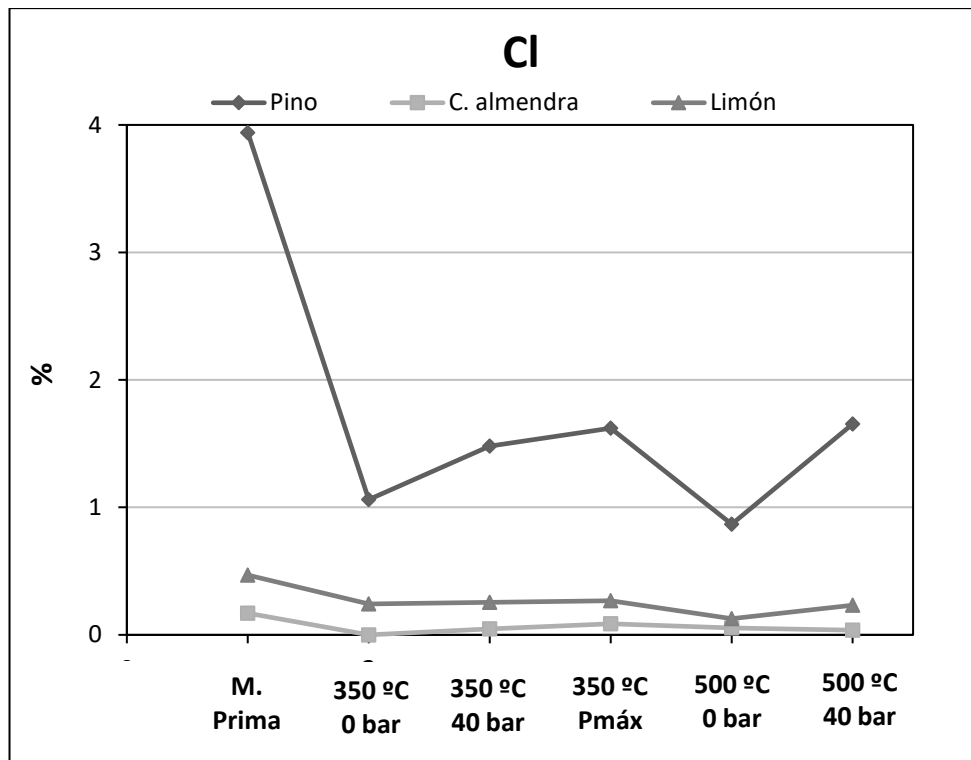
- A menores temperaturas de pirólisis (350°C) se tuvo mayor concentración del elemento.
- Conforme aumentó la presión disminuyó la concentración para ambas temperaturas con la excepción de que para los biocarbones derivados de la cáscara de almendra a presión máxima existió una ligera mayor concentración que a 40 bares para la temperatura de pirólisis de 350°C.



**Figura 50.** Contenido de manganeso en las materias primas y biocarbones derivados.

El Mn presentó un comportamiento variable según el tipo de materia prima pirolizada (**Figura 50**):

- Un incremento en su concentración con el proceso de pirólisis para los biocarbones derivados de la cáscara de almendra y las cáscaras y albedo de limón en relación a la materia prima. La concentración de Mn fue prácticamente constante con el tiempo. La presión pareció no tener ningún efecto. Este incremento pudo estar ocasionado por la fijación del mismo en la fase sólida durante el proceso de pirólisis, siendo por tanto menos afín a la fase líquida oleosa.
- Un descenso en su concentración con el proceso de pirólisis para los biocarbones derivados del pino carrasco en comparación con la materia prima, sin efecto de la temperatura ni de la presión.



**Figura 51.** Contenido de cloro en las materias primas y biocarbones derivados.

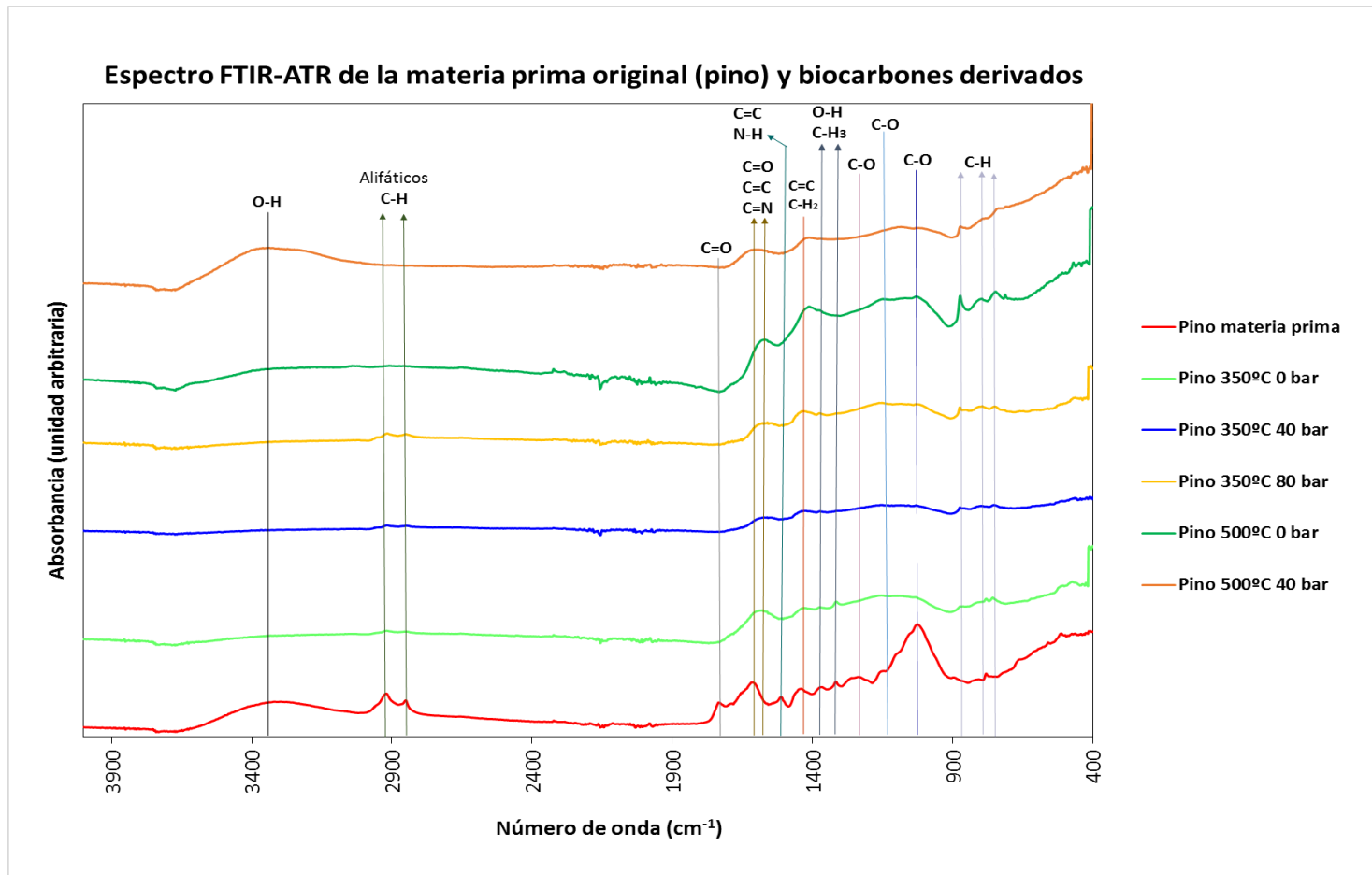
El Cl presentó una tendencia similar en todas las materias primas en función de la temperatura y de la presión, con valores diferentes en función de la materia prima (**Figura 51**):

- A menores temperaturas de pirólisis (350°C) se tuvo mayor concentración del elemento.
- Conforme aumentó la presión aumentó la concentración de Cl para ambas temperaturas.

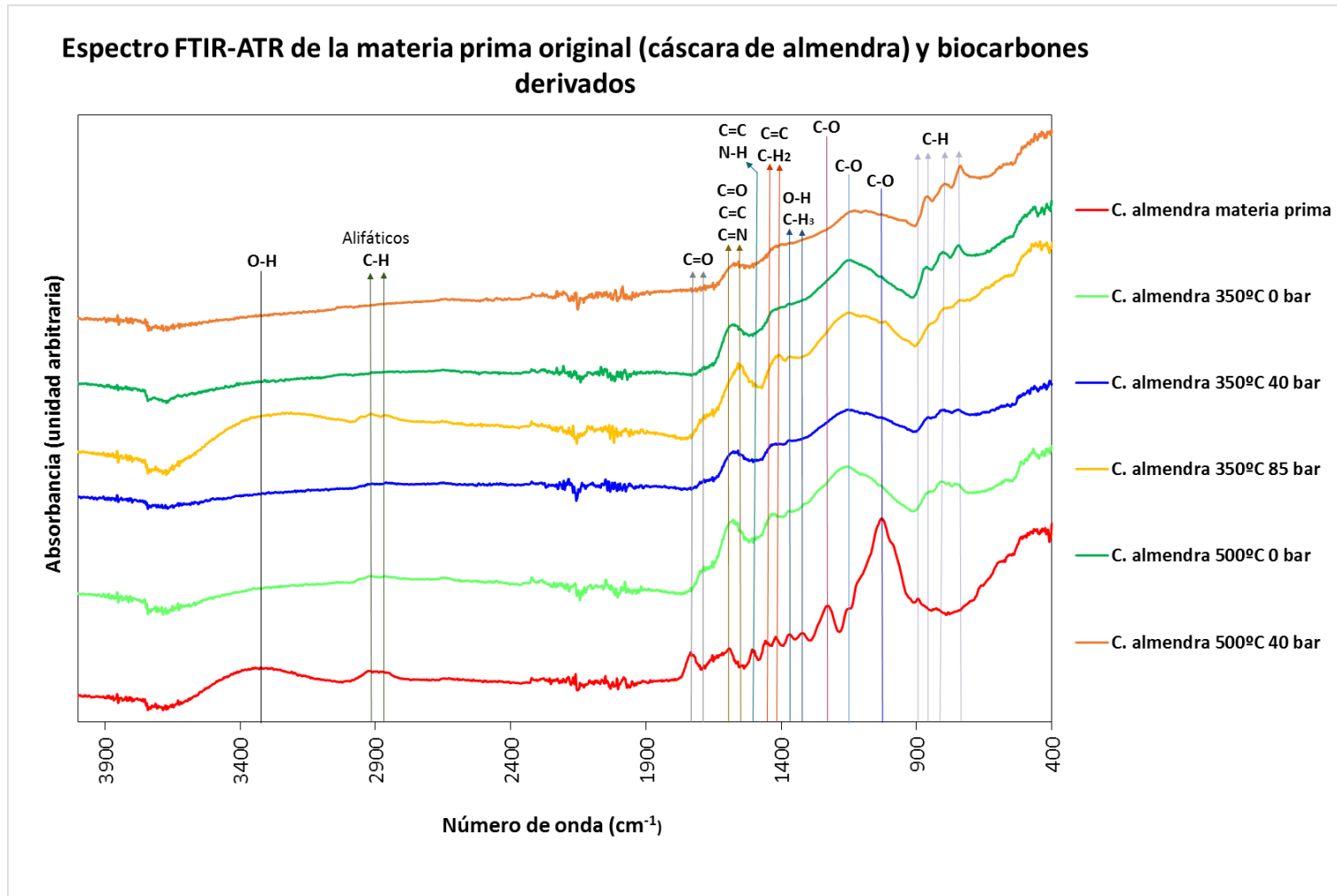
Zornoza et al. [42] encontraron que a mayores temperaturas de pirólisis aumentaba la concentración total de nutrientes en los biocarbones pero en este estudio se demuestra lo contrario al pirolizar a altas temperaturas. En general, en estudios previos se ha observado que a mayores temperaturas aumenta el contenido de cenizas, aunque estas disminuyen enormemente con respecto a la materia prima original (**Figura 35**). Catrell et al. [79] y Al-Wabel et al. [86] observaron disminuciones en el contenido de S con la temperatura, probablemente debido a la pérdida de S por contenido volátiles por compuestos orgánicos volátiles que contienen S a 350°C. Esto sugiere que todos los demás elementos podrían disminuir a mayor temperatura por la pérdida de volátiles (que eran los compuestos mayoritarios de la biomasa inicial-**Figura 33**-). A su vez, estos volátiles podrían haberse condensado formando parte de la matriz del bioaceite.

