

Trabajo Fin de Máster

Efecto de las condiciones de operación de la
pirólisis lenta (temperatura final y presión) en la
estabilidad potencial del biochar obtenido a partir
de alperujo

Autor

Sergio Laguarta Velicias

Director

Joan Josep Manyà Cervelló

EINA

2013

Agradecimientos a:

Joan Manyà Cervelló por su labor como director, su profesionalidad, disponibilidad, colaboración y atención a lo largo de todo el proyecto.

José Antonio Manso Alonso y José María Garcés Tebar, por su colaboración en el montaje de la instrumentación necesaria para la realización de la volumetría Karl-Fischer.

Ignacio Delso, responsable del Servicio de RMN del ICMA (UZ-CSIC) por su ayuda en la caracterización de aromaticidad.

Empresa ECOSTEAN por el suministro de alperujo para la realización del presente trabajo.

Resumen: El alperujo, residuo procedente de la extracción del aceite de oliva, se destina, tras secarlo y extraerle el aceite de orujo, a la cogeneración de energía eléctrica y térmica mediante combustión. Sin embargo, y debido a la gran cantidad de residuo que se genera, es necesaria la búsqueda de vías alternativas para la completa valorización de este subproducto. El presente proyecto se centra en la pirólisis lenta de esta biomasa, con el objeto de establecer las condiciones óptimas de presión y temperatura para obtener un biochar con un alto contenido en carbono fijo y alta aromaticidad que mejore las propiedades del suelo al cual se aplica. Se ha evidenciado un efecto positivo de la temperatura final y de la presión en la estabilidad potencial del biochar obtenido: alto rendimiento en carbono fijo y elevada aromaticidad, siendo las condiciones óptimas 600°C de temperatura y una presión absoluta de 1,013 MPa. Otro de los beneficios medioambientales derivados de la pirólisis de alperujo es el de reducción de las emisiones de CO₂. El carbón vegetal obtenido mediante pirólisis es una sustancia estable rica en carbono, cuya aplicación en suelos comporta una retención o secuestro de CO₂. Por lo tanto, estamos ante un proceso que, por un lado, contribuye a reducir emisiones de efecto invernadero, además de mejorar las propiedades de los suelos agrícolas.

Palabras clave: Alperujo, pirólisis, *biochar*, aromaticidad, carbono fijo, secuestro de carbono, efecto invernadero.

ABSTRACT: Two-phase olive mill waste or “alperujo”, an olive oil waste after being dried up and once the olive-pomace oil is extracted, goes to the cogeneration of electric power and thermal energy by means of combustion. Nevertheless, due to the big quantity of waste produced, it’s necessary to look for alternative ways to the complete valorization concerning this sub-product. The current project is focused on the slow pyrolysis of this biomass with the aim of establishing the ideal temperature and pressure conditions in order to obtain biochar with high composition in fixed carbon and high aromaticity so that the ground properties could be improved in those applied. It’s been proved a positive effect of the final pressure and final temperature in the potential stability of biochar obtained: high performance in fixed carbon as well as high aromaticity, taking into account that 600 °C of temperature and the absolute pressure 1,013 MPa are the ideal conditions. Another environmental advantage which comes from the alperujo pyrolysis is the reduction of CO₂. The charcoal obtained through pyrolysis is a carbon-rich substance, whose application in grounds involves retention or sequestration of carbon. Therefore, we’re facing a process that in one way, contributes to the reduction of greenhouse gas emissions and on the other hand, improves the farm ground properties.

KEY WORDS: Alperujo, pyrolysis, biochar, aromaticity, fixed carbon, carbon sequestration, greenhouse gas.

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.....	12
2.1. Producción de biochar	12
2.2. Adición de carbón vegetal en suelos agrícolas (<i>Biochar</i>).....	17
3. Objetivos.....	20
4. Metodología.....	22
4.1. Caracterización del alperujo	22
4.2. Sistema experimental	27
4.2.1. Planta de pirólisis	27
4.2.2. Procedimiento experimental.....	34
4.2.3. Métodos de análisis	37
4.3. Diseño de experimentos.....	45
5. Resultados.....	48
5.1. Rendimiento en la producción de biochar	48
5.2. Estabilidad y potencial agronómico del biochar	54
5.3. Gas de pirólisis	63
6. Conclusiones.....	66
7. Bibliografía.....	68
ANEXO 1: Componentes y montaje planta pirólisis	74
ANEXO 2: Resultados	95
ANEXO 3: Análisis de resultados	109
ANEXO 4: Valoración Karl-Fischer	137

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Muestra de alperujo.....	1
Figura 1.2: Ciclo del CO ₂ en tres escenarios diferentes	2
Figura 1.3: Producción de aceite de oliva en toneladas.....	4
Figura 1.4: Proceso de obtención de biochar.....	9
Figura 1.5: Distribución de los productos procedentes de la pirólisis.....	11
Figura 2.1: Rendimiento en función de la temperatura	13
Figura 2.2: Influencia de la presión en el rendimiento de biochar y en el calor global de reacción	15
Figura 2.3: Cambios en la concentración total de N,P y K	18
Figura 4.1: Proceso análisis inmediato	23
Figura 4.2: Microanalizador elemental CHNS marca LECO.....	24
Figura 4.3: Diagrama de flujo de la planta de pirólisis	27
Figura 4.4: Imagen general de la planta de pirólisis.....	28
Figura 4.5: Dimensiones reactor de pirólisis	29
Figura 4.6: Dimensiones reactor secundario de craqueo	31
Figura 4.7: Dimensiones filtro.....	32
Figura 4.8: Cromatógrafo VARIAN CP-4900	37
Figura 4.9: Detector de conductividad térmica	38
Figura 4.10: Espectrómetro Bruker Avance WB-400	42
Figura 4.11: Desplazamientos típicos para espectros ¹³ C CP-MAS en sólidos lignocelulósicos (H: hemicelulosa; C: celulosa; L: lignina).....	43
Figura 5.1 Gráfico de contorno para la variable ychar (modelo lineal con interacción)	49
Figura 5.2. Gráfico de contorno para la variable yFC (modelo cuadrático)..	51
Figura 5.3. Gráfico de contorno para la variable FCret (modelo cuadrático)	53
Figura 5.4. Espectro NMR ¹³ C para el carbón vegetal obtenido a 400 °C y 1,013 MPa.....	54

Figura 5.5. Gráfico de contorno variable Carom (modelo cuadrático)	56
Figura 5.6. Gráfico de contorno para la variable O/C (modelo cuadrático)..	60
Figura 5.7. Gráfico de contorno para la variable pH (modelo cuadrático)....	62
Figura A1.1: Precalentador.....	79
Figura A1.2: Dimensiones reactor de pirólisis	80
Figura A1.3: Reactor primario.....	80
Figura A1.4: Ciclón	81
Figura A1.5: Dimensiones reactor secundario de craqueo	82
Figura A1.6: Reactor secundario	82
Figura A1.7: Dimensiones filtro.....	83
Figura A1.8: Filtro.....	84
Figura A1.9: Trampa de líquidos.....	84
Figura A1.10: Columna de vidrio.....	85
Figura A1.11: Regulador de presión	85
Figura A1.12: Detector de CO.....	86
Figura A1.13: Rotámetro	86
Figura A1.14: Controlador de temperaturas	87
Figura A1.15: Mass flow meter	87
Figura A1.16: Interface del Sistema de Adquisición de datos	88
Figura A1.17: Manta de fibra cerámica en el reactor secundario.....	90
Figura A1.18: Precalentador y reactor primario.....	90
Figura A1.19: Preparación reactor secundario	92
Figura A1.20: Ciclón	92
Figura A1.21: Filtro y el algodón de vidrio.....	93
Figura A1.22: Parte fría o parte de vidrio.....	94
Figura A1.23: Planta de pirolisis	94
Figura A1.24: Prueba de estanqueidad	95
Figura A2.1: Espectro NMR ¹³ C.....	99
Figura A2.2: Espectro NMR ¹³ C.....	100
Figura A2.3: Espectro NMR ¹³ C.....	101

Figura A2.4: Espectro NMR ^{13}C	102
Figura A2.5: Espectro NMR ^{13}C	103
Figura A2.6: Espectro NMR ^{13}C	104
Figura A2.7: Espectro NMR ^{13}C	105
Figura A2.8: Espectro NMR ^{13}C	106
Figura A2.9: Espectro NMR ^{13}C	107
Figura A2.10: Espectro NMR ^{13}C	108
Figura A2.11: Espectro NMR ^{13}C	109
Figura A2.12: Espectro NMR ^{13}C	110
Figura A3.1: Gráfico de contorno para la variable ychar (modelo lineal con interacción)	114
Figura A3.2: Análisis de los residuos	114
Figura A3.3: Gráfico de contorno para la variable yFC (modelo lineal con interacción)	116
Figura A3.4: Análisis de los residuos	116
Figura A3.5: Gráfico de contorno variable yFC (modelo cuadrático)	118
Figura A3.6: Análisis de los residuos	118
Figura A3.7: Gráfico de contorno para la variable Carom (modelo lineal con interacción)	120
Figura A3.8: Análisis de los residuos	120
Figura A3.9: Gráfico de contorno variable Carom (modelo cuadrático)	122
Figura A3.10: Análisis de los residuos	122
Figura A3.11: Gráfico de contorno para la variable FCret (modelo lineal con interacción)	124
Figura A3.12: Análisis de los residuos	124
Figura A3.13: Gráfico de contorno variable FCret (modelo cuadrático)	126
Figura A3.14: Análisis de los residuos	126
Figura A3.15: Gráfico de contorno para la variable H/C (modelo lineal con interacción)	128
Figura A3.16: Análisis de los residuos	128

Figura A3.17: Análisis de los residuos	130
Figura A3.18: Gráfico de contorno para la variable O/C (modelo lineal con interacción)	132
Figura A3.19: Análisis de los residuos	132
Figura A3.20: Gráfico de contorno variable O/C (modelo cuadrático).....	134
Figura A3.21: Análisis de los residuos	134
Figura A3.22: Gráfico de contorno para la variable pH (modelo lineal con interacción)	136
Figura A3.23: Análisis de los residuos	136
Figura A3.24: Gráfico de contorno variable pH (modelo cuadrático)	138
Figura A3.25: Análisis de los residuos	138

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Evolución de la potencia eléctrica instalada para biomasa	6
Tabla 1.2: Evolución de la energía consumida en aplicaciones térmicas con biomasa	6
Tabla 1.3: Tipos de pirolisis según la tecnología utilizada.....	9
Tabla 2.1: Rendimientos obtenidos con el aumento de presión	14
Tabla 4.1: Análisis inmediato de alperujo	24
Tabla 4.2: Análisis elemental de alperujo	25
Tabla 4.3: Análisis XRF de las cenizas de alperujo	26
Tabla 4.4: Condiciones de las columnas para realizar la purga.....	39
Tabla 4.5: Condiciones de las columnas para realizar el análisis.....	39
Tabla 4.6: Concentración de los gases en los patrones.....	39
Tabla 4.7: Diseño de experimentos	46
Tabla 4.8: Valores de caudal para los respectivos experimentos	47
Tabla 5.1: Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción	48
Tabla 5.2: Resultados del análisis estadístico para la variable y_{char}	49
Tabla 5.3: Tabla ANOVA para el modelo cuadrático	50
Tabla 5.4: Resultados del análisis estadístico para la variable y_{FC}	51
Tabla 5.5: Tabla ANOVA para el modelo cuadrático	52
Tabla 5.6: Resultados del análisis estadístico para la variable FC_{ret}	53
Tabla 5.7: Tabla ANOVA para el modelo cuadrático	55
Tabla 5.8: Resultados del análisis estadístico para la variable $Carom$	56
Tabla 5.9: Tabla ANOVA para el modelo cuadrático (ratio molar H/C)	57
Tabla 5.10: Resultados del análisis estadístico para la variable H/C	58
Tabla 5.11: Tabla ANOVA para el modelo cuadrático (ratio molar O/C)	59
Tabla 5.12: Resultados del análisis estadístico para la variable O/C	59
Tabla 5.13: Tabla ANOVA para el modelo cuadrático	61
Tabla 5.14: Resultados del análisis estadístico para la variable pH	61
Tabla 5.15: Correlaciones lineales de Pearson	62

Tabla 5.16: Composición del gasa 600°C y 1,013 MPa	63
Tabla 5.17: Composición del gas experimento ALP 7	63
Tabla 5.18: Composición media del gas ALP1-ALP7	64
Tabla 5.19: Reacciones secundarias en el reactor de craqueo térmico.....	65
Tabla 5.20: Generación de tar en el proceso de pirólisis.....	65
Tabla A1.1: Propiedades manta Superwool 607	89
Tabla A1.2: Propiedades físicas y químicas de la alúmina	91
Tabla A2.1: Resultados experimento ALP 1	99
Tabla A2.2: Resultados experimento ALP 2	100
Tabla A2.3: Resultados experimento ALP3	101
Tabla A2.4: Resultados experimento ALP4.....	102
Tabla A2.5: Resultados experimento ALP5	103
Tabla A2.6: Resultados experimento ALP6	104
Tabla A2.7: Resultados experimento ALP7	105
Tabla A2.8: Resultados experimento ALP8.....	106
Tabla A2.9: Resultados experimento ALP9	107
Tabla A2.10: Resultados experimento ALP10	108
Tabla A2.11: Resultados experimento ALP11	109
Tabla A2.12: Resultados experimento ALP12.....	110
Tabla A3.1: Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción	113
Tabla A3.2: Resultados del análisis estadístico para la variable y_{char}	113
Tabla A3.3: Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción	115
Tabla A3.4: Resultados del análisis estadístico para la variable y_{FC}	115
Tabla A3.5: Tabla ANOVA para el modelo cuadrático	117
Tabla A3.6: Resultados del análisis estadístico para la variable y_{FC}	117
Tabla A3.7: Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción	119
Tabla A3.8: Resultados del análisis estadístico para la variable Carom	119
Tabla A3.9: Tabla ANOVA para el modelo cuadrático	121
Tabla A3.10: Resultados del análisis estadístico para la variable Carom	121
Tabla A3.11: Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción	123

Tabla A3.12: Resultados del análisis estadístico para la variable FCret	123
Tabla A3.13: Tabla ANOVA para el modelo cuadrático	125
Tabla A3.14: Resultados del análisis estadístico para la variable FCret	125
Tabla A3.15: Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción	127
Tabla A3.16: Resultados del análisis estadístico para la variable H/C	127
Tabla A3.17: Tabla ANOVA para el modelo cuadrático	129
Tabla A3.18: Resultados del análisis estadístico para la variable H/C	129
Tabla A3.19: Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción	131
Tabla A3.20: Resultados del análisis estadístico para la variable O/C	131
Tabla A3.21: Tabla ANOVA para el modelo cuadrático	133
Tabla A3.22: Resultados del análisis estadístico para la variable O/C	133
Tabla A3.23: Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción	135
Tabla A3.24: Resultados del análisis estadístico para la variable pH	135
Tabla A3.25: Tabla ANOVA para el modelo cuadrático	137
Tabla A3.26: Resultados del análisis estadístico para la variable pH	137
Tabla A4.1: Valoración Karl-Fischer muestra 1	143
Tabla A4.2: Valoración Karl-Fischer muestra 2	143
Tabla A4.3: Valoración Karl-Fischer muestra 3	143
Tabla A4.4: Valoración Karl-Fischer muestra 4	143
Tabla A4.5: Valoración Karl-Fischer muestra 5	144
Tabla A4.6: Valoración Karl-Fischer muestra 6	144
Tabla A4.7: Valoración Karl-Fischer muestra 7	144
Tabla A4.8: Valoración Karl-Fischer muestra 8	145
Tabla A4.9: Valoración Karl-Fischer muestra 9	145
Tabla A4.10: Valoración Karl-Fischer muestra 10	145
Tabla A4.11: Valoración Karl-Fischer muestra 11	146
Tabla A4.12: Valoración Karl-Fischer muestra 12	146

1- Introducción

El presente proyecto se centra en la obtención de carbón vegetal a partir de un residuo agrícola lignocelulósico: el alperujo, subproducto que se genera durante la producción de aceite de oliva virgen extra mediante un proceso de centrifugación de dos fases (Marcela, 2008). En la Figura 1.1 se muestra una biomasa de estas características.



Figura 1.1: Muestra de alperujo.

Según la Iniciativa Internacional para el Biochar (IBI), el carbón vegetal o biochar es un material sólido obtenido a partir de la carbonización de la biomasa y que gracias a sus propiedades (alta capacidad de retención catiónica y de humedad, y elevado contenido en carbono resistente a la descomposición microbiana) se postula como una tecnología potencialmente atractiva para incrementar la fertilidad del suelo, al mismo tiempo que se genera energía renovable y se valoriza un residuo.

Además de lo indicado en el párrafo anterior, el biochar puede ser una estrategia interesante para luchar contra el cambio climático, ya que puede ser útil para reducir las emisiones de CO₂. El carbón vegetal obtenido mediante pirólisis es una sustancia estable rica en carbono, cuya aplicación en suelos comporta una retención o secuestro de CO₂. En otras palabras y a efectos de minimizar las emisiones de CO₂, la producción de carbón vegetal para su aplicación en suelos puede ser preferible a la alternativa de producir biocombustibles, ya que éstos se quemarán en algún momento del proceso con las consiguientes emisiones de CO₂. Algunos autores se refieren al uso del biochar como una estrategia que implica un ciclo negativo de carbono y, por lo tanto, la vía más

interesante para reducir las emisiones de CO₂ mediante el uso de biomasa (Fowles, 2007 y Gaunt et al., 2008).

Un gran número de estudios han destacado el beneficio neto del uso del biochar en términos de mitigar el calentamiento global y como una estrategia activa de gestión del estado y la productividad del suelo (Figura 1.2).

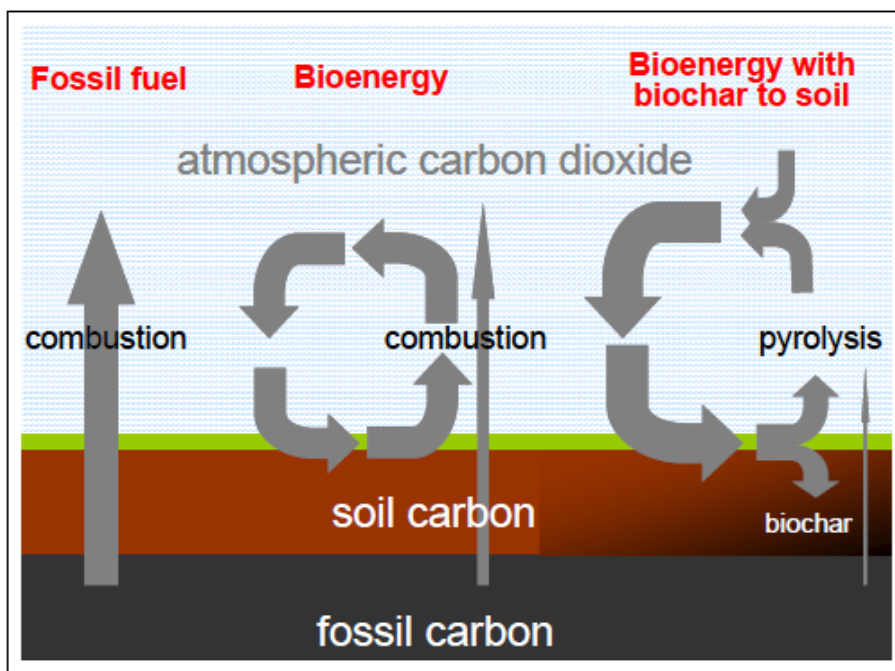


Figura 1.2: Ciclo del CO₂ en tres escenarios diferentes.

Se ha calculado que con la producción y aplicación de biochar al suelo se podría llegar a reducir en un 12 % las emisiones anuales de C-CO₂ equivalentes (Woolf et al., 2010). Otros estudios sugieren que globalmente existen aproximadamente unas $15 \cdot 10^9$ ha de cultivos, por lo que la aplicación de biochar una vez cada 10 años en esta superficie capturaría CO₂ equivalente a $0,65 \text{ GtC} \cdot \text{año}^{-1}$ (Ramankutty et al., 2008). Este punto de vista cobra gran relevancia medioambiental por el importante desequilibrio entre la liberación de carbono al ambiente y la absorción por parte de otros compartimentos del ecosistema que conduce a un aumento continuo de la concentración atmosférica de CO₂ que equivale a una tasa de $4,1 \cdot 10^9$ toneladas de carbono por año (Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007).

La aplicación de biochar al suelo no solo favorece la mitigación del cambio climático mediante el secuestro de CO₂, sino que además reduce las emisiones de CH₄. Este hecho se debe a que mediante la pirólisis previa de los restos vegetales, se evitan emisiones provocadas por la descomposición de la biomasa, lo cual puede ser especialmente importante en cultivos como el arroz que se dan en condiciones reductoras. Por otra parte, también se favorece la oxidación de este gas y la variación de las propiedades físicas y químicas del suelo (acontecidas después de la incorporación de carbono) condicionarán la retención de éste y otros gases de efecto invernadero (Singh et al., 2008; Van Zwieten, 2009; Woolf et al., 2010).

De igual manera, se reducen las emisiones de N₂O por la estabilidad de la biomasa pirolizada y, por tanto, la reducción de las emisiones por descomposición de la misma y por los efectos directos de la aplicación del *biochar* sobre el suelo (Cui et al., 2010; Rondon et al., 2005; Woolf et al., 2010).

Como materia prima para la realización de este proyecto se ha utilizado alperujo procedente de una almazara ecológica (Ecostean) de la zona del Somontano. La creciente demanda de aceite de oliva, dadas las propiedades beneficiosas para la salud y su presencia en la dieta Mediterránea, hacen que la agroindustria del olivar sea de gran importancia en España.

España es el mayor productor mundial de aceite de oliva (ver Figura 1.3) y son seis las Comunidades Autónomas que acaparan la mayor parte de la producción. Andalucía es la que presenta la mayor producción de aceite de oliva, con un 80,67% respecto del total. Por debajo se sitúan Castilla-La Mancha (7,08%), Extremadura (4,36%), Cataluña (3,59%), Comunidad Valenciana (2,13%) y Aragón (0,77%).

El sector cuenta con unas 1950 empresas y alrededor de 1000 cooperativas productoras (Interprofesional del aceite de oliva español, 2010).