### 5.5.3. Espectrofotometría FTIR-ATR

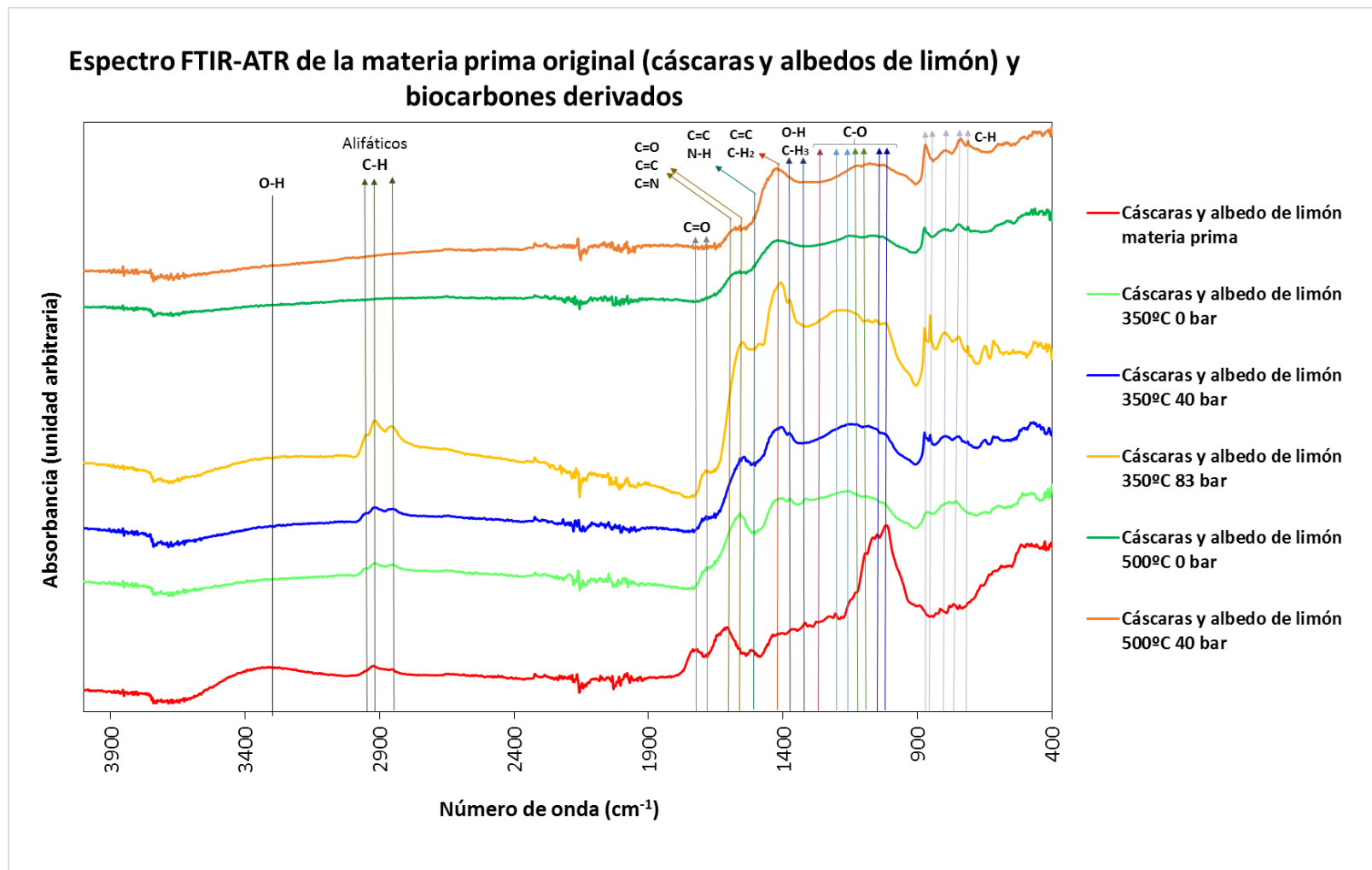
Los espectros de infrarrojo obtenidos para las muestras de materias primas y sus correspondientes biocarbones se muestran en las **Figuras 52, 53** y **54**. Se identificaron los diferentes grupos funcionales asociados a bandas específicas del espectro [39-41, 79] .



**Figura 52.** Espectro FTIR-ATR de la materia prima original (pino) y biocarbones derivados a temperatura 500°C y 350°C, presiones 0, 40 y 80 bares.



**Figura 53.** Espectro FTIR-ATR de la materia prima original (cáscaras de almendra) y biocarbones derivados a temperatura 500°C y 350°C, presiones 0, 40 y 85 bares.



**Figura 54.** Espectro FTIR-ATR de la materia prima original (cáscaras y albedos de limón) y biocarbones derivados a temperatura 500°C y 350°C, presiones 0, 40 y 83 bares.

Para todas las materias primas y biocarbones derivados se identificaron una serie de bandas correspondientes a diversos grupos funcionales (**Figuras 52, 53 y 54**): vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo unidos a H ( $3200-3500\text{ cm}^{-1}$ ); bandas de estiramiento simétrico ( $2885\text{ cm}^{-1}$ ) y asimétrico ( $2935\text{ cm}^{-1}$ ) de grupos funcionales alifáticos C-H; vibraciones de estiramiento de grupos carboxilo C=O ( $1740-1700\text{ cm}^{-1}$ ) para carboxilos, aldehídos, cetonas y ésteres; vibraciones de estiramiento C=C (componentes aromáticos), C=O (cetonas conjugadas y quinonas), y C=N (amidas y aminas) ( $1600-1595\text{ cm}^{-1}$ ); vibraciones de estiramiento C=C, N-H ( $1514\text{ cm}^{-1}$ ) de aminas secundarias aromáticas y anillos de piridina; estiramiento aromático C=C ( $1440\text{ cm}^{-1}$ ) indicativo de lignina; flexiones en el plano de grupos de fenoles -OH asociadas con unidades lignéas de siringoles y deformaciones alifáticas -C-H<sub>3</sub> ( $1375\text{ cm}^{-1}$ ); y flexiones C-H fuera del plano de deformación para  $700-885\text{ cm}^{-1}$ .

En los espectros del pino carrasco y cáscaras de almendras se identificaron tres bandas asociadas a grupos de estiramiento C-O:

- Vibraciones de estiramientos C-O para grupos ésteres C-O-C, ésteres arilos y grupos C-O en fenoles indicativo de unidades de guayacol asociado a lignina ( $1270-1250\text{ cm}^{-1}$ ).
- Vibraciones de estiramiento asimétricos C-O (grupos ésteres en celulosa y hemicelulosa) ( $1185-1160\text{ cm}^{-1}$ ).
- Vibraciones de estiramientos de grupos C-O simétricos (celulosa, hemicelulosa y grupos metoxi de lignina) ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ).

Pero las intensidades de estas bandas fueron mayores para la cáscara de almendra y biocarbones derivados que en el pino carrasco y sus biocarbones.

En el espectro correspondiente a las cáscaras y albedos de limón además de las bandas descritas anteriormente se observó otra correspondiente también a estiramientos de grupos C-O:

- Vibraciones de estiramiento simétricas en grupos C-O (grupos C-O-C en celulosa y hemicelulosa, -OH alifático) ( $1110\text{ cm}^{-1}$ ).

Se puede demostrar por tanto que existe un mayor contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina en la cáscara de almendra y en la cáscara y albedo de limón y sus biocarbones derivados.

Tal y como se esperaba, con el incremento de la temperatura se produjeron cambios significativos en la composición estructural y química para todos los biocarbones. Con la mayor temperatura de pirólisis se generaron decrementos en la intensidad de absorbancia de diversas bandas características. Se observó un decremento en las bandas asociadas por vibraciones de estiramiento de grupos carboxilo C=O ( $1740-1700\text{ cm}^{-1}$ ), bandas de estiramiento simétrico ( $2885\text{ cm}^{-1}$ ) y asimétrico ( $2935\text{ cm}^{-1}$ ) de grupos funcionales alifáticos C-H, vibraciones de estiramiento de grupos C-O simétricos (asociados a celulosa, hemicelulosa, grupos metoxi de lignina) (banda dominante  $1030\text{ cm}^{-1}$ ) y flexiones O-H de fenoles y deformaciones C-H<sub>3</sub> ( $1375\text{ cm}^{-1}$ ) asociadas a lignina. Por lo tanto, la transformación de los residuos orgánicos en biocarbones redujo la cantidad de grupos hidroxilo en algunos casos (es decir, la deshidratación), grupos C-H alifáticos [88, 89], grupos C-O asociados a celulosa, hemicelulosa y lignina, grupos carboxilo C=O, y grupos O-H de fenoles



asociados a lignina y C-H<sub>3</sub>. Estos resultados demuestran que estos últimos compuestos se degradan fácilmente con la temperatura. Para todas las materias primas la banda para vibraciones de estiramiento C=C, N-H (aminas secundarias aromáticas, anillos de piridina) (1514 cm<sup>-1</sup>) de intensidad baja desapareció al incrementar la temperatura a 350°C y 500°C. También se produjeron decrementos en la intensidad de absorbancia en las bandas asociadas a vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo unidos a H (3200-3500 cm<sup>-1</sup>) a mayor temperatura de pirólisis. No obstante, algunos biocarbones presentaron una mayor intensidad en esta banda, que podría estar relacionado con cierta higroscopicidad del biocarbón. Los mayores porcentajes de humedad mostrados en la **Figura 32** coinciden con los biocarbones donde esta banda no disminuyó: biocarbón derivado de las cáscaras y albedo de limón a presión máxima y 350°C y biocarbón derivado del pino carrasco a presión 40 bar y 500°C.