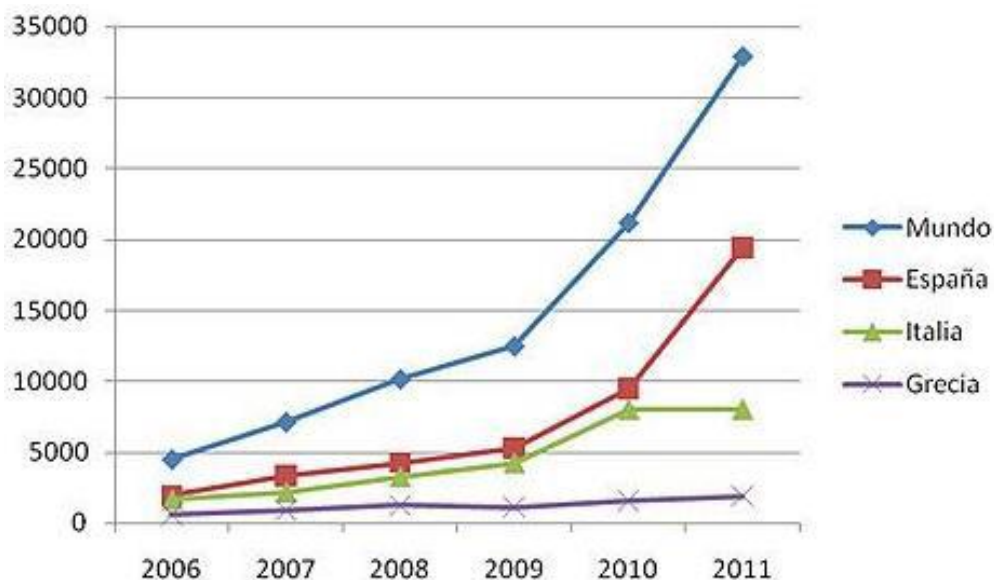


Figura 1.3: Producción de aceite de oliva en toneladas (Benito, 2013)

Las transformaciones tecnológicas producidas en el proceso de elaboración de aceite de oliva han ido modificando la producción, la composición y el aprovechamiento de sus subproductos. El sistema de extracción continua mediante centrífugas de tres fases que genera aceite, orujo y alpechín se ha ido sustituyendo progresivamente, implantándose el sistema continuo de dos fases donde, además de aceite de oliva, se produce un residuo denominado alperujo (Marcela, 2008). La principal ventaja de este sistema radica en la disminución del agua utilizada en el proceso de extracción que se traduce en la obtención de un sólo subproducto (alperujo) en vez de dos (alpechín y orujo). Este proceso se puede resumir de la siguiente forma: después de una limpieza de las aceitunas, éstas llegan a la almazara, depositándose en unas tolvas de recepción. Posteriormente, se introducen en las tolvas de alimentación del molino donde se procederá a la molturación. Es tras este momento cuando se realizará la centrifugación con la cual se separa la fase oleosa y un residuo sólido con algo de aceite y bastante grado de humedad (alperujo húmedo) (Usanquen, 2008). Finalmente, el alperujo húmedo ha de ser extractado y secado, obteniendo un producto de pH ligeramente ácido, con contenido en materia orgánica elevado (88,6 %) y con alta carga contaminante derivada de los ácidos grasos, compuestos fenólicos, orgánicos e inorgánicos (Della Greca et al., 2001, citado por Usanquen, 2008).

El alperujo no puede aplicarse directamente al suelo por los efectos fitotóxicos derivados principalmente de sustancias como los fenoles, presentes en el mismo. Además, la elevada relación C/N dificulta su aplicación directa a los cultivos ya que provoca una demanda alta de N en los mismos que se debería corregir añadiendo una fuente de nitrógeno adicional como el estiércol.

Por todo ello, es necesario plantear alternativas de valorización de este residuo (Marcela, 2008). La aplicación de procesos de valorización de biomasa residual podría servir como estímulo para un mayor desarrollo de áreas rurales, que llevaría asociado mejoras, como, por ejemplo; modernización de cultivos y aumento de la rentabilidad de las explotaciones agrícolas. Además, en mayor o menor medida según la tecnología elegida, se ayudaría a combatir la emisión a la atmósfera de gases de efecto invernadero y reduciendo las afecciones al medio ambiente.

El fomento de la producción de biomasa para uso energético permite el desarrollo de una nueva actividad en las áreas rurales, sobre la base de un mercado con una demanda continua y sin fluctuaciones, con la consiguiente generación de puestos de trabajo estables además de suponer una nueva fuente de ingresos para las industrias locales (IDAE, 2007).

Esta oferta de empleo permite que la población pueda fijarse en los núcleos rurales evitando algunos de los problemas sociales derivados de la migración hacia las grandes ciudades, como son el abandono de las actividades del mundo rural, el abandono de nuestros pueblos y la aparición de zonas marginales y desempleo en las grandes ciudades.

El aumento de ingresos de las industrias locales y el aumento de la población dan lugar a la aparición de nuevas infraestructuras y servicios en áreas rurales, como son las carreteras, los centros hospitalarios y educativos, y los servicios a la población en general. Esta sinergia aumenta aún más el empleo y la calidad de vida en los núcleos rurales (IDAE, 2007).

En lo que respecta al sector de la biomasa a nivel mundial, según la publicación “2010 Survey of Energy Resources”, del World Energy Council, en el año 2008, la contribución de la biomasa (incluyendo usos tradicionales no eficientes) a nivel mundial alcanzaba los 1.194 Mtep de energía primaria, lo que suponía un 10% del total mundial.

Del total de la contribución en 2008, el 75% provenía de leñas, carbón vegetal o restos forestales, el 10% de biomasa agrícola (residuos animales, vegetales y cultivos energéticos), un 12% correspondía a residuos de industrias forestales, licores negros o madera recuperada, y el biogás suponía una contribución del 3% (PER 2011-2020).

En la Unión Europea, cinco países aportan el 56,7% de la energía primaria producida con biomasa: Francia, Suecia, Alemania, Finlandia y Polonia. En España, la energía primaria producida con biomasa fue de 4.281 ktep. en 2008 y 4.315 ktep. en 2009.

Como se puede observar en las Tablas 1.1 y 1.2, la potencia eléctrica instalada para biomasa y la energía consumida en aplicaciones térmicas con biomasa ha ido aumentando progresivamente.

Tabla 1.1: Evolución de la potencia eléctrica instalada para biomasa

Potencia instalada a final de año	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Total energías renovables	26.464	28.441	32.085	36.606	39.423	42.015
Potencia instalaciones biomasa	354	388	396	374	492	533

Unidades: MW

Tabla 1.2: Evolución de la energía consumida en aplicaciones térmicas con biomasa

Energía consumida	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Total usos térmicos energías renovables	3.537	3.656	3.712	3.750	3.754	3.932
Biomasa para aplicaciones térmicas	3.441	3.513	3.548	3.583	3.551	3.655

Unidades: ktep.

La Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, fija como objetivos generales conseguir una cuota mínima del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea (UE) y una cuota mínima del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector del transporte en cada Estado miembro para el año 2020.

Para ello, establece objetivos para cada uno de los Estados miembros en el año 2020 y una trayectoria mínima indicativa hasta ese año. En España, el objetivo se traduce en que las fuentes renovables representen al menos el 20% del consumo de energía final en el año 2020 y una contribución mínima del 10% de fuentes de energía renovables en el transporte para ese año (PER 2011-2020).

En la actualidad existen distintas alternativas de valorización de residuos agrícolas lignocelulósicos. Las alternativas termoquímicas más interesantes son (IDAE, 2007):

- Consumo directo de biomasa agrícola para generar calor mediante calderas de biomasa. Esta alternativa tiene el inconveniente de que es necesaria una etapa de secado previo que, teniendo en cuenta el elevado porcentaje de humedad del alperujo, dificulta enormemente su viabilidad económica.
- Producción de electricidad y producción conjunta de calor y electricidad (cogeneración). La producción de electricidad precisa de sistemas complejos dado el bajo poder calorífico de la biomasa, su elevado porcentaje de humedad y su alto contenido en volátiles. Además, la baja densidad térmica de la biomasa encarece el transporte de ésta hacia grandes centrales de conversión.
- Co-combustión de la biomasa basada en la combustión conjunta de biomasa y otro combustible (por ejemplo carbón) en centrales térmicas ya instaladas.

Por otro lado, las alternativas biológicas más interesantes son las siguientes:

- Digestión anaerobia de residuos biodegradables, como residuos ganaderos (purines), la fracción orgánica de Residuos Sólidos Urbanos (RSU), residuos industriales biodegradables o lodos de depuradora. El principal producto obtenido es el biogás, gas formado mayoritariamente por CH_4 y CO_2 .
- Fermentación de azúcares, fécula, biomasa lignocelulósica y melaza diluida para la producción de etanol. Para la obtención de etanol a partir de semillas de maíz se lleva a cabo la denominada destilación azeotrópica. Esta opción es muy costosa energéticamente por lo que se están investigando nuevas técnicas de purificación de etanol, entre ellas la separación por membranas o por adsorción en lecho fijo de la alimentación vaporizada.
- Esterificación para la producción de biodiesel.

Una vía alternativa muy interesante para valorizar los residuos agrícolas lignocelulósicos, no incluida en la relación anterior, es la producción de carbón vegetal, un producto ampliamente utilizado en el mundo como combustible doméstico, como agente reductor en la producción de metales (hierro, cobre, bronce, silicio, etc.) y en la producción de compuestos químicos (sulfuro de carbono, carburo de calcio, carburo de silicio, etc.). Para maximizar la producción de carbón vegetal se han aplicado tradicionalmente procesos de pirólisis lenta (o carbonización), en los que la biomasa inicial se calienta a bajas velocidades de calentamiento (por debajo de 20 K min^{-1}) con un tiempo de residencia de la fase vapor relativamente elevado (Zhang et al., 2010).

La pirólisis consiste en la descomposición físico-química de la materia orgánica bajo la acción del calor y en ausencia de un medio oxidante; es un proceso termo-químico de conversión en el que se utiliza un material con alto contenido de carbono para producir compuestos más densos y con mayor poder calorífico, que pueden ser empleados como combustibles directamente o tras someterse a un tratamiento posterior (Castillo, 2008).

Entre los factores principales que afectan el proceso de pirólisis se encuentran la temperatura final, la velocidad de calentamiento y el tiempo de residencia del gas. En función del valor que se adopte para estos parámetros, la distribución de productos (que son tres: gas permanente, líquidos condensables y carbón vegetal) es muy variable. Así, si el propósito es maximizar la conversión de los productos líquidos resultantes, la pirólisis de la biomasa se lleva a cabo a una temperatura final moderada (en torno a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$), una elevada velocidad de calentamiento y un tiempo de residencia para la fase vapor muy reducido ($\leq 5\text{ s}$). Sin embargo, si el objetivo es lograr una alta producción de carbón vegetal, que es lo que interesa en el presente estudio, el proceso debe llevarse a cabo a una velocidad de calentamiento reducida (menor de 20 K min^{-1}) y fijando un elevado tiempo de residencia para la fase vapor (Zhang et al, 2010). En la Figura 1.4 se puede observar el diagrama del proceso llevado a cabo.

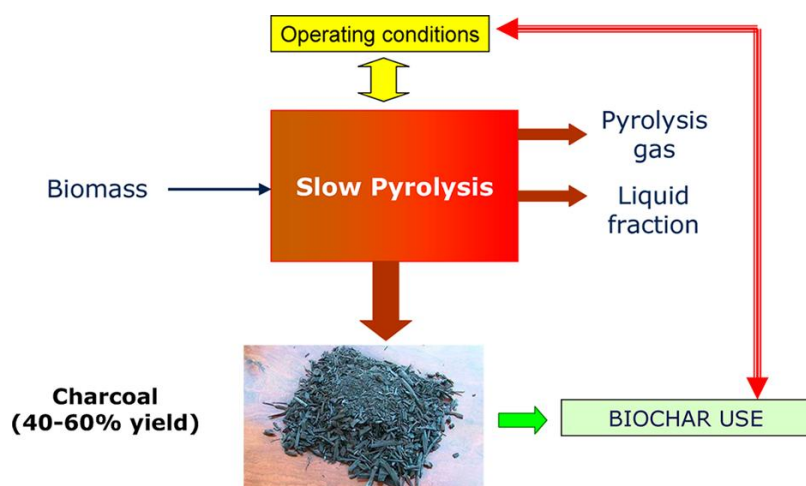


Figura 1.4: Proceso de obtención de biochar

Las diferentes alternativas para el proceso de pirólisis se clasifican en función del tiempo de residencia de la biomasa, la temperatura final y la distribución de productos. La Tabla 1.3 muestra una posible clasificación.

Tabla 1.3: Tipos de pirólisis según la tecnología utilizada

Proceso	Líquido (bio-oil)	Sólido (biochar)	Gas (syngas)
Pirólisis rápida Temperatura moderada (500°C) Tiempo de residencia del vapor corto(<2s)	75% (25% agua)	12%	13%
Pirólisis intermedia Temperatura moderada-baja Tiempo de residencia del vapor moderado	50% (50% agua)	25%	25%
Pirólisis lenta Temperatura moderada-baja Tiempo de residencia del vapor largo	30% (70% agua)	35%	35%

En el proceso de pirólisis rápida se utilizan altas velocidades de calentamiento (por encima de 200 K/min) y un tiempo de residencia de la fase vapor corto (alrededor de 2 segundos). La temperatura máxima se fija generalmente entre 500 y 550 °C con el fin de obtener el mayor rendimiento de biooil. Estas condiciones favorecen la formación de productos líquidos pero inhiben la formación de carbón. Duman y colaboradores, en un estudio reciente, comparan los rendimientos de carbón vegetal de semillas de cereza obtenidas mediante dos procesos de pirólisis: un reactor de lecho fijo calentado a 5 k/min y un reactor de lecho fluidizado (pirólisis rápida). A una temperatura final de 500

°C, el rendimiento de carbón vegetal se redujo de 27% a 18% cuando se utiliza el reactor de lecho fluidizado en lugar del reactor de lecho fijo.

Otra alternativa para la producción de biochar es el proceso denominado *Flash Carbonization*, proceso que ha sido descubierto en la Universidad de Hawaii por el profesor Michael J. Antal. Este proceso es un nuevo procedimiento mediante el cual la biomasa se puede convertir en charcoal de una manera más eficiente que la carbonización convencional o pirólisis lenta. El tiempo total de reacción de este proceso es menor de 30 minutos y usando esta tecnología se han obtenido altos rendimientos de carbono fijo (en el rango 28%-32%) (Manyà, 2012).

Por otro lado, la Figura 1.5 muestra un esquema acerca de la distribución de los productos de la pirólisis. A pesar de que la pirólisis es un proceso endotérmico, la fracción gas con presencia N_2 (si se utiliza este gas como medio inerte) puede ser aprovechada energéticamente, ya sea térmicamente (combustión de este gas para calentar el reactor y, de esta manera, compensar la demanda energética del proceso), ya sea mediante un ciclo combinado para la producción conjunta de calor y electricidad.

En lo referente a la tercera fracción de producto, la denominada fracción condensable o *bio-oil*, ésta puede representar un subproducto valioso, ya que dependiendo de su composición y propiedades físicas, puede ser susceptible de ser aprovechada como combustible líquido o, incluso, como materia prima para la obtención de productos químicos de alto valor añadido (González et al., 2005). Sin embargo, si el objetivo es maximizar la producción de biochar y, en consecuencia, se opera mediante un proceso de pirólisis lenta, la fracción obtenida de bio-oil es muy reducida. Debido a su reducida producción y a los efectos problemáticos que genera la fracción de líquidos condensables (obturación de conducciones tras su condensación), lo habitual en procesos de pirólisis lenta es utilizar algún proceso secundario de craqueo térmico y/o catalítico para minimizar su generación.

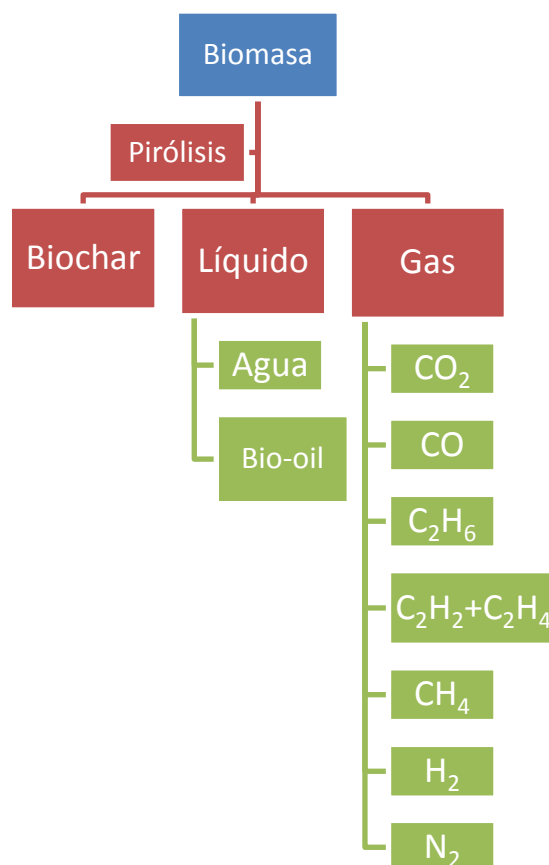


Figura 1.5: Distribución de los productos procedentes de la pirólisis.

Como se ha comentado anteriormente, el proceso más conveniente para la obtención de carbón vegetal es el de pirólisis a bajas velocidades de calentamiento (pirólisis lenta), ya que maximiza su generación. Otra ventaja de la pirólisis lenta es la posibilidad de admitir combustibles con una humedad elevada (hasta un 40% aproximadamente). Esta posibilidad es muy interesante para el caso del alperujo, ya que debido a su elevado contenido en humedad se dificulta su utilización en otros procesos termoquímicos por el alto coste asociado a la operación de secado previo. Por todo ello, el presente trabajo se va a centrar en la pirólisis lenta de alperujo.

2- Antecedentes

2.1 Producción de biochar

Numerosos factores influyen en el rendimiento final de *biochar* (definido como el ratio entre la masa obtenida de carbón y la masa inicial de biomasa, en base seca). Fruto de numerosos estudios sobre el tema (Varhegyi et al., 1998; Di Blasi et al., 1999; Gronli et al., 1999; Conesa et al., 2001; Stenseng et al., 2001; González et al., 2003; Manyà et al., 2003; Demirbas, 2004; González et al., 2005; Hu et al., 2007; Giuntoli et al., 2009; Abdullah y Wu, 2009) se ha podido identificar las variables de operación que más afectan al rendimiento en carbón vegetal. Estas variables son: temperatura final, presión absoluta, tiempos de residencia de la fase vapor y contenido de humedad. Como tendencia general, el rendimiento en carbón vegetal disminuye al aumentar la temperatura final (en el rango 300–600 °C). Sin embargo, un incremento de la temperatura de pirólisis aumenta la proporción de carbono fijo en el *biochar* obtenido (Antal et al., 2000). Además, la temperatura final tiene influencia en el área superficial y en la distribución de tamaño de poro (ambas relacionadas con propiedades específicas de adsorción) de los carbones vegetales obtenidos. En un estudio (Khalil, 1999) se obtuvieron áreas superficiales muy bajas, partiendo de una gran variedad de materias primas de biomasa, pirolizadas a temperaturas cercanas a los 550 °C. Sin embargo, el establecimiento de temperaturas de pirólisis por encima de 700 °C no parece apropiado para generar biochars con propiedades de adsorción potencialmente mejores.

La Figura 2.1 (Verheijen et al 2010) muestra el efecto de la temperatura final de pirólisis en la producción del biochar y en la distribución del resto de fracciones de producto. La fracción biochar, disminuye con el aumento de la temperatura, y la fracción de bio-oil con el aumento de la temperatura comienza a aumentar, hasta los 500°C, donde comienza a descender. Por el contrario, la fracción gas aumenta con la temperatura, al producirse una mayor volatilización. La fracción agua permanece constante con el aumento de la temperatura, aunque se aprecia un pequeño aumento a temperaturas medias.

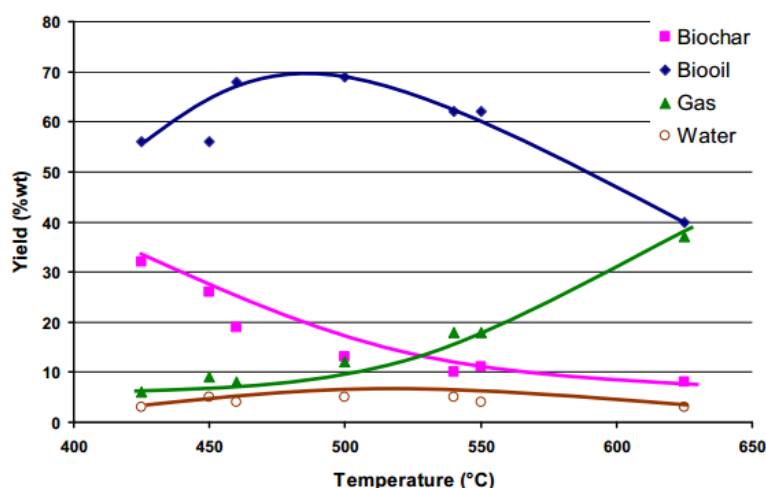


Figura 2.1: Rendimiento en función de la temperatura. Fuente: Verheijen et al, 2010.

Por otro lado, la pirólisis lenta a presión moderada (1,0–3,0 MPa) parece adecuada para obtener rendimientos en *biochar* elevados y, especialmente, carbones con elevado contenido en carbono fijo, como consecuencia del aumento del tiempo de residencia de la fase vapor dentro de la matriz sólida (Antal y Gronli, 2003, Wang et al. 2011) y la consiguiente formación de carbón por reacciones secundarias de charring (repolimerización de materia volátil).

Asimismo, la presión también tiene un efecto sobre la porosidad de los carbones vegetales obtenidos. Cetin y colaboradores evidenciaron una ligera disminución del área superficial total debida al aumento de presión durante la pirólisis de diferentes materias primas de biomasa (Pino radiata, madera de eucalipto y bagazo). Sin embargo, en un estudio reciente llevado a cabo por Melligan y colaboradores, se observó una gran disminución del área superficial de carbones vegetales obtenidos por pirólisis lenta (13 K min⁻¹ y temperatura final de 550 °C) de miscanthus. Los autores atribuyeron este resultado a una obstrucción de los poros por deposición de alquitrán como consecuencia de la presión elevada.

La Tabla 2.1 resume los resultados obtenidos por Antal y cols. (Antal et al., 1996), donde se observó que el aumento de la presión, a caudales de N₂ bajos, favorecía el aumento del rendimiento de biochar y de carbono fijo.

Tabla 2.1: Rendimientos obtenidos con el aumento de presión.

Presión (MPa)	Masa (kg)	Rendimiento charcoal (% peso)	Contenido Carbono Fijo (% peso)	Rendimiento Carbono Fijo (% peso)
0,4	0,92	40,5	78,6	32,0
0,7	0,92	40,2	81,5	32,9
1,0	0,73	44,4	73,9	32,9
1,1	2,76	50,8	70,4	35,9
3,3	2,69	51,0	69,9	35,8

A continuación se presentan las fórmulas utilizadas para el cálculo del rendimiento de charcoal y el rendimiento de Carbono Fijo.

$$y_{char} = \frac{m_{char}(100 - \%hum_{char})}{m_{bio}(100 - \%hum_{bio})} 100 \quad (1)$$

donde: m_{char} = masa obtenida de biochar

m_{bio} = masa inicial alperujo

$\%hum$ = % humedad obtenida en el análisis inmediato de alperujo

$$y_{FC} = \frac{y_{char} \left(\frac{\%CF_{char}}{100 - \%hum_{char}} 100 \right)}{(100 - \%Cenizas_{bio})} \quad (2)$$

La producción de carbón vegetal mediante reacciones secundarias de *charring* también implica una reducción de la demanda energética del proceso, ya que las reacciones secundarias son de carácter exotérmico, a diferencia del proceso primario que es endotérmico (ver Figura 2.2). En lo referente al contenido de humedad del sólido inicial, los resultados obtenidos en trabajos anteriores han puesto de manifiesto que puede obtenerse una mayor fracción de *biochar* a partir de una biomasa con un contenido de humedad elevado (en el rango de 42%-62%) (Antal et al., 1996; Wade et al., 2006).