Después de calentar a 350°C hubo fuertes vibraciones de estirado C=C, C=O, y C=N (1600-1595 cm<sup>-1</sup>) indicando la formación de cetonas, quinonas, C carboxílicos y componentes aromáticos [39]. La formación e intensificación de picos entre 700-885 cm<sup>-1</sup> con aumento de la temperatura de pirólisis representaron vibraciones fuera del plano C-H lo que sugiere incrementos en C aromáticos [88], esto puede indicar la sustitución de O quinonas y estructuras similares a furanos [90]. El calentamiento a 350°C y 500°C aumentó el estiramiento aromático C=C (1440 cm<sup>-1</sup>) indicando la transformación de lignina y celulosa [39].

La materia prima y la temperatura parecieron ser los factores más influyentes en la modificación de los grupos funcionales orgánicos del biocarbón, ya que no se observó una tendencia global como consecuencia de la presión en la intensidad de las bandas para todas las materias primas y biocarbones derivados.

### **Particularidades en función de cada materia prima:**

#### **Pino carrasco**

Los picos correspondientes a vibraciones de estiramientos C-O (1270-1250 y 1185-1160 cm<sup>-1</sup>) existentes en la materia prima disminuyeron notablemente al incrementarse la temperatura. La intensidad de todas las bandas pareció suavizarse con la presión máxima para ambas temperaturas (80 bares a 350°C y a 40 bares a 500°C, a excepción de esta última para grupos hidroxilo unidos a H) lo que indicó una mayor degradación para casi todos los compuestos químicos al incrementar la presión.

#### **Cáscaras de almendra**

Se observaron mayores vibraciones de estiramiento asimétrico para grupos C-O (grupos C-O-C ésteres en celulosa y hemicelulosa) (1185-1160 cm<sup>-1</sup>) al incrementar la temperatura a 350°C y 500°C. En general, la degradación de grupos C-O de celulosa, lignina y hemicelulosa para las cáscaras de almendra fue menor que para el pino carrasco y el limón. No pareció observarse ningún efecto apreciable de la presión.

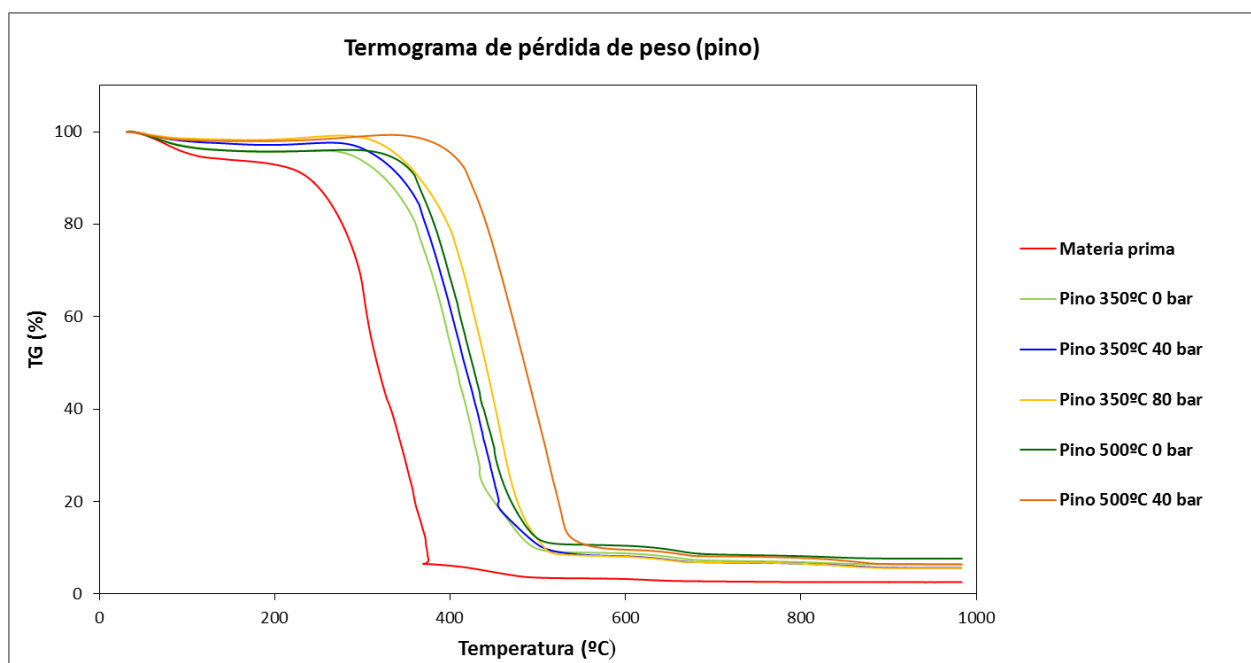
#### **Cáscaras y albedos de limón**

La presión máxima a la temperatura de 350°C y 500°C pareció incrementar la cantidad de grupos funcionales que a presión cero para esas mismas temperaturas respectivamente. Esto es muy

visible para el pico C=C aromático ( $1440\text{ cm}^{-1}$ ) lo que sugiere una gran degradación de ligninas celulosas y hemicelulosas. También este efecto fue observable para las vibraciones fuera del plano C-H ( $700\text{-}885\text{ cm}^{-1}$ ) lo que sugiere grandes incrementos en C aromáticos [88] más altos que las demás materias primas.

## 5.5.4. Termogravimetría-calorimetría de barrido diferencial (TG/DSC)

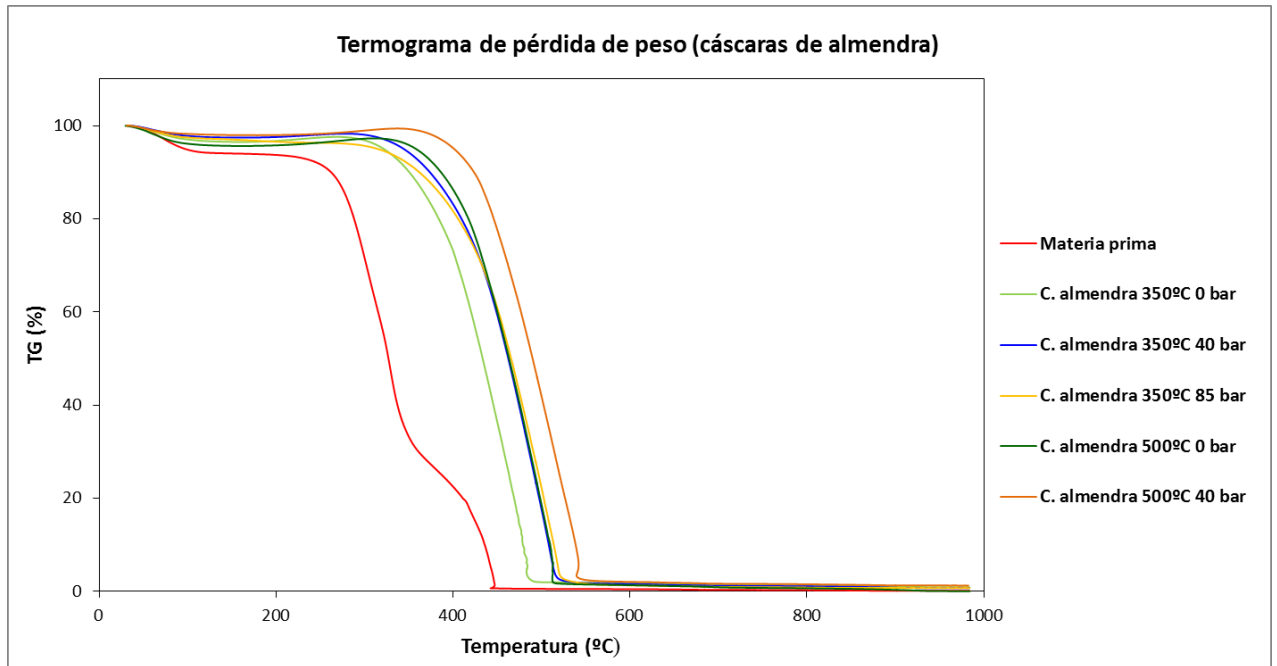
Las materias primas mostraron pérdidas de peso durante cinco intervalos de temperatura correspondientes a C orgánico volátil (30-200°C), C orgánico lábil (200-380°C, incluyendo compuestos alifáticos y carbohidratos, predominantemente celulosa), C orgánico recalcitrante (380°C-475°C, incluyendo C aromático predominantemente lignina y C recalcitrante), C orgánico refractario (475°C-600°C, incluyendo formas policondensadas de lípidos y C aromático), y C inorgánico (600-1000°C, incluyendo carbonatos)[44, 91]. Las curvas de peso de termogravimetría (TG) para todas las materias primas y biocarbonos derivados se muestran en las **Figuras 55, 56 y 57**, mientras que las curvas obtenidas de la calorimetría de barrido diferencial (DSC) se muestran en las **Figuras 58, 59 y 60**. Todas las curvas de termogravimetría y calorimetría de barrido diferencial muestran que la combustión de las muestras se desplazó a temperaturas más altas en los biocarbonos con respecto a la materia prima (desplazándose de 350°C a alrededor de 600°C) indicando un C más estable que se oxidó a temperaturas más altas tal y cómo se obtuvo en Zornoza et al. [42]. En la calorimetría de barrido diferencial las mayores liberaciones de energía fueron sinónimo de una mayor dificultad para romper los enlaces de los compuestos que conforman la materia, resultando en una mayor estabilidad térmica cuanto mayor energía liberada.



**Figura 55.** Termograma de pérdida de peso para la materia prima pino y sus biocarbonos derivados.

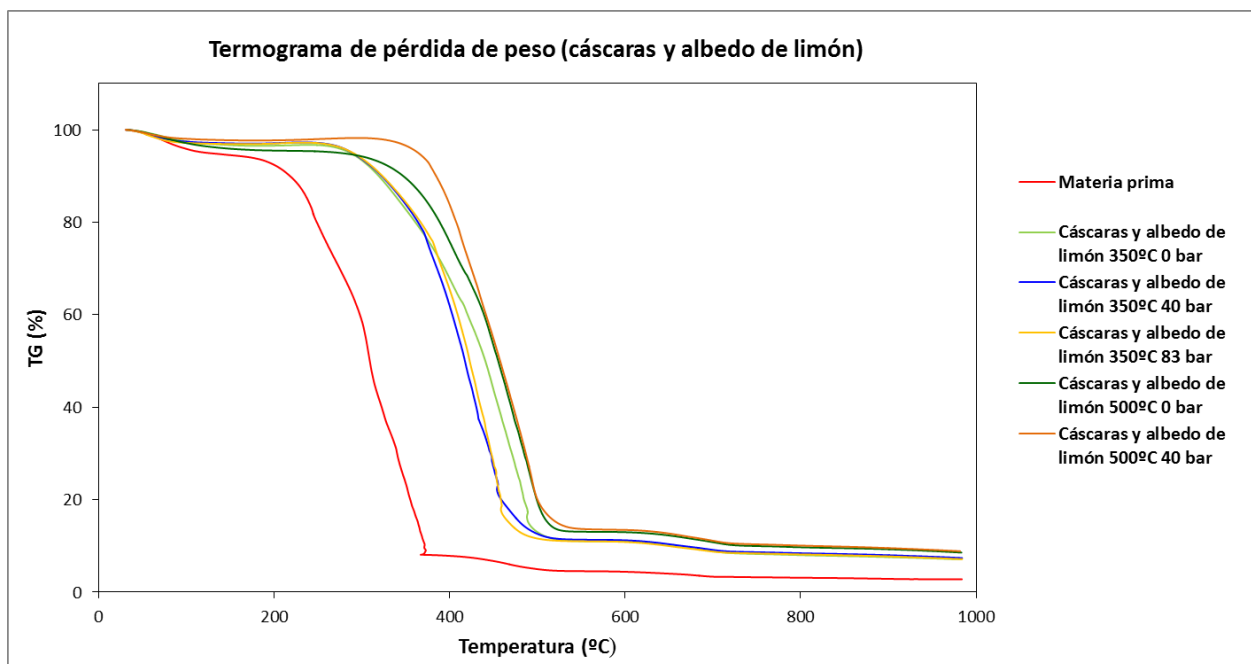
En la **Figura 55** se observa que se tuvo una mayor estabilidad térmica en los biocarbonos producidos a mayores presiones para ambas temperaturas (500°C y 350°C), siendo el biocarbón más recalcitrante aquel formado a una temperatura de pirólisis de 500°C y presión 40 bar. Esto

significó que para el pino carrasco los biocarbones más recalcitrantes fueron aquellos de mayor temperatura y presión.