Sin embargo, a día de hoy todavía no existe un consenso acerca del mecanismo que justifique este resultado, que, por otro lado, es muy variable en función del tipo específico de biomasa a procesar.

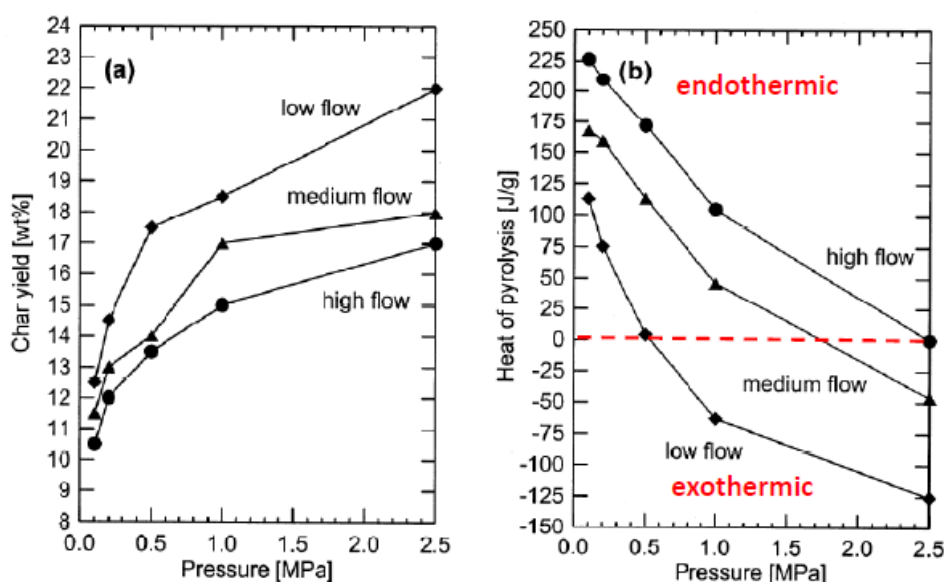


Figura 2.2: Influencia de la presión en el rendimiento de biochar y en el calor global de reacción. Fuente: Antal et al, 2003.

A pesar del gran número de estudios previos y de los avances logrados, aún no se ha podido determinar unas condiciones de operación óptimas y generalistas para optimizar la producción de carbón vegetal mediante pirólisis lenta. Esto se explica por el hecho de que la naturaleza de la biomasa juega un papel importante en la distribución de los productos de pirólisis. Así, la composición de una muestra de biomasa (en términos de hemicelulosa, celulosa, lignina y fracción inorgánica) puede tener una influencia importante. En este sentido, un estudio pionero de MacCay y Roberts (1982) avisó del hecho de que las biomásas más lignificadas eran más propensas a generar mayores producciones de carbón vegetal. Asimismo, otros estudios (Fischer et al.; 2002; Manyà et al.; 2003) han evidenciado la influencia de la materia inorgánica (especialmente los metales alcalinos y alcalinotérreos) en la distribución de las diferentes fracciones de producto de la pirólisis. En concreto, varios autores (Teng y Wei, 1998; Jensen et al., 2000; Meszaros et al., 2004) informan de un descenso del rendimiento en *biochar* durante la pirólisis de muestras de biomasa previamente tratadas (por lavado con agua a 80 °C) para eliminar parcialmente la fracción de materia inorgánica. En otras palabras, la materia mineral presente en la biomasa puede catalizar las reacciones secundarias de formación de *biochar*.

Como conclusión preliminar tras analizar los trabajos previos, se puede deducir que el proceso de pirólisis lenta a presión moderada y temperatura permite obtener un rendimiento elevado de carbón vegetal con un contenido relativamente alto de carbono fijo, al mismo tiempo que se genera una fracción volátil que es adecuada para su aprovechamiento térmico. Sin embargo, a día de hoy aún se desconocen muchos aspectos relativos a la caracterización del proceso de descomposición térmica, cuya complejidad hace muy difícil el planteamiento de modelos capaces de predecir el comportamiento de una determinada biomasa en un proceso de pirólisis. En consecuencia, la caracterización del proceso de pirólisis debe abordarse de manera específica para cada tipo de biomasa que se desee analizar y en función de la aplicación final del carbón generado. Para el presente trabajo, la aplicación final del carbón es la incorporación al suelo como estrategia de enmienda orgánica de éste y como estrategia de secuestro de CO₂ (biochar). En el apartado siguiente se resumen los antecedentes relativos a esta aplicación final.

2.2. Adición de carbón vegetal en suelos agrícolas (BIOCHAR)

Un aspecto que merece especial atención es la estabilidad del biochar en el suelo, ya que ésta va a condicionar la viabilidad de esta tecnología como vía de secuestro de CO₂. En este sentido, la evaluación actual de la edad de partículas de hollín (*black carbon*, *BC*), derivadas de la acción antropogénica o de incendios naturales, revela una estabilidad de cientos de años (Verheijen et al., 2010). No obstante, el carbón vegetal no es un material inerte y puede degradarse por la acción de procesos fotoquímicos y/o microbiológicos (Cheng et al., 2006). En función del grado de esta posible mineralización del *biochar* va a depender su estabilidad a lo largo del tiempo. Sin embargo, es muy difícil prever la mineralización del *biochar* en función de las propiedades de éste. En un trabajo reciente (Nguyen et al., 2010), se hace referencia al posible efecto del tipo de biomasa de origen y de la temperatura final de pirólisis en la estabilidad del *biochar*. En este sentido, se observa una mayor estabilidad (menor mineralización) cuando el *biochar* se obtiene a mayor temperatura final.

Según Nguyen et al. (2010), este comportamiento más estable va asociado al mayor grado de aromaticidad en superficie del carbón vegetal que se obtiene a temperaturas finales de pirólisis superiores a 450 °C.

En cuanto al posible incremento de la fertilidad del suelo, la mayor parte de los estudios publicados hasta la fecha se han llevado a cabo para suelos tropicales (Verheijen et al., 2010), donde la fertilidad tiende a ser pobre debido al bajo contenido en nutrientes y a la rápida mineralización de la materia orgánica del suelo (Glaser et al., 2002). En varios estudios se ha constatado el efecto positivo de la adición de *biochar* en este tipo de suelos en la evolución temporal de la capacidad de intercambio catiónico (CEC) y el pH del suelo (Liang et al., 2008; Major et al., 2010). Así, un aumento de la CEC y del pH implica un aumento de la capacidad de retención de nutrientes, hecho que se puede traducir en un posible incremento de la producción vegetal y en un aumento de la eficiencia de los fertilizantes inorgánicos NPK.

En un estudio reciente de Hossain et al. (2011), se observó un incremento de pH del biochar de 4,42 operando a 300°C a un pH de 12 a 700°C, utilizándose lodos de depuradora como materia prima. En cuanto a los nutrientes principales, el contenido total de N disminuyó un 55% cuando la temperatura se incrementó de 300°C a 700°C.

Esto puede ser debido a la volatilización de nitrógeno durante el proceso de pirólisis. Por el contrario, el contenido total de P en el biochar aumentó un 43% cuando se pirolizó a una temperatura de 700°C indicando que el fósforo está asociado con la fracción inorgánica de los lodos de depuradora. Por último, una cantidad muy pequeña de potasio total estaba presente en el biochar de lodo de depuradora. Estos resultados se presentan en la Figura 2.3.

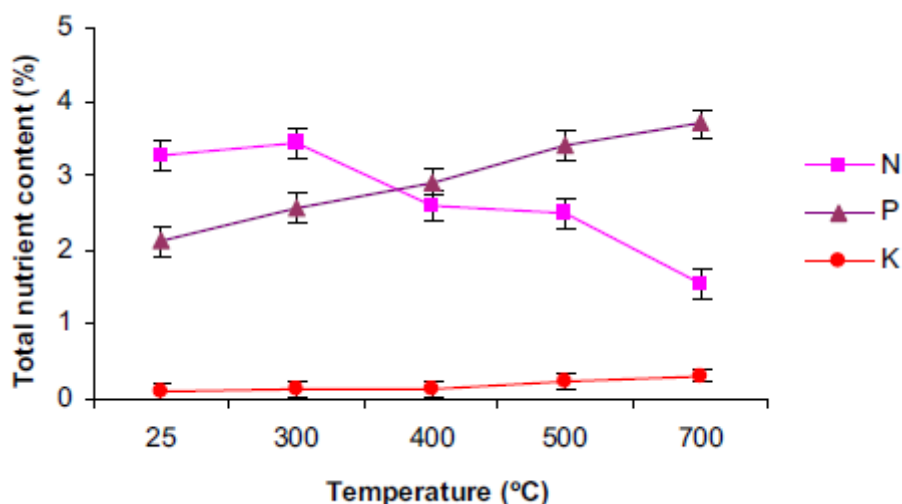


Figura 2.3: Cambios en la concentración total de N, P y K de lodo de depuradora (25°C) y biochar procedente de lodo de depuradora

Sin embargo, en muy pocos estudios se ha tratado de analizar la posible influencia de las condiciones de obtención del biochar en la productividad del suelo. De entre las pocas excepciones, destaca el trabajo de Peng et al. (2011), donde se analiza el comportamiento de distintos carbones vegetales obtenidos a distintas temperaturas finales de pirólisis. A pesar de observar un incremento del grado de aromaticidad con el aumento de la temperatura final (que influye favorablemente en la estabilidad del biochar en el suelo), estos autores no lograron detectar diferencias significativas en lo referente a la producción vegetal de maíz. Otro estudio interesante es el de Deenik et al. (2010), en el cual se reporta que el esperado aumento de la fertilidad de un suelo tropical (ultisol) tras la adición de biochar sólo se observa en el caso de que el carbón vegetal presente valores reducidos de materia volátil (carbones obtenidos a una temperatura final de pirólisis elevada: 650 °C). En otras palabras, sólo aquellos carbones vegetales con altos contenidos de carbono fijo mostraron un buen comportamiento agronómico.

Por todo lo expuesto anteriormente, resulta evidente que aún se está muy lejos de poder establecer unas condiciones apropiadas para el proceso de pirólisis a efectos de producir un *biochar* con unas características deseadas. Es obvio que se requiere llevar a cabo muchos más estudios para caracterizar los distintos mecanismos que intervienen en los procesos del suelo, así como establecer una formulación apropiada de las características requeridas para el *biochar*. Por el momento, es importante establecer un protocolo de caracterización de carbones vegetales para poder realizar una evaluación preliminar del potencial de un determinado carbón para su utilización como *biochar*. En este sentido y según Brewer et al. (2009), las propiedades más importantes a analizar son: el análisis elemental (C, H, N, S), el análisis inmediato (humedad, volátiles, carbono fijo y cenizas), el área superficial y, en especial, el grado de aromaticidad en superficie (deducido a partir de los datos obtenidos mediante resonancia magnética nuclear ^{13}C).

El contenido de carbono fijo y el porcentaje de carbono aromático del carbón obtenido son parámetros muy importantes, ya que, en cierto modo, definen la estabilidad de dicho carbón. Por lo tanto, la maximización de estas variables puede ser una estrategia adecuada para asegurar un *biochar* lo más estable posible y, en consecuencia, con un mayor potencial como estrategia de secuestro de carbono. Además, la estabilidad del carbón puede conllevar, según apunta el estudio de Deenik et al. (2010), un mayor beneficio agronómico; aunque esta hipótesis debe verificarse experimentalmente en estudios edafológicos y de producción vegetal que, lógicamente, no forman parte del presente trabajo.

En el marco de un estudio previo (Laguarta, 2012), se llevó a cabo un diseño factorial 2^2 no replicado con adición de tres puntos centrales, dando como resultado que la presión y la temperatura tenían una influencia significativa en la estabilidad potencial del *biochar*, así como en su producción. Sin embargo, en la mayoría de los casos, la curvatura también era significativa y se consideró necesario plantear un Diseño Compuesto Central, mediante la adición de cuatro puntos axiales.

3- Objetivos

A la vista de la situación inicial expuesta anteriormente, los objetivos generales del presente trabajo son:

1. Analizar la influencia de la presión y la temperatura final en la producción de carbón vegetal y en las propiedades de éste durante la pirólisis lenta de alperujo.
2. Establecer la presión y temperatura final de operación para la obtención de carbones vegetales potencialmente más adecuados para su utilización como *biochar*. Como carbones vegetales más adecuados se entiende aquellos que presentan una mayor estabilidad (contenidos elevados de carbono fijo y de carbono aromático).
3. Analizar la composición y el rendimiento de la fracción gas obtenida. Aunque la producción de gas no es el principal objetivo del proceso, su posterior aprovechamiento térmico puede ser indispensable para mantener su viabilidad económica.

Para la consecución de los objetivos arriba indicados es necesario alcanzar una serie de objetivos específicos:

1. Poner en marcha una instalación de pirólisis lenta a presión a escala de laboratorio.
2. Establecer el método experimental para la realización de los ensayos de pirólisis.
3. Planificar el número de experimentos a realizar así como las condiciones de operación de éstos para evaluar, desde un punto de vista estadístico, el efecto de los dos factores estudiados (presión y temperatura final).

4. La preparación metodológica de las distintas técnicas de análisis y caracterización que se van a utilizar en el laboratorio: cromatografía de gases para el análisis de la fracción gas, titulación de Karl-Fischer para el análisis del contenido de agua en la fracción líquida y análisis inmediato de combustibles sólidos.
5. Definir las necesidades adicionales de caracterización de los carbones obtenidos para que sean analizados en laboratorios externos especializados.

El presente Trabajo Fin de Máster se ha llevado a cabo en el marco del Proyecto de Investigación Fundamental No Orientada del Plan Nacional de I+D+i, cuyo título es “Obtención de carbones vegetales a partir de biomasa agrícola para su aplicación en suelos (biochar) y en pilas de combustible alcalinas” (ref. ENE2011-22657), así como en el Marco un proyecto puente del Vicerrectorado de Política Científica de la UZ titulado: “Biochar a partir de la biomasa agrícola: aplicación en suelos como vía de secuestro de carbono y mejora de la producción de cultivos energéticos” (ref. UZ2012-TEC-04).

4- Metodología

En el presente capítulo se detallan los aspectos relacionados con la metodología experimental adoptada para la consecución de los objetivos planteados. La metodología incluye: la caracterización del material de partida (alperujo), la descripción del sistema experimental y de los métodos de caracterización utilizados y, finalmente, el diseño de experimentos planeado para la búsqueda de efectos estadísticamente significativos.

4.1- Caracterización del alperujo

El alperujo utilizado para el presente trabajo procede de la almazara ecológica ECOSTEAN, sita en Costean (Huesca), que produce aceite de oliva virgen extra con DO Somontano a partir de variedades de aceituna empeltre, arbequina, blancal y verdeña.

El alperujo recibido se sometió a proceso de secado al aire libre en las instalaciones de Ecostean. No se trata, por tanto, de un sólido pastoso con un contenido de humedad de entorno al 60–70%, sino de un sólido granular que se trituró en las dependencias de la EPS por acción de un molino de mandíbulas. El material triturado se sometió, a continuación, a un proceso de tamizado para separar las distintas fracciones de diámetro de partícula. Finalmente, se seleccionaron las partículas de alperujo con un diámetro comprendido entre 0,15 y 1,0 mm.

La caracterización del alperujo, como combustible, incluye las siguientes etapas: análisis inmediato, análisis elemental CHNS y análisis de la fracción inorgánica.

El procedimiento seguido para la realización del análisis inmediato de alperujo se ha basado en la Norma ISO 17246:2005 y ha sido el siguiente:

- Se pesaron los diferentes crisoles cerámicos utilizados y se introdujo en cada uno 1 g aproximadamente de alperujo. Se anotó la masa neta de muestra inicial (m_0) y la masa del crisol más el de la muestra inicial (m_1)
- Se calentaron las muestras en una estufa a 110 °C de temperatura durante 2 horas.
- Se pesaron los crisoles una vez pasado este tiempo, obteniendo una masa m_2 .

- A continuación, se introdujeron las muestras en un horno de mufla, esta vez poniendo una tapa en la parte superior del crisol, por espacio 7 minutos a una temperatura de 800 °C. La masa de los crisoles tras esta etapa corresponde a m_3 .
- Finalmente, se volvieron a introducir las muestras en el horno de mufla, pero esta vez sin tapa, durante 2 horas a 700 °C. La masa final de los crisoles se anotó como m_4 .

En la Figura 4.1 se muestra la pérdida de masa de la muestra de alperujo cuando es sometida a temperatura.

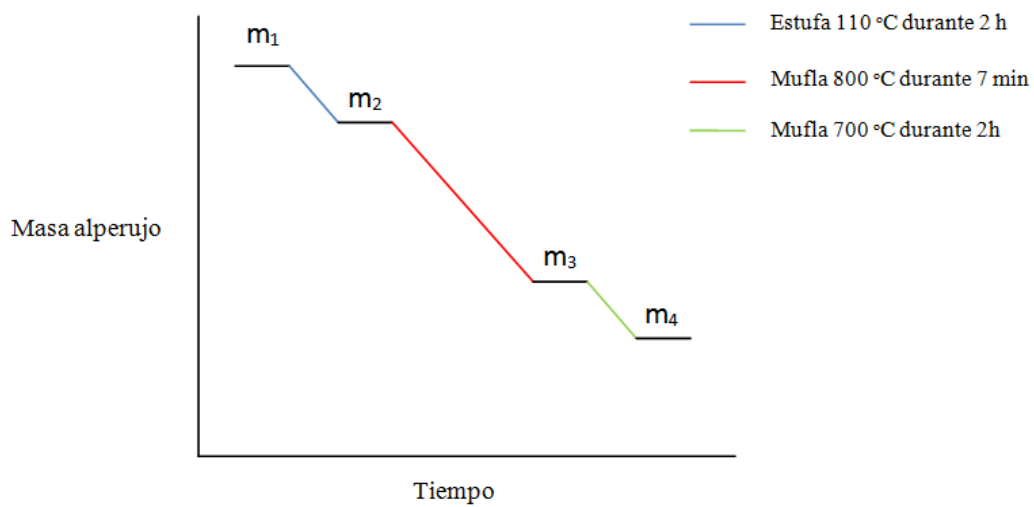


Figura 4.1: Proceso análisis inmediato

A partir de las masas experimentales se determinó el porcentaje de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas mediante las siguientes ecuaciones:

$$\%Humedad = \frac{(m_1 - m_2)}{m_0} \cdot 100 \quad (3)$$

$$\%Volátiles = \frac{(m_2 - m_3)}{m_0} \cdot 100 \quad (4)$$

$$\%Carbono Fijo = \frac{(m_3 - m_4)}{m_0} \cdot 100 \quad (5)$$

$$\%Cenizas = \%Humedad - \%Volátiles - \%Carbono Fijo \quad (6)$$

Los resultados del análisis inmediato (en porcentaje másico) se reflejan en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1: Análisis inmediato de alperujo

	Humedad (%)	Volátiles (%)	Carbono fijo (%)	Cenizas (%)
Muestra 1	15,89	63,19	18,57	2,34
Muestra 2	17,80	64,13	15,85	2,21
Muestra 3	16,85	63,52	17,38	2,25
Media	16,85	63,61	17,27	2,27
Desviación estandar	0,95	0,48	1,36	0,07

Por lo que se refiera al análisis elemental, éste se llevó a cabo en el Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (i3A), donde se dispone de un microanalizador elemental CHNS de la marca LECO (ver Figura 4.2). La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C.



Figura 4.2: Microanalizador elemental CHNS marca LECO

Los diferentes productos de combustión CO_2 , H_2O y NO_2 , son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Los resultados obtenidos para una muestra de alperujo (en porcentaje másico y en base libre de cenizas) se muestra en Tabla 4.2:

Tabla 4.2: Análisis elemental de alperujo

Muestra	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	Oxígeno (%)¹
Alperujo	43,76	5,58	3,41	0,13	47,12
Desviación estándar	0,19	0,08	0,26	0,04	

Por último, y con el objetivo de caracterizar la materia mineral presente en el alperujo, se realizó un análisis de fluorescencia de Rayos X (XRF) de las cenizas resultado del análisis inmediato al que fue sometido el alperujo.

La técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) consiste en irradiar la muestra con un haz de rayos X generando la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra. A esta emisión se conoce como emisión de fluorescencia o radiación secundaria y presenta unas longitudes de onda características del átomo que las produce y una intensidad proporcional a la concentración de dicho átomo en la muestra.

El análisis se realizó en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia de la Universidad de Zaragoza. Los resultados obtenidos (expresados en porcentajes másicos tanto referidos a los elementos como a los óxidos) del análisis XRF se muestran a continuación (Tabla 4.3):

¹ Obtenido por diferencia

Tabla 4.3: Análisis XRF de las cenizas de alperujo

Componente	% Peso	Elemento	% Peso
CaO	42,12	Ca	30,12
K₂O	26,38	K	21,90
SiO₂	10,03	Si	4,69
Fe₂O₃	6,92	Fe	4,84
Al₂O₃	3,91	Al	2,07
P₂O₅	3,90	Px	1,70
S	2,95	S	2,95
MgO	1,69	Mg	1,02
TiO₂	0,476	Ti	0,285
PbO	0,256	Pb	0,238
Cl	0,251	Cl	0,251
SnO₂	0,231	Sn	0,182
CuO	0,221	Cu	0,176
MnO	0,196	Mn	0,152
ZnO	0,137	Zn	0,110
SrO	0,084	Sr	0,071
Nd₂O₃	0,068	Nd	0,058
Au	0,049	Au	0,049
MoO₃	0,0483	Mo	0,0322
Ar	0,0320	Ar	0,0320
Cr₂O₃	0,031	Cr	0,0215
RuO₄	0,029	Ru	0,0220

4.2- Sistema experimental

En este apartado, se van a explicar los componentes de la instalación de pirólisis, así como el procedimiento llevado a cabo para su montaje (más detalle en ANEXO I). Por otro lado, se describe el procedimiento experimental.

4.2.1. Planta de pirólisis

Para la realización de los experimentos, se ha utilizado una instalación de pirólisis a escala de laboratorio, capaz de operar a presión moderada (máx. 1,5 MPa absolutos) y a una temperatura máxima de 700 °C.

Las Figuras 4.3 y 4.4 muestran un diagrama de flujo y una imagen general de la planta, respectivamente.