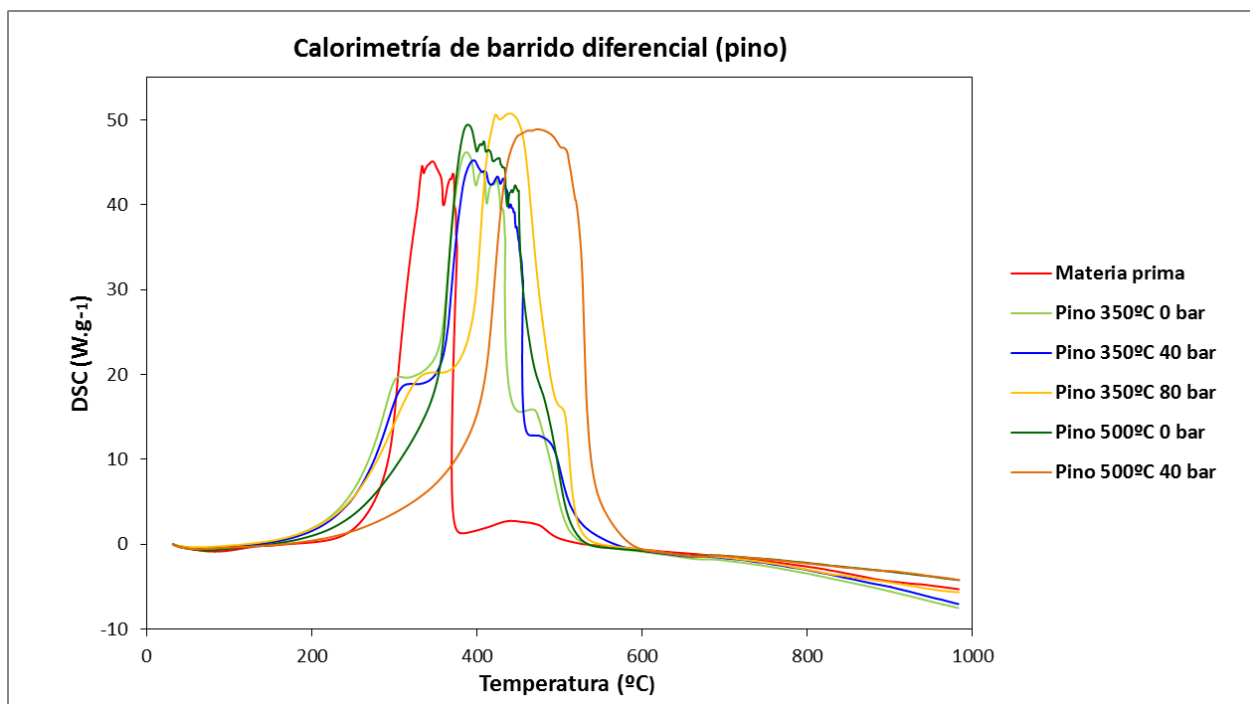
**Figura 56.** Termograma de pérdida de peso para la materia prima cáscaras de almendra y sus biocarbones derivados.

En la **Figura 56** se observa que en la cáscara de almendra la presión pareció no afectar tanto como la temperatura, ya que para los biocarbones de 350°C no existieron grandes diferencias entre 40 y 85 bar. No obstante, sí que se pudo comprobar un mayor desplazamiento de la temperatura de combustión respecto a esa misma temperatura para 0 bar. El biocarbón más estable térmicamente fue el formado a 500°C y presión 40 bar.



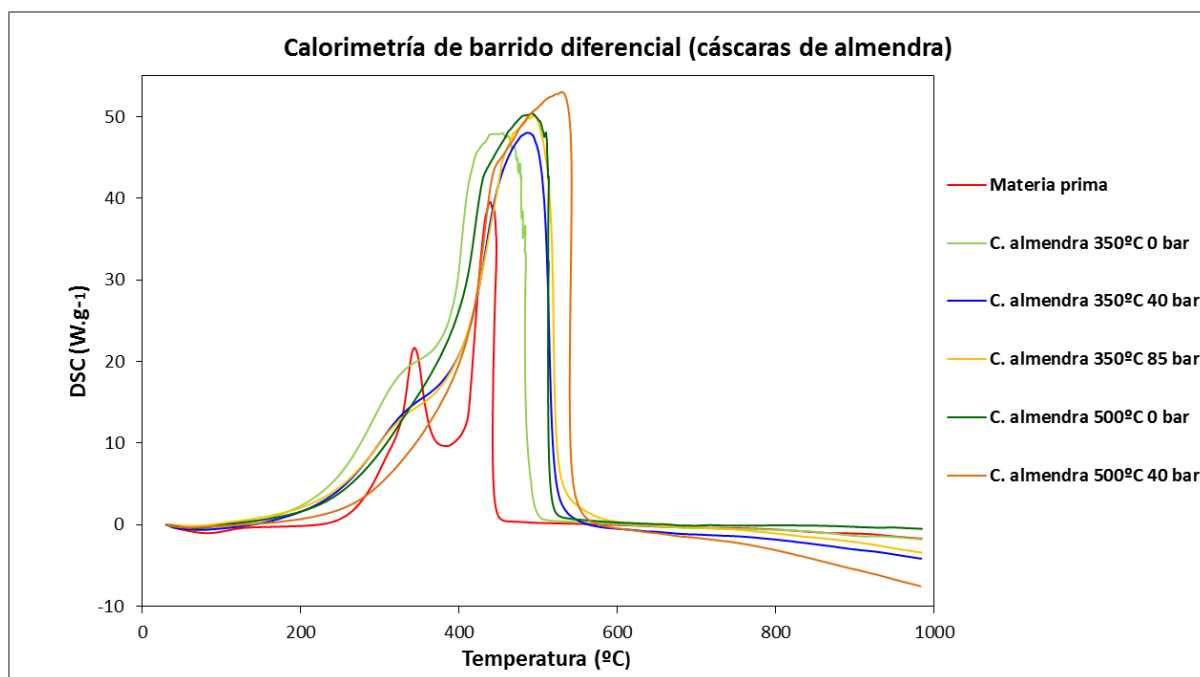
**Figura 57.** Termograma de pérdida de peso para la materia prima cáscaras y albedo de limón y sus biocarbones derivados.

En la **Figura 57** se muestra que la presión no pareció afectar tanto a la estabilidad como la temperatura en los biocarbones producidos con cáscaras y albedo de limón. Tanto a 350°C como a 500°C se obtuvieron termogramas con muy poca diferencia. Los biocarbones más recalcitrantes fueron aquellos formados a 500°C, concretamente el más estable térmicamente para esta materia prima fue el formado a 500°C y 40 bar.



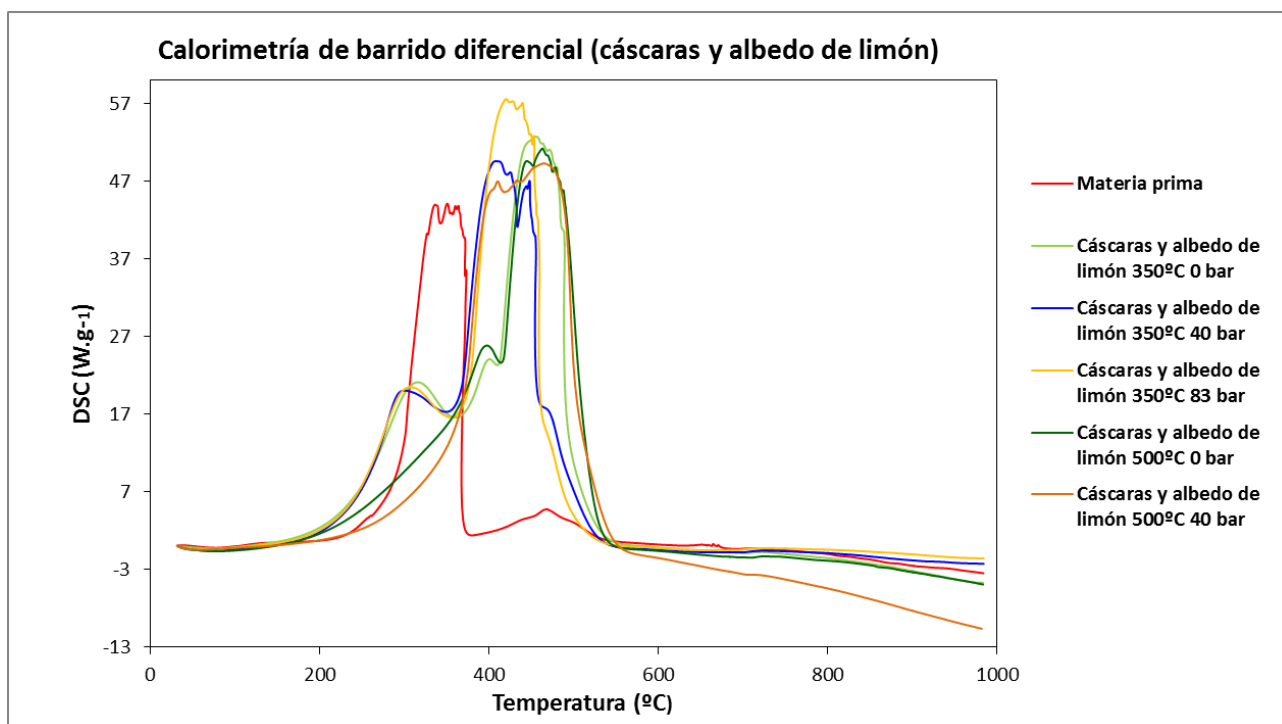
**Figura 58.** Curvas obtenidas tras la calorimetría de barrido diferencial para la materia prima pino y sus biocarbones derivados.

El mayor pico de energía obtenido con el pino fue el dado por el biocarbón formado a 350°C y 80 bares, aunque se degradó a una menor temperatura de combustión que el biocarbón formado a 500°C y 40 bar (**Figura 58**), por lo que este último es el que presentó más estabilidad tal y cómo se muestra en la **Figura 55**.