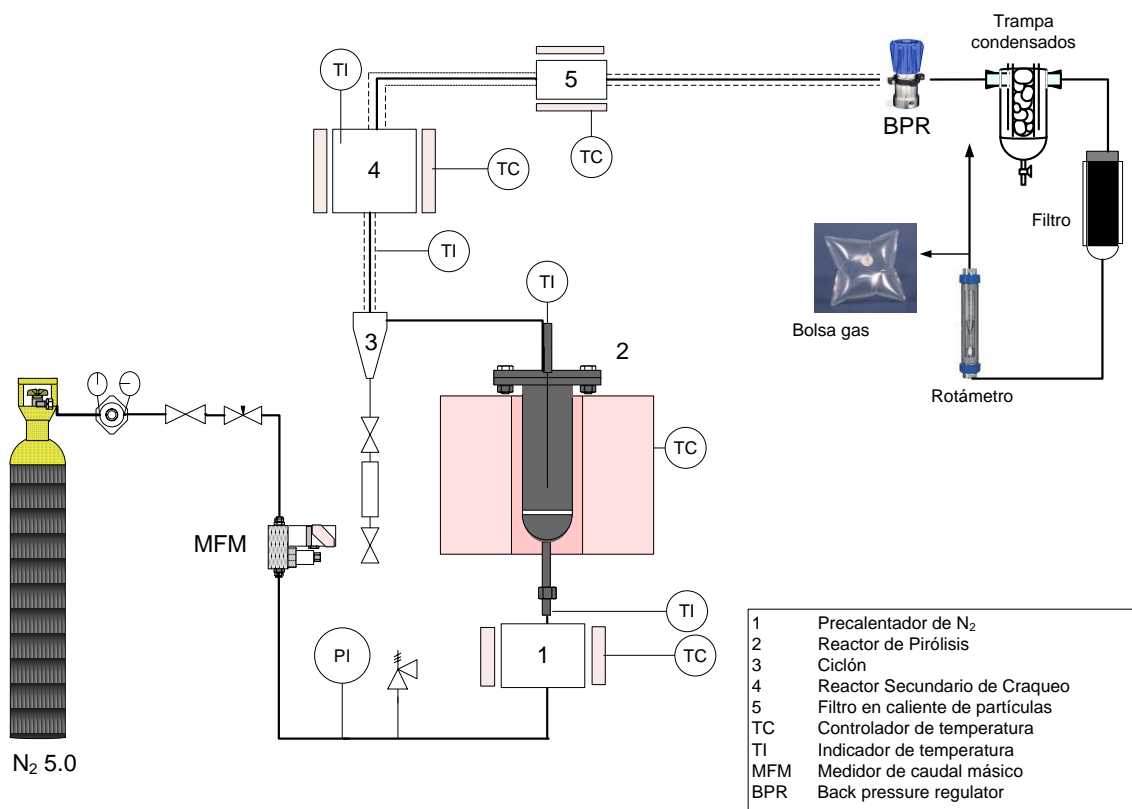


Figura 4.3: Diagrama de flujo de la planta de pirólisis.



Figura 4.4: Imagen general de la planta de pirólisis.

A continuación se describen los componentes de dicha instalación. En el ANEXO 1 puede consultarse información más detallada así como imágenes de los principales equipos utilizados.

a) **Precalentador:** la función principal que realiza el precalentador es la de proporcionar calor al gas, en nuestro caso N_2 , para que cuando éste se introduzca en el reactor primario, llegue con una temperatura más elevada y la pirólisis sea efectiva. La resistencia eléctrica del precalentador tiene una potencia de 180 W y está controlada por un termopar² tipo K de 1 mm de diámetro que está alojado cerca de la resistencia y conectado a un controlador PID³. La temperatura máxima de la sonda de control se fija en 400 °C. Por su parte, la temperatura del N_2 a la salida del precalentador varía entre 325 °C y 375 °C en función del caudal másico de de éste.

² un termopar es un transductor formado por la unión de dos metales distintos que produce un voltaje (efecto Seebeck), que es función de la diferencia de temperatura entre uno de los extremos denominado "punto caliente" o unión caliente o de medida y el otro denominado "punto frío" o unión fría o de referencia. En nuestro caso, los termopares utilizados son tipo K formados por cromo/aluminio.

³ Un PID (Proporcional Integral Derivativo) es un mecanismo de control por realimentación que calcula la desviación o error entre un valor medido y el valor que se quiere obtener, para aplicar una acción correctora que ajuste el proceso. Se disponen de 5 controladores (precalentador, reactor de pirólisis, ciclón, reactor secundario y filtro), todos ellos ajustados mediante un proceso previo de auto-tuning, que consiste en la realización de varios ciclos de calentamiento para que el dispositivo ajuste los parámetros de control.

b) **Reactor de pirólisis:** se trata de un reactor de acero refractario especial AVESTA 253 MA de 48,3 mm de diámetro exterior y 40,9 mm de diámetro interior. El tubo, con una longitud de 500 mm, tiene dos bridas soldadas de acero AISI 316-L con las que se une al cuerpo superior y al inferior. Éste último contiene el distribuidor de gas (una placa perforada). La Figura 4.5 muestra las dimensiones del reactor primario.

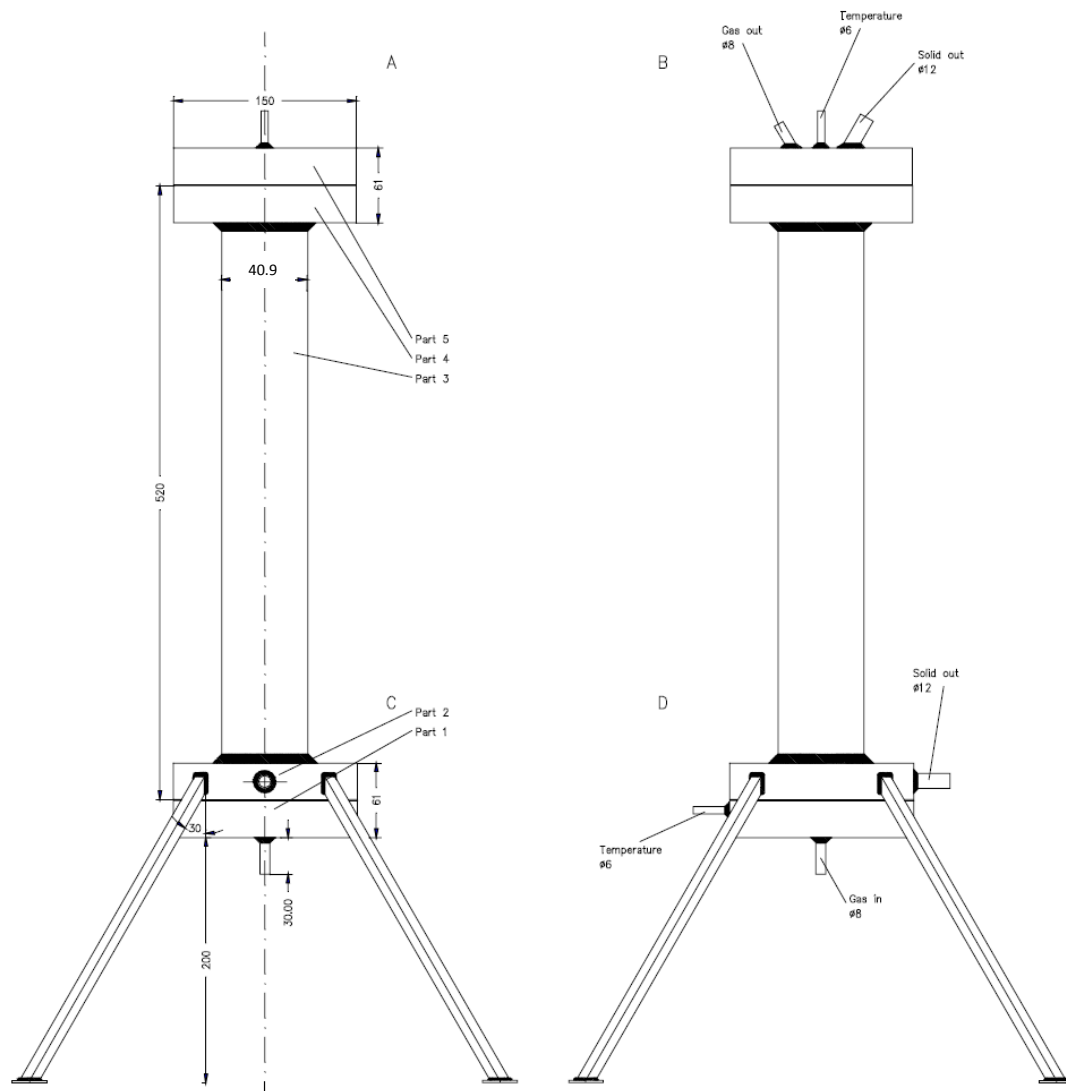


Figura 4.5: Dimensiones reactor de pirólisis.

El calentamiento del reactor se logra mediante dos resistencias eléctricas, una colocada en la parte inferior del reactor (con una potencia de 489 W) y otra alojada en la parte superior (de 350 W). Un termopar tipo K de 1 mm de diámetro aporta la temperatura del exterior del reactor a un controlador PID. La temperatura del interior del reactor se mide a través de un termopar tipo K de 3 mm de diámetro, cuyo extremo de medición se halla a 5 cm de la placa distribuidora de gas, ya que a esta altura se asegura que el termopar mida la temperatura del lecho de partículas y no la temperatura de la fase vapor, que podría diferir sensiblemente de la temperatura real del sólido.

c) **Ciclón:** los ciclones son equipos mecánicos estacionarios que permiten la separación de partículas de un sólido o de un líquido que se encuentran suspendidos en un gas portador, mediante la fuerza centrífuga. En nuestro caso, el ciclón está situado a la salida del reactor primario y tiene el objeto de evitar que partículas sólidas lleguen a partes superiores del sistema.

Un aspecto crítico de la instalación es la calefacción de todas las conducciones desde la salida del reactor de pirólisis hasta el regulador de presión. Por ello, la conexión de unión entre el reactor de pirólisis y el ciclón, así como el mismo ciclón, se han calorifugado mediante una resistencia eléctrica de una potencia de 470 W.

d) **Reactor secundario de craqueo:** la misión de este reactor secundario es alojar partículas de un sólido poroso (alúmina activada con un diámetro medio de partícula de 2,5 mm) a una temperatura mínima de 600 °C para conseguir la adsorción de materia volátil en el sólido y su posterior descomposición térmica (craqueo) para reducir la generación de volátiles condensables (o alquitranes).

El reactor secundario se ha construido en acero inoxidable AISI 316-L. Este reactor está diseñado para soportar unas condiciones de trabajo de 800 °C y 1,5 MPa. Las dimensiones de este reactor son de 250 mm de longitud y 20,9 mm de diámetro interior (ver Figura 4.6). En la brida inferior se aloja una placa perforada que actúa como difusor de la fase gas. La calefacción del reactor se logra gracias a la acción de una resistencia de Nicrom de 450 W de potencia controlada por un controlador PID que recibe como señal de entrada la lectura de un termopar tipo K (de 1 mm de diámetro) situado en la parte exterior de la resistencia. La temperatura del interior del lecho de alúmina se mide y se registra en continuo a través de otro termopar K de 3 mm de diámetro.

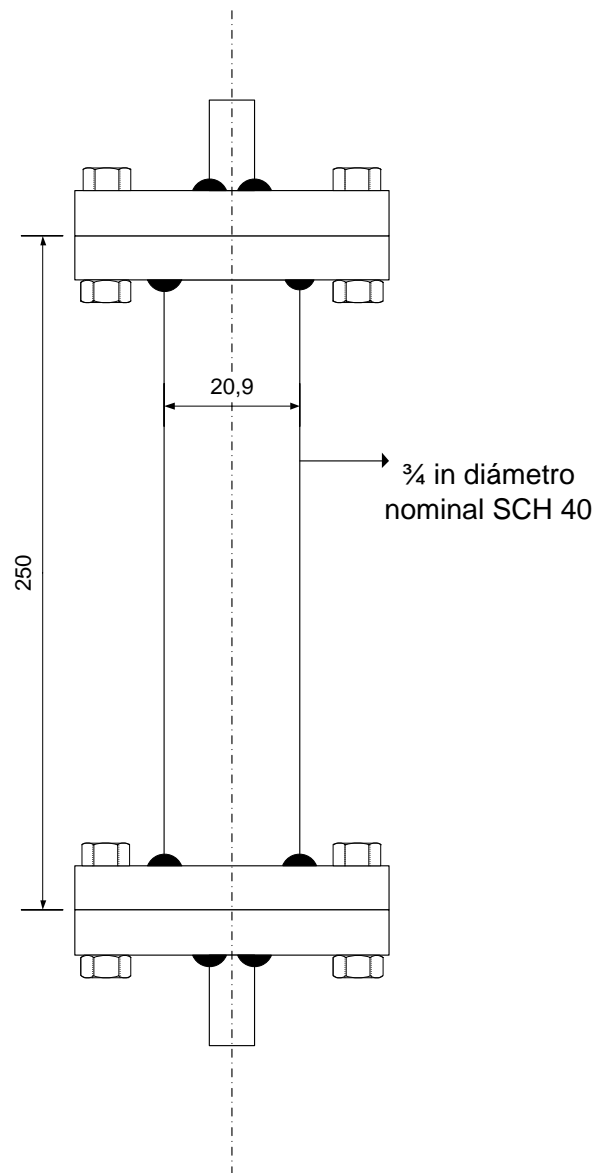


Figura 4.6: Dimensiones reactor secundario de craqueo

e) **Filtro:** todos los materiales del filtro están formados por acero inoxidable AISI 316 y está diseñado para soportar unas condiciones de 400 °C y 1,5 MPa (VER Figura 4.7). El filtro tiene unas dimensiones de 100 mm de longitud y 20,9 mm de diámetro (el diseño es idéntico al del reactor secundario, salvo la ausencia de placa distribuidora). Su interior se rellena de 2 gramos de lana de vidrio con el objetivo de retener partículas sólidas que se puedan generar durante el proceso (ya sean finos procedentes del reactor de pirólisis, no retenidas en el ciclón; como partículas de coque que puedan generarse en el reactor de craqueo). El filtro está situado a la salida del reactor secundario y la resistencia eléctrica con la que se calorifuga tanto el filtro como la conducción de enlace es de 428 W.