**Figura 59.** Curvas obtenidas tras la calorimetría de barrido diferencial para la materia prima cáscara de almendra y sus biocarbones derivados.

El mayor pico de energía obtenido con la cáscara de almendra fue el biocarbón formado a 500°C y 40 bares, siendo por tanto el más estable térmicamente (**Figura 59**). Tal y cómo se observó en su termograma (**Figura 56**) la presión no pareció afectar tanto como la temperatura.



**Figura 60.** Curvas obtenidas tras la calorimetría de barrido diferencial para la materia prima cáscaras y albedo de limón y sus biocarbones derivados.

El mayor pico de energía registrado para las cáscaras y albedo de limón fue el biocarbón formado a 350°C y 80 bares, aunque se degradó a una menor temperatura de combustión que el biocarbón formado a 500°C y 40 bar (**Figura 60**). Por lo tanto, el biocarbón de mayor estabilidad térmica fue este último tal y cómo se muestra en su termograma (**Figura 57**). Las presiones no parecieron ser un factor muy influyente para esta materia prima para ambas temperaturas.

**Tabla 13.** Comparación de los resultados obtenidos de la termogravimetría de diferentes biocarbones y materias primas. Pérdida de peso para los intervalos de temperatura identificados, pérdida de peso total (30-100°C) y energía total liberada por combustión de la materia orgánica (30-600°C).

Mat. Prima	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Pérdida de peso por rangos de temperatura (%)					Pérdida de peso total (%)	Energía liberada (30-600°C) (J)
			30-200°C	200-380°C	380-475°C	475-600°C	600-1000°C		
<b>Pino</b>	-	-	7,07	75,43	14,06	0,17	0,67	97,40	84,74
<b>Pino</b>	350	0	4,33	35,52	44,29	6,83	2,62	93,59	172,58
<b>Pino</b>	350	40	2,83	33,04	51,63	4,15	2,68	94,33	181,25
<b>Pino</b>	350	80	1,65	37,89	47,43	4,86	2,56	94,39	156,53
<b>Pino</b>	500	0	4,25	26,55	39,05	19,30	3,18	92,33	163,52
<b>Pino</b>	500	40	1,98	9,02	54,35	25,05	3,18	93,58	186,60
<b>C. almendra</b>	-	-	6,26	67,52	25,63	0,09	0,34	99,84	69,60
<b>C. almendra</b>	350	0	3,25	42,88	46,32	5,69	0,93	99,07	117,08
<b>C. almendra</b>	350	40	2,48	26,17	68,75	1,06	0,87	99,33	183,08
<b>C. almendra</b>	350	85	3,43	41,29	52,88	1,03	0,61	99,24	190,77
<b>C. almendra</b>	500	0	4,21	23,84	59,03	11,52	1,34	99,94	200,06
<b>C. almendra</b>	500	40	2,00	20,04	54,05	21,78	0,86	98,73	213,56
<b>Limón</b>	-	-	7,57	64,34	23,19	0,48	1,61	97,19	93,39
<b>Limón</b>	350	0	3,42	31,31	46,61	8,23	3,28	92,85	206,50
<b>Limón</b>	350	40	2,88	46,14	30,11	9,56	3,90	92,59	195,58
<b>Limón</b>	350	83	2,95	51,89	29,34	4,70	3,97	92,85	184,38
<b>Limón</b>	500	0	4,48	22,74	44,86	14,85	4,48	91,41	186,30
<b>Limón</b>	500	40	2,26	25,90	12,39	45,94	4,62	91,11	204,16



En la **Tabla 13** se muestran los resultados obtenidos de la termogravimetría de diferentes biocarbones y materias primas en función de los intervalos de temperatura identificados, mostrando la pérdida de peso total (30-100°C) y la energía total liberada por combustión de la materia orgánica (30-600°C). Para todos los biocarbones existió un gran porcentaje de pérdidas de C orgánico volátil (30-200°C) conforme aumenta la presión y la temperatura. La pérdida de peso total fue mayor en la materia prima que en todos los biocarbones, siendo aquellos de menor pérdida de peso los de 500°C y 40 bar, a excepción del biocarbón formado por pino carrasco con mayor pérdida de peso a 500°C y 0 bar, lo que indica mayor contenido de cenizas en los biocarbones.

Para los biocarbones el **C orgánico lábil (200-380°C)** disminuyó conforme aumentó la temperatura de pirólisis.

Para los biocarbones derivados del pino carrasco el **C orgánico recalcitrante (380-475°C)** aumentó con la presión 40 bar, pero a máxima presión disminuyó para ambas temperaturas. El mayor contenido de C recalcitrante se observó a unas condiciones de 500°C y 40 bar. En los biocarbones derivados de la cáscara de almendra el C orgánico recalcitrante aumentó con la temperatura y la presión, aunque su máximo estuvo a 350°C y presión máxima. En los biocarbones derivados de las cáscaras y albedo de limón el C orgánico recalcitrante aumentó a baja temperatura de pirólisis y disminuye a 500°C. Las altas presiones provocaron también disminuciones en este componente.

**El C orgánico refractario (475-600°C)** aumentó con la mayor temperatura de pirólisis y con la presión, pero solamente para 500°C para los biocarbones derivados del pino carrasco y los biocarbones derivados de las cáscaras de almendra. A 350°C la presión pareció tener el efecto contrario para este componente. Para los biocarbones derivados de la cáscara y albedo de limón el C orgánico refractario aumentó conforme aumenta la temperatura y la presión, pero sólo para 40 bar.

**El C inorgánico (600-1000°C)** se incrementó con la mayor temperatura y la presión para los biocarbones derivados del pino carrasco y cáscara y albedos de limón. Mientras que para los biocarbones derivados de las cáscaras de almendra el C inorgánico se incrementó con la temperatura, pero disminuyó con la presión. El incremento del C inorgánico indicaba mayores niveles de carbonatos. La presencia de carbonatos puede reaccionar lentamente con la acidez del suelo una vez utilizado como enmienda, contribuyendo a la mejora de los suelos ácidos [90]. Principalmente los mayores contenidos de C inorgánico fueron para los biocarbones derivados del pino carrasco y cáscaras y albedos de limón tal y cómo se puede ver en sus contenidos de cenizas (**Figura 35**). El mayor contenido en C inorgánico de los biocarbones derivados de las cáscaras y albedo de limón y pino carrasco (**Figura 46**) procede seguramente de los oxalatos cálcicos de la biomasa vegetal, tal y como explicaron Zornoza et al. [42] en biocarbones derivados de residuos de algodón. Los compuestos de whewellita (oxalato de calcio) se transforman en calcita durante el proceso de pirólisis [99]. A mayor temperatura de pirólisis mayor contenido en calcita y, por tanto, en C inorgánico lo que es común en biocarbones derivados de materiales vegetales [42, 86, 89].

Respecto a la mayor energía liberada por la materia orgánica, todos los biocarbones presentaron una mayor energía a 500°C y 40 bar. Esto significa que los biocarbones formados en estas condiciones de presión y temperatura son los que presentan mayor estabilidad. Se observó una tendencia creciente para los biocarbones derivados de la cáscara de almendra con la presión, ya que conforme aumentaba esta, aumentaba la energía liberada y por tanto su estabilidad. Con los biocarbones del pino carrasco y cáscaras y albedo de limón la presión afectó negativamente a la liberación de energía, pero sólo a la temperatura de 350°C.

Los biocarbones más estables fueron los de 500°C y 40 bar, concretamente el derivado de la cáscara de almendra, seguido del derivado de cáscaras de albedo y limón y finalmente; el derivado del pino carrasco, de mayor a menor liberación de energía para esa temperatura y presión.

Se observó que la cáscara de almendra tuvo mayores porcentajes de C recalcitrante pero los menores porcentajes de C inorgánico, lo que estaba relacionado con su gran contenido (mayor que en las otras materias primas) en carbono (**Figura 38**) y carbono fijo (**Figura 34**) y su poco contenido en cenizas (sales minerales inorgánicas) (**Figura 35**). Este gran contenido en C recalcitrante incrementó su estabilidad.

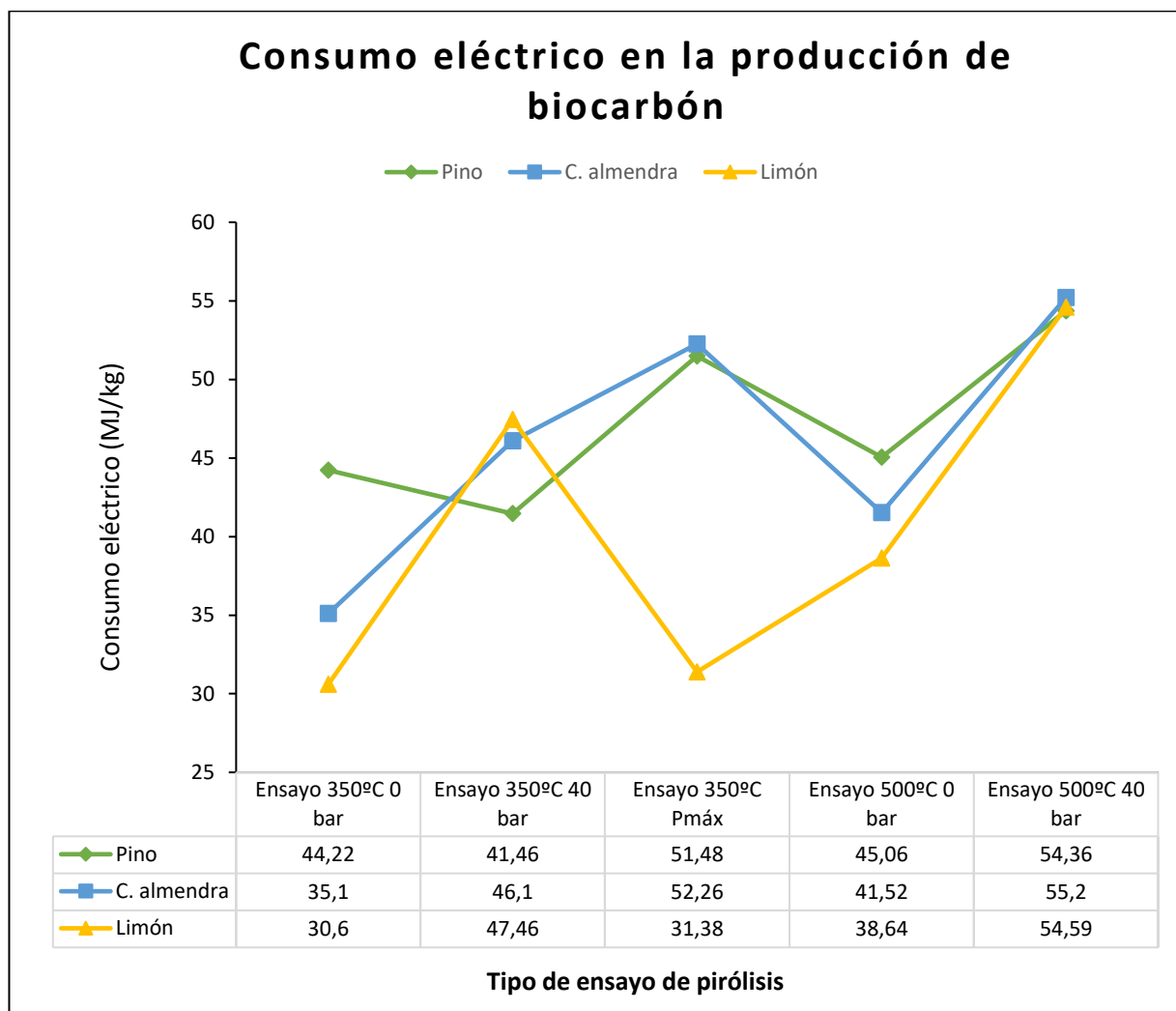
**Como consecuencia, los biocarbones producidos a alta temperatura y presión podrían ser más resistentes a la descomposición biológica. La alta presión también es un factor influyente, pero con menor impacto que la temperatura.**

El gran incremento de carbono y la estabilidad hace que el biocarbón actúe como un sumidero de carbono que permanece en el suelo durante largos períodos de tiempo, poseyendo altos niveles de resistencia a la degradación química y biológica, incrementando a su vez las reservas de carbono terrestre. El secuestro de carbono es un proceso en el cual el carbono es capturado y almacenado para evitar su emisión a la atmósfera [92]. Es esencial que el carbono se transfiera a una matriz de carbono pasiva que sea estable o inerte, con el fin de disminuir la emisión de C a la atmósfera. El biocarbón proporciona una ruta fácil desde una matriz de un carbón activo a una matriz pasiva. El hecho de transferir incluso una pequeña cantidad de carbono que circula entre la atmósfera y las plantas a un ciclo mucho más lento originado por los biocarbones, tendría un gran impacto en las concentraciones atmosféricas de CO<sub>2</sub>, porque la absorción anual de CO<sub>2</sub> por las plantas de la atmósfera a través de la fotosíntesis es ocho veces mayor que las emisiones antropogénicas de los gases de efecto invernadero [93, 94].

La alta estabilidad del biocarbón producido a altas temperaturas y presiones podría hacernos pensar que no debería ser adecuado para la agricultura, ya que no puede activar las poblaciones microbianas ni liberar la cantidad requerida de nutrientes para las plantas. Sin embargo, se ha informado de que los biocarbones producidos a temperaturas superiores a 500°C puede aumentar la biomasa, actividad y diversidad microbiana del suelo [95, 96]. Este hecho se debe a las interacciones suelo-biocarbón, con incrementos en la porosidad, capacidad de retención de agua, conductividad hidráulica y aireación [95, 97, 98]. Esto permite a la población crecer y mineralizar C orgánico nativo o añadido aumentando la disponibilidad de nutrientes en el suelo a pesar de la alta estabilidad del biocarbón [95].

## 5.6. Comparativa: biocarbón y consumo eléctrico

El la **Figura 61** se muestra el consumo eléctrico de los biocarbones estudiados teniendo en cuenta que los más recalcitrantes son aquellos producidos a las más altas temperaturas.



**Figura 61.** Consumo eléctrico (MJ/kg) necesario para la producción de los diferentes biocarbones.

Tal y cómo se comentó anteriormente en la distribución de energía en las fracciones pirolíticas, las menores temperaturas ocasionaron los menores consumos eléctricos en el proceso. En cuanto a la presión, el **consumo eléctrico** del proceso dependió de la materia prima original:

❖ **Presión 40 bar y 350°C:**

+Aumentó en los biocarbones derivados de las cáscaras de almendra y cáscaras y albedos de limón.

-Disminuyó en los biocarbones derivados del pino carrasco.

❖ **Presión 40 bar y 500°C:**

+Aumentó en todos los biocarbones.

❖ **Presión máxima y 350°C:**

+Aumentó en los biocarbones derivados del pino carrasco y cáscaras de almendra.

-Disminuyó en los biocarbones derivados de las cáscaras de limón.

**Los mayores consumos a 500°C y 40 bar (promedio para todos los biocarbones de  $54,71 \pm 0,43$  MJ/kg) correspondieron a los biocarbones más recalcitrantes. Concretamente el de mayor consumo fue el biocarbón derivado de la cáscara de almendra con un valor de 55,2 MJ/kg que correspondía al de mayor materia fija.**

A máxima presión la termogravimetría y calorimetría indicaron una mayor estabilidad del biocarbón derivado del pino carrasco y cáscaras y albedos de limón (Figura 55 y 59). Sin embargo, el consumo eléctrico también fue bastante elevado a estas condiciones (promedio  $45,05 \pm 11,83$  MJ/kg). Además, en el caso de los biocarbones derivados de la cáscara de limón, la presión no parece ser un factor importante en su estabilidad térmica (Figura 57 y 60). Como consecuencia, una alternativa sería pirolizar a 500 °C y 0 bar (promedio  $41,74 \pm 3,21$  MJ/kg) para todas las materias primas. De este modo se obtiene una estabilidad bastante aceptable y un menor consumo eléctrico que a las condiciones de operación de 500°C y 40 bar, que son las que ofrecen un biocarbón más recalcitrante.

## 6. Conclusión

Las conclusiones generales que pueden derivarse del presente trabajo fin de máster son las siguientes:

–Para todos los parámetros estudiados se observó que la materia prima fue el factor más influyente, seguido de la temperatura y por último con un menor impacto la presión.

–Las condiciones más favorables para realizar los ensayos de pirólisis para todas las materias primas fueron (priorizando el menor consumo eléctrico y el mayor poder calorífico superior de la fase oleosa del bioaceite):

- Temperatura: 350°C.
- Presión: 0 bar.
- Rampa de calentamiento: 15 °C/min.
- Tiempo de pirólisis: 87 min.

–Desde el punto de vista de sustituir a un combustible fósil, la mejor fase oleosa del bioaceite de pirólisis, con mayor poder calorífico superior, fue, bajo las anteriores condiciones de operación: la derivada de las cáscaras y albedo de limón. Se obtuvo un poder calorífico superior de 40 MJ/kg, con un porcentaje de fase oleosa de 16%.

–Pero cuando si se tiene en cuenta el poder calorífico superior del py-gas con el objetivo de poseer dos productos valorizables energéticamente (fase oleosa del bioaceite y py-gas) con un consumo eléctrico aceptable; las mejores condiciones y materia prima inicial cambian: pino carrasco, 350°C, 0 bar, 87 minutos de pirólisis y rampa de calentamiento de 15°C/min. El consumo obtenido fue de 44 MJ/kg, un poder calorífico superior de la fase oleosa de 31,6 MJ/kg y un poder calorífico superior del py-gas de 119 MJ/kg. Con un porcentaje de fase oleosa y py-gas de 22 % y 12 % respectivamente.

–El mayor consumo eléctrico fue para los ensayos de 500°C a 40 bares para el pino, limón y cáscaras de almendra ( $54,7 \pm 0,4$  MJ/kg), lo que indicó claramente un efecto negativo de la presión al ocasionar reacciones endotérmicas a esa temperatura que a la misma sin presión.

–Los bioaceites presentaron bajo pH y alto contenido en oxígeno, por lo que requieren un refinado posterior. Esto implica futuras investigaciones necesarias para adecuar el bioaceite.

–En el caso del biocarbón, lo mayores consumos en el proceso pirolítico fueron para los biocarbones más recalcitrantes obtenidos a 500°C y 40 bar (promedio para todos los biocarbones de  $54,7 \pm 0,4$  MJ/kg). Con la pirólisis a 500°C y 0 bar se obtuvieron los biocarbones más altamente estabilizados presentando un menor consumo eléctrico en el proceso pirolítico (promedio  $41,74 \pm 3,21$  MJ/kg). El biocarbón más recalcitrante fue aquel derivado de las cáscaras de almendra, seguido del derivado del pino carrasco.

–Se comprobó que los biocarbones son aptos como enmienda al suelo por su pH neutro y por presentar altas cantidades de calcio y potasio que pueden ser favorables para las plantas.

En resumen, mediante el proceso de pirólisis de la biomasa se consigue la estrategia de economía circular. Cuando el biocarbón se aplica al suelo, su naturaleza recalcitrante hace que persista durante largos periodos de tiempo, actuando como sumidero de carbono. Esto contribuye a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y por tanto contribuye a mitigar el cambio climático. Los productos de la pirólisis (bioaceite y py-gas) se queman como combustible, emitiendo el CO<sub>2</sub> en la atmósfera que será utilizado por las plantas, y convertido finalmente en la biomasa otra vez. Además, la utilización de residuos y subproductos para este proceso representa un importante logro económico y de gestión ambiental evitando posibles contaminaciones por inadecuados tratamientos, así como revalorizando energéticamente esta biomasa residual con bajo valor económico.

## 7. Bibliografía

1. BOE. 2011. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados: Gobierno de España.
2. DUOE. 2008. Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas.
3. Morales Moreno AB. 2015. Estudio de los residuos y subproductos agroindustriales de la Región de Murcia: opciones de valorización mediante compostaje y biometanización.
4. OSERM. 2011. El consumo eléctrico en la Región de Murcia aumenta por encima de la media española. [http://www.um.es/oserm/noticias/consumo\\_electrico\\_Murcia.pdf](http://www.um.es/oserm/noticias/consumo_electrico_Murcia.pdf)
5. González J, Román S, Encinar J, Martínez G. 2009. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85: 134-141.
6. Ericsson K, Nilsson LJ. 2004. International biofuel trade—a study of the Swedish import. *Biomass and Bioenergy* 26: 205-220.
7. Fisher T, Hajaligol M, Waymack B, Kellogg D. 2002. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 62: 331-349.
8. Bradley D, Solutions CC. 2006. European market study for BioOil (Pyrolysis oil). IEA Bioenergy Task.
9. Bridgwater A. 2008. *Progress in thermochemical biomass conversion*: John Wiley & Sons.
10. Kanaujia PK, Sharma YK, Agrawal UC, Garg MO. 2013. Analytical approaches to characterizing pyrolysis oil from biomass. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 42: 125-136.
11. IDI. Iniciativa internacional del biocarbón. 2017. <http://www.biochar-international.org/biochar>
12. Lehmann J, Joseph S. 2015. *Biochar for environmental management: science, technology and implementation*: Routledge.
13. Mašek O, Brownsort P, Cross A, Sohi S. 2013. Influence of production conditions on the yield and environmental stability of biochar. *Fuel* 103: 151-155.
14. Atkinson CJ, Fitzgerald JD, Hipps NA. 2010. Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: a review. *Plant and soil* 337: 1-18.
15. Choppala G, Bolan N, Megharaj M, Chen Z, Naidu R. 2012. The influence of biochar and black carbon on reduction and bioavailability of chromate in soils. *Journal of Environmental Quality* 41: 1175-1184.
16. Pütün AE. 2002. Biomass to Bio-Oil via Fast Pyrolysis of Cotton Straw and Stalk. *Energy Sources* 24: 275-285.
17. Darmstadt H, Garcia-Perez M, Adnot A, Chaala A, Kretschmer D, Roy C. 2004. Corrosion of Metals by Bio-Oil Obtained by Vacuum Pyrolysis of Softwood Bark Residues. An X-ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy Study. *Energy & Fuels* 18: 1291-1301.
18. Zhang Q, Chang J, Wang T, Xu Y. 2007. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management* 48: 87-92.
19. Basile L, Tugnoli A, Stramigioli C, Cozzani V. 2014. Influence of pressure on the heat of biomass pyrolysis. *Fuel* 137: 277-284.
20. Yaman S. 2004. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion and Management* 45: 651-671.