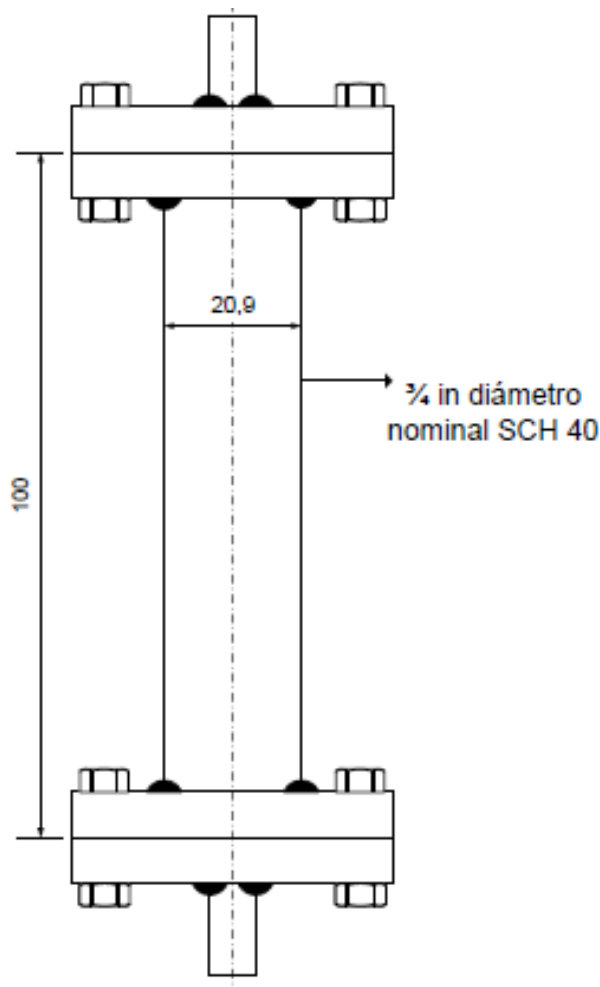


Figura 4.7: Dimensiones filtro

El caudal de gas inerte (N_2 5.0) se ajusta por acción de una válvula de aguja y la lectura del mismo se efectúa por medio de un caudálimetro másico (Sensirion CMOSens[®] EM1), cuyo rango de medición es $0\text{--}20\text{ dm}^3\text{ min}^{-1}\text{ NTP}^4$. Por otra parte, la presión del sistema se controla manualmente gracias a la acción de un regulador de presión aguas abajo (*back pressure regulator*, BPR) de la marca Swagelok, con un rango de presión de $0\text{--}1,7\text{ MPa}$ y con un coeficiente de válvula (C_v) de 0,2. En la parte de presión atmosférica, un rotámetro da la lectura del caudal de gas. Como medida de seguridad ante una eventual sobrepresión, se dispone de una válvula de seguridad de muelle (tarado a $1,5\text{ MPa}$) que está colocada aguas arriba del reactor de pirólisis.

⁴ Medido en condiciones normales ($101,3\text{ kPa}$ y 273 K).

Los gases a la salida del BPR circulan por una trampa de condensados (con hielo depositado en un recipiente Dewar) donde se retiene el agua y la fracción líquida condensable (alquitranes). El gas a la salida de la trampa atraviesa un filtro de algodón para retener los aerosoles. A la salida de este filtro el gas es evacuado al exterior del edificio por acción de una campana extractora. Para la toma de muestras de gas, se dispone de bolsas de Tedlar de 1 dm³ de capacidad.

Los valores de caudal de nitrógeno, presión manométrica (medida mediante un transductor) y temperatura (del gas a la salida del precalentador, del lecho de partículas en el reactor de pirólisis, del gas a la salida del ciclón y del lecho de alúmina) se registran en continuo por medio de un sistema de adquisición de datos conectado a un PC que ha sido desarrollado por parte del Servicio de Instrumentación Electrónica de la Universidad de Zaragoza.

Como elemento de seguridad se ha instalado un detector de monóxido de carbono MSA Ultima XE con un rango de medición de 0–100 ppm_v de CO. El detector está colocado en la pared del laboratorio y funciona las 24 horas del día.

4.2.2. Procedimiento experimental

A continuación se describe la sistemática adoptada para la realización de los experimentos de pirólisis.

Como etapa inicial, es necesario el **montaje** de todos los elementos de la planta (ver más detalles en el ANEXO 1)

1. Se abre el reactor de pirólisis y se introducen 75 g de alperujo. Se ha elegido esta masa inicial para asegurar que el lecho de partículas (con una densidad aparente de $380,6 \text{ kg m}^{-3}$) ocupe aproximadamente un tercio del volumen total del reactor. Posteriormente se procede a cerrar el reactor y a colocarlo en su lugar. Simultáneamente se sitúa el precalentador en la parte inferior del reactor primario y se ajustan las conexiones.
2. Se procede a abrir el reactor secundario y el filtro. En el primero de ellos se introducen 51,95 g de alúmina y en el segundo 2 g de lana de vidrio. Una vez que estos materiales están dentro, tanto el reactor como el filtro se cierran y se ponen en el lugar que corresponde.
3. Se coloca el ciclón a la salida del reactor primario y antes del reactor secundario.
4. Se comprueba que todas las conexiones (todas ellas de máxima calidad⁵ para asegurar un comportamiento estanco a presión) están apretadas y los componentes puestos en orden, es decir, precalentador-reactor primario-ciclón-reactor secundario-filtro.
5. Una vez que está todo colocado en su sitio es necesario realizar una prueba de estanqueidad mediante el uso de un burbujímetro de jabón (de los que se emplean en cromatografía de gases para ajustar los caudales de gas portador). Para ello, se compara la lectura del caudalímetro másico (situado al inicio del recorrido del gas) y la del burbujímetro. La lectura del burbujímetro debe recalcularse para expresar el volumen en condiciones normales mediante la expresión siguiente:

⁵ De la marca comercial Swagelok o Gyrolok en acero inoxidable AISI 316-L.

$$\text{Caudal de } N_2 \text{ (cm}^3\text{min}^{-1} \text{ NTP)} = \text{Caudal de } N_2 \text{ (cm}^3\text{min}^{-1}) \frac{273}{T_{\infty}}$$

donde T_{∞} corresponde a la temperatura ambiente del laboratorio en grados Kelvin. En el caso de que los dos valores de caudal coincidan, se da la prueba por superada.

6. A continuación, se procede a completar la instalación de la planta con la parte de vidrio. A la salida del filtro se incorpora un regulador de presión, que desembocará en la trampa de líquidos. Conectada a la trampa se situará la columna de vidrio, que irá sujeta al rotámetro mediante un tubo de plástico. Por último, y en la parte superior del rotámetro, se encuentra la salida de los gases.

Una vez se ha montado el dispositivo experimental, se debe iniciar el calentamiento de las distintas partes de la planta. Éste se lleva a cabo de una manera sistemática que se describe a continuación.

1. Se empieza a calentar el reactor secundario, el filtro y el ciclón. Este calentamiento se realiza de manera paulatina, aumentando de 50 en 50 °C la temperatura de consigna del reactor secundario y de 25 en 25 °C la del filtro y la del ciclón. Este calentamiento inicial de los tres componentes nombrados es muy importante para evitar cualquier condensación de fracción líquida de producto y el craqueo de los alquitranes en el reactor secundario.
2. Cuando la temperatura exterior del reactor secundario es de 450 °C y la del filtro y ciclón de alrededor de 300 °C, se empieza a calentar el reactor primario y el precalentador.
3. Una vez que la temperatura interior del reactor primario ha alcanzado los 200 °C se toma muestra de gas, y este muestreo se irá sucediendo conforme aumente la temperatura del reactor primario en 50 °C, es decir, se tomará muestra a los 250 °C, 300 °C, 350 °C, etc.

La temperatura final en el exterior del reactor primario va a ser diferente en los experimentos dependiendo de la temperatura final que se quiera alcanzar en su interior. De esta manera, para los experimentos en los que la temperatura en el interior sea de 400 °C, la temperatura final en el exterior será de 500 °C, para experimentos en los que se alcance una temperatura en el interior de 500 °C, la temperatura final en el exterior será de 600 °C y por último, en los experimentos en los que la temperatura interior del reactor primario llegue a los 600 °C, la temperatura final en el exterior será de 700 °C.

Una vez finalizado el experimento, se irán desmontando los diferentes elementos de la planta con el objetivo de cuantificar los resultados obtenidos en cuanto a la distribución de los productos de pirólisis. Así, la masa remanente en el reactor de pirólisis constituye el carbón vegetal.

La cuantificación de la fracción líquida total (agua + alquitranes) se obtiene por diferencia de pesada de todos los elementos que constituyen la zona fría (trampa, filtro de algodón y conexiones). Por último, la fracción gas se cuantifica teniendo en cuenta la composición de las diferentes muestras de gas y tras resolución de los respectivos balances de materia parciales de nitrógeno:

$$\dot{m}_{in}x_{in} = \dot{m}_{out}x_{out} \quad (7)$$

donde \dot{m}_{in} y \dot{m}_{out} corresponden a los caudales másicos de nitrógeno a la entrada y a la salida, respectivamente; mientras x corresponde a la fracción másica de N₂ en el gas ($x_{in} = 1$ en todos los casos y x_{out} se deduce a partir del análisis del gas). De esta manera, es posible calcular varios valores de \dot{m}_{out} en función del tiempo, que tras su posterior integración⁶ permite estimar la masa total de gas generado.

⁶ Integración numérica de la curva caudal vs. tiempo mediante el método de los trapecios.

4.2.3. Métodos de análisis

En la siguiente sección se describen los métodos utilizados para la caracterización de las distintas fases de producto de pirólisis.

a) Análisis del gas

Las bolsas de gas recogidas durante el experimento se analizarán mediante cromatografía de gases (GC). En concreto, se ha utilizado un micro GC Varian CP-4900 de dos canales en paralelo dotados de sendos detectores de conductividad térmica (TCD) (ver figura 4.8). El primer canal, que usa helio como gas portador, incorpora una columna PPQ 10, que es indicada para la separación de los siguientes gases: dióxido de carbono (CO_2), etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6) y acetileno (C_2H_2). En el segundo canal, donde circula argón como gas portador, se halla una columna de tamices moleculares (molsieve 5 A), donde se separa: hidrogeno (H_2), nitrógeno (N_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO).