21. Park WC. 2008. A study of pyrolysis of charring materials and its application to fire safety and biomass utilization: University of Michigan.
22. Roberts AF. 1971. The heat of reaction during the pyrolysis of wood. *Combustion and Flame* 17: 79-86.
23. AGRUPAL, CTC, CSIC. 2013. Proyecto agrowaste. Pirólisis. <http://www.agrowaste.eu/wp-content/uploads/2013/02/PIROLISIS.pdf>
24. SEFCARM. 2016. Contexto socioeconómico del sector agroalimentario y la formación para el empleo en la Región de Murcia. <http://www.sefcarm.es/web/servlet/integra.servlets.Blob?ARCHIVO=Informe%20Grupo%201%20-%20Agricultura%2C%20Industria%20Agroalimentaria%2C%20Mar%EDtima%20Pesquera.pdf>
25. CREM. 2016. Evolución de la superficie y producción según tipo de cultivo. [http://econet.carm.es/inicio/-/crem/sicrem/PU\\_datosBasicos/sec49.html](http://econet.carm.es/inicio/-/crem/sicrem/PU_datosBasicos/sec49.html)
26. García JG. 2014. Análisis del sector del limonero y evaluación económica de su cultivo. [http://www.imida.es/documents/13436/877249/LIBRO\\_Analisis\\_limonero.pdf/9fe3732e-c262-4367-a3fc-7c0e48fd905c](http://www.imida.es/documents/13436/877249/LIBRO_Analisis_limonero.pdf/9fe3732e-c262-4367-a3fc-7c0e48fd905c)
27. MAGRAMA. 2016. Informe anual de la industria alimentaria española periodo 2014-2015. [http://www.mapama.gob.es/es/alimentacion/temas/industria-agroalimentaria/informeanualindustriaalimentaria2014-2015\\_tcm7-421229.pdf](http://www.mapama.gob.es/es/alimentacion/temas/industria-agroalimentaria/informeanualindustriaalimentaria2014-2015_tcm7-421229.pdf)
28. INFO, SEIMED, FEDER. 2016. Informe sectorial Murcia: El sector agroalimentario en la Región de Murcia. <http://www.impulsoexterior.com/COMEX/servlet/MuestraArchivo?id =2 7755>
29. MAGRAMA. 2006. Guía de Mejores Técnicas Disponibles en España del sector de los transformados vegetales. [http://www.mapama.gob.es/es/alimentacion/temas/industria-agroalimentaria/Gu%C3%ADa\\_MTD\\_en\\_Espa%C3%B1a\\_Transformados\\_Vegetales\\_tcm7-8221.pdf](http://www.mapama.gob.es/es/alimentacion/temas/industria-agroalimentaria/Gu%C3%ADa_MTD_en_Espa%C3%B1a_Transformados_Vegetales_tcm7-8221.pdf)
30. AGRUPAL, CTC, CSIC. 2013a. Proyecto agrowaste. Estrategias sostenibles para un manejo integral de los residuos y subproductos orgánicos de la industria agroalimentaria. <http://www.agrowaste.eu/wp-content/uploads/2013/02/folleto-agrowasteOK.pdf>
31. AGRUPAL, CTC, CSIC. 2013b. Proyecto agrowaste. Estudio de viabilidad de una planta de valorización de restos de limón. [http://www.agrowaste.eu/wp-content/uploads/2013/02/Report\\_-LEMON\\_interesting-compounds.pdf](http://www.agrowaste.eu/wp-content/uploads/2013/02/Report_-LEMON_interesting-compounds.pdf)
32. FAOSTAT. 2016. Producción mundial de almendra en cáscara. <http://www.fao.org/faostat/es/#data/QC/visualize>
33. CAERM. 2016. Producción de frutos secos ecológicos en la Región de Murcia. <http://caermurcia.com/actualidad-produccion-de-frutos-secos-ecologicos-en-la-region-de-murcia/>
34. AEE. 2013. Los residuos de industrias agrícolas.
35. FEDNA. 2019-2013. Formulación de piensos.
36. MAGRAMA. 2013. Estudio “Análisis y Prospectiva - Serie Medio Ambiente”. [http://www.mapama.gob.es/es/prensa/14.10.29%20Diagn%C3%B3stico%20Sector%20forestal\\_tcm7-350431\\_noticia.pdf](http://www.mapama.gob.es/es/prensa/14.10.29%20Diagn%C3%B3stico%20Sector%20forestal_tcm7-350431_noticia.pdf)
37. SOGRN. 2010. Biomasa forestal: energía renovable del futuro. <http://www.murciaenclaveambiental.es/primer-trimestre-2010.html?idRe=116>
38. CARM. 2014. Estrategia forestal de la Región de Murcia. [http://www.murcianatural.carm.es/c/document\\_library/get\\_file?uuid=5881e6f2-95c7-46da-8dc5-60ff6d4af1f5&groupId=14](http://www.murcianatural.carm.es/c/document_library/get_file?uuid=5881e6f2-95c7-46da-8dc5-60ff6d4af1f5&groupId=14)



39. Keiluweit M, Nico PS, Johnson MG, Kleber M. 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental science & technology* 44: 1247-1253.
40. Xiu S, Shahbazi A, Wang L, Wallace CW. 2010. Supercritical ethanol liquefaction of swine manure for bio-oils production. *American Journal of Engineering and Applied Sciences* 3.
41. Das DD, Schnitzer MI, Monreal CM, Mayer P. 2009. Chemical composition of acid–base fractions separated from biooil derived by fast pyrolysis of chicken manure. *Bioresource technology* 100: 6524-6532.
42. Zornoza R, Moreno-Barriga F, Acosta JA, Muñoz MA, Faz A. 2016. Stability, nutrient availability and hydrophobicity of biochars derived from manure, crop residues, and municipal solid waste for their use as soil amendments. *Chemosphere* 144: 122-130.
43. Gómez N, Rosas JG, Cara J, Martínez O, Alburquerque JA, Sánchez ME. 2016. Slow pyrolysis of relevant biomasses in the Mediterranean basin. Part 1. Effect of temperature on process performance on a pilot scale. *Journal of Cleaner Production* 120: 181-190.
44. Kasozi G, Nkedi-Kizza P, Harris W. 2009. Varied carbon content of organic matter in histosols, spodosols, and carbonatic soils. *Soil Science Society of America Journal* 73: 1313-1318.
45. AINIA. 2013. Proyecto Bioactive. Aprovechamiento y valorización de los compuestos bioactivos de los subproductos vitivinícolas. <http://www.agro-alimentarias.coop/ficheros/doc/02252.pdf>
46. Fuess LT, Garcia ML. 2015. Bioenergy from stillage anaerobic digestion to enhance the energy balance ratio of ethanol production. *Journal of environmental management* 162: 102-114.
47. INFO, SEIMED, FEDER. 2016a. Informe sectorial: El sector del vino en la Región de Murcia. [http://www.impulsoexterior.com/COMEX/servlet/MuestraArchivo?id\\_=2\\_8344](http://www.impulsoexterior.com/COMEX/servlet/MuestraArchivo?id_=2_8344)
48. Bacic T. 2003. Recovery of valuable products from lees and integrated approach to minimise waste and add value to wine production. University of Melbourne. Report no. UM 01/01.
49. Duba KS. 2015. Supercritical Technologies for the Valorization of Wine Industry By-Products. University of Trento.
50. Gómez-Brandón M, Lazcano C, Lores M, Domínguez J. 2011. Short-term stabilization of grape marc through earthworms. *Journal of hazardous materials* 187: 291-295.
51. AICA. 2017. Información de mercados de aceite. [https://servicio.magrama.gob.es/InformacionMercado\\_Aica/BuscadorEntidadesMapa.aao?Aplic=IMA&OpcMenu=BUSAL](https://servicio.magrama.gob.es/InformacionMercado_Aica/BuscadorEntidadesMapa.aao?Aplic=IMA&OpcMenu=BUSAL)
52. Olearum A. 2017. Hueso de aceituna. <http://www.olearum.com/huesodeaceituna.html>.
53. Demiral İ, Kul ŞÇ. 2014. Pyrolysis of apricot kernel shell in a fixed-bed reactor: Characterization of bio-oil and char. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 107: 17-24.
54. Miranda R, Bustos-Martinez D, Blanco CS, Villarreal MG, Cantú MR. 2009. Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 86: 245-251.
55. Iakovou E, Karagiannidis A, Vlachos D, Toka A, Malamakis A. 2010. Waste biomass-to-energy supply chain management: a critical synthesis. *Waste management* 30: 1860-1870.
56. Bridgwater A, Peacocke G. 2000. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 4: 1-73.

57. Puy N, Murillo R, Navarro MV, López JM, Rieradevall J, Fowler G, Aranguren I, García T, Bartrolí J, Mastral AM. 2011. Valorisation of forestry waste by pyrolysis in an auger reactor. *Waste management* 31: 1339-1349.
58. Isahak WNRW, Hisham MWM, Yarmo MA, Yun Hin T-y. 2012. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16: 5910-5923.
59. Amutio M, Lopez G, Artetxe M, Elordi G, Olazar M, Bilbao J. 2012. Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Resources, Conservation and Recycling* 59: 23-31.
60. Biswas B, Pandey N, Bisht Y, Singh R, Kumar J, Bhaskar T. 2017. Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresource technology* 237: 57-63.
61. Hawash S, Farah JY, El-Diwani G. 2017. Pyrolysis of agriculture wastes for bio-oil and char production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 124: 369-372.
62. Zhang S, Yan Y, Li T, Ren Z. 2005. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass. *Bioresource technology* 96: 545-550.
63. Park Y-K, Yoo ML, Heo HS, Lee HW, Park SH, Jung S-C, Park S-S, Seo S-G. 2012. Wild reed of Suncheon Bay: Potential bio-energy source. *Renewable Energy* 42: 168-172.
64. Bridgeman TG, Jones JM, Shield I, Williams PT. 2008. Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. *Fuel* 87: 844-856.
65. Garcia-Perez M, Chaala A, Pakdel H, Kretschmer D, Roy C. 2007. Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass and Bioenergy* 31: 222-242.
66. Bogner J, Pipatti R, Hashimoto S, Diaz C, Mareckova K, Diaz L, Kjeldsen P, Monni S, Faaij A, Gao Q. 2008. Mitigation of global greenhouse gas emissions from waste: conclusions and strategies from the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) Fourth Assessment Report. Working Group III (Mitigation). *Waste Management & Research* 26: 11-32.
67. Çağlar A, Demirbaş A. 2002. Conversion of cotton cocoon shell to hydrogen rich gaseous products by pyrolysis. *Energy Conversion and Management* 43: 489-497.
68. Ingemarsson Å, Nilsson U, Nilsson M, Pedersen JR, Olsson JO. 1998. Slow pyrolysis of spruce and pine samples studied with GC/MS and GC/FTIR/FID. *Chemosphere* 36: 2879-2889.
69. Horne PA, Williams PT. 1996. Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass. *Fuel* 75: 1051-1059.
70. Stoikos T. 1991. Upgrading of Biomass Pyrolysis Liquids to High-Value Chemicals and Fuel Additives. Pages 227-241. *Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization*, Springer.
71. Patel RN, Bandyopadhyay S, Ganesh A. 2005. Selective Extraction of Phenols from Sugarcane Bagasse Pyrolysis Oil. 10th European Meeting on Supercritical Fluids. International Society for the Advancement of Supercritical Fluids. Colmar, France.
72. Pavlath AE, Gregorski KS. 1988. Carbohydrate Pyrolysis. II. Formation of Furfural and Furfuryl Alcohol during the Pyrolysis of Selected Carbohydrates with Acidic and Basic Catalysts. Pages 155-163 in Bridgwater AV, Kuester JL, eds. *Research in Thermochemical Biomass Conversion*. Dordrecht: Springer Netherlands.
73. Ozer R. 2015. Vapor-phase decarbonylation process: Google Patents.
74. Ganesh A, Banerjee R. 2001. Biomass pyrolysis for power generation—a potential technology. *Renewable Energy* 22: 9-14.

75. Meier D, Oasmaa A, Peacocke GVC. 1997. Properties of Fast Pyrolysis Liquids: Status of Test Methods. Pages 391-408 in Bridgwater AV, Boocock DGB, eds. *Developments in Thermochemical Biomass Conversion: Volume 1 / Volume 2*. Dordrecht: Springer Netherlands.
76. Elliott DC. 1994. Water, alkali and char in flash pyrolysis oils. *Biomass and Bioenergy* 7: 179-185.
77. Williams PT, Horne PA. 1995. The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite-upgraded biomass pyrolysis oils. *Fuel* 74: 1839-1851.
78. Novak JM, Lima I, Xing B, Gaskin JW, Steiner C, Das K, Ahmedna M, Rehrah D, Watts DW, Busscher WJ. 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Ann. Environ. Sci* 3.
79. Cantrell KB, Hunt PG, Uchimiya M, Novak JM, Ro KS. 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource technology* 107: 419-428.
80. Cely P, Gascó G, Paz-Ferreiro J, Méndez A. 2015. Agronomic properties of biochars from different manure wastes. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 111: 173-182.
81. Albuquerque JA, Salazar P, Barrón V, Torrent J, del Campillo MdC, Gallardo A, Villar R. 2013. Enhanced wheat yield by biochar addition under different mineral fertilization levels. *Agronomy for Sustainable Development* 33: 475-484.
82. Kabas S, Faz A, Acosta J, Zornoza R, Martínez-Martínez S, Carmona D, Bech J. 2012. Effect of marble waste and pig slurry on the growth of native vegetation and heavy metal mobility in a mine tailing pond. *Journal of Geochemical Exploration* 123: 69-76.
83. Warnock DD, Lehmann J, Kuyper TW, Rillig MC. 2007. Mycorrhizal responses to biochar in soil – concepts and mechanisms. *Plant and soil* 300: 9-20.
84. Joseph S, Lehmann J. 2009. *Biochar for environmental management: science and technology*: London, GB: Earthscan
85. Kaal J, Martínez Cortizas A, Reyes O, Soliño M. 2012. Molecular characterization of *Ulex europaeus* biochar obtained from laboratory heat treatment experiments – A pyrolysis–GC/MS study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 95: 205-212.
86. Al-Wabel MI, Al-Omran A, El-Naggar AH, Nadeem M, Usman AR. 2013. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from *Conocarpus* wastes. *Bioresource technology* 131: 374-379.
87. Kazi ZH, Schnitzer MI, Monreal CM, Mayer P. 2010. Separation and identification of heterocyclic nitrogen compounds in biooil derived by fast pyrolysis of chicken manure. *Journal of Environmental Science and Health Part B* 46: 51-61.
88. Fang Q, Chen B, Lin Y, Guan Y. 2013. Aromatic and hydrophobic surfaces of wood-derived biochar enhance perchlorate adsorption via hydrogen bonding to oxygen-containing organic groups. *Environmental science & technology* 48: 279-288.
89. Yuan J-H, Xu R-K, Zhang H. 2011. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource technology* 102: 3488-3497.
90. Bourke J, Manley-Harris M, Fushimi C, Dowaki K, Nunoura T, Antal MJ. 2007. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 46: 5954-5967.
91. De la Rosa J, González-Pérez JA, González-Vázquez R, Knicker H, López-Capel E, Manning DA, González-Vila FJ. 2008. Use of pyrolysis/GC–MS combined with thermal analysis to monitor C and N changes in soil organic matter from a Mediterranean fire affected forest. *Catena* 74: 296-303.

92. Duku MH, Gu S, Hagan EB. 2011. Biochar production potential in Ghana—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15: 3539-3551.
93. Lehmann J. 2009. Biological carbon sequestration must and can be a win-win approach. *Climatic Change* 97: 459-463.
94. Shafie ST, Salleh M, Hang L, Rahman M, Ghani W. 2012. Effect of pyrolysis temperature on the biochar nutrient and water retention capacity. *Journal of Purity, Utility Reaction and Environment* 1: 293-307.
95. Muhammad N, Dai Z, Xiao K, Meng J, Brookes PC, Liu X, Wang H, Wu J, Xu J. 2014. Changes in microbial community structure due to biochars generated from different feedstocks and their relationships with soil chemical properties. *Geoderma* 226: 270-278.
96. Rutigliano F, Romano M, Marzaioli R, Baglivo I, Baronti S, Miglietta F, Castaldi S. 2014. Effect of biochar addition on soil microbial community in a wheat crop. *European Journal of Soil Biology* 60: 9-15.
97. Castellini M, Giglio L, Niedda M, Palumbo A, Ventrella D. 2015. Impact of biochar addition on the physical and hydraulic properties of a clay soil. *Soil and Tillage Research* 154: 1-13.
98. Ojeda G, Mattana S, Àvila A, Alcañiz JM, Volkmann M, Bachmann J. 2015. Are soil–water functions affected by biochar application? *Geoderma* 249: 1-11.
99. Kloss S, Zehetner F, Dellantonio A, Hamid R, Ottner F, Liedtke V, Schwanninger M, Gerzabek MH, Soja G. 2012. Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties. *Journal of Environmental Quality* 41: 990-1000.

## 8. ANEXO

**Tabla 8. 1.** Masa (g) y rendimiento másico (%) de las diferentes fracciones tras la pirólisis en cada ensayo.

Nº de Ensayo	Mat. Prima	T (°C)	Presión (bar)	Masa bioaceite (g)	Masa fracción oleosa (g)	Masa biocarbón (g)	Masa py-gas (g)	Bioaceite (%)	Fracción acuosa (%)	Fracción oleosa (%)	Biocarbón (%)	Py-gas (%)
1	Pino	500	0	31,4	16,30	20,0	8,6	52,33	25,17	27,17	33,33	14,33
2	Pino	500	40	24,3	6,73	22,1	13,6	40,50	29,28	11,22	36,83	22,67
3	Pino	350	0	23,7	13,20	29,1	7,2	39,50	17,50	22,00	48,50	12,00
4	Pino	350	40	22,7	4,57	26,1	11,2	37,83	30,21	7,62	43,50	18,67
5	Pino	350	80	22,1	3,77	27,6	10,3	36,83	30,55	6,28	46,00	17,17
6	C. Almendra	500	0	27,5	13,60	23,1	9,4	45,83	23,16	22,67	38,50	15,67
7	C. Almendra	500	40	26,6	11,83	20,1	13,3	44,33	24,62	19,71	33,50	22,17

<b>N° de Ensayo</b>	<b>Mat. Prima</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Presión (bar)</b>	<b>Masa bioaceite (g)</b>	<b>Masa fracción oleosa (g)</b>	<b>Masa biocarbón (g)</b>	<b>Masa py-gas (g)</b>	<b>Bioaceite (%)</b>	<b>Fracción acuosa (%)</b>	<b>Fracción oleosa (%)</b>	<b>Biocarbón (%)</b>	<b>Py-gas (%)</b>
<b>8</b>	C. Almendra	350	0	28,5	15,57	22,4	9,1	47,50	21,55	25,95	37,33	15,17
<b>9</b>	C. Almendra	350	40	27,2	13,01	27,2	5,6	45,33	23,66	21,68	45,33	9,33
<b>10</b>	C. Almendra	350	85	17,9	7,30	30,8	11,3	29,83	17,67	12,17	51,33	18,83
<b>11</b>	Limón	500	0	23,6	11,10	22,7	13,7	39,33	20,84	18,50	37,83	22,83
<b>12</b>	Limón	500	40	27,8	12,78	22,1	10,1	46,33	25,04	21,30	36,83	16,83
<b>13</b>	Limón	350	0	20,1	9,70	26,8	13,1	33,50	17,33	16,17	44,67	21,83
<b>14</b>	Limón	350	40	28,4	13,02	25,8	5,8	47,33	25,63	21,70	43,00	9,67
<b>15</b>	Limón	350	83	21,7	10,34	26,4	11,9	36,17	18,94	17,23	44,00	19,83

**Tabla 8. 2.** Resultados obtenidos respecto a PCS (MJ/kg), y consumo eléctrico (MJ/kg) de cada ensayo.

<b>N° de Ensayo</b>	<b>Mat. Prima</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Presión (bar)</b>	<b>Consumo (MJ/kg)</b>	<b>PCS fase oleosa del bioaceite (MJ/kg)</b>	<b>PCS biocarbón (MJ/kg)</b>	<b>PCS py-gas (MJ/kg)</b>
<b>1</b>	Pino	500	0	45,06	26,56	25,94	54,19
<b>2</b>	Pino	500	40	54,36	22,72	28,10	88,37
<b>3</b>	Pino	350	0	44,22	31,63	25,15	119,12
<b>4</b>	Pino	350	40	41,46	9,14	26,75	98,33
<b>5</b>	Pino	350	80	51,48	10,63	28,40	157,16
<b>6</b>	C. Almendra	500	0	41,52	12,81	28,82	33,42
<b>7</b>	C. Almendra	500	40	55,20	5,18	35,68	89,96
<b>8</b>	C. Almendra	350	0	35,10	29,06	26,86	38,95
<b>9</b>	C. Almendra	350	40	46,10	20,93	24,19	203,32
<b>10</b>	C. Almendra	350	85	52,26	14,80	22,36	145,26
<b>11</b>	Limón	500	0	38,64	5,69	24,54	21,20

<b>N° de Ensayo</b>	<b>Mat. Prima</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Presión (bar)</b>	<b>Consumo (MJ/kg)</b>	<b>PCS fase oleosa del bioaceite (MJ/kg)</b>	<b>PCS biocarbón (MJ/kg)</b>	<b>PCS py-gas (MJ/kg)</b>
<b>12</b>	Limón	500	40	54,59	32,13	26,62	86,01
<b>13</b>	Limón	350	0	30,60	40,14	22,93	4,88
<b>14</b>	Limón	350	40	47,46	37,05	26,82	156,06
<b>15</b>	Limón	350	83	31,38	11,43	28,17	21,23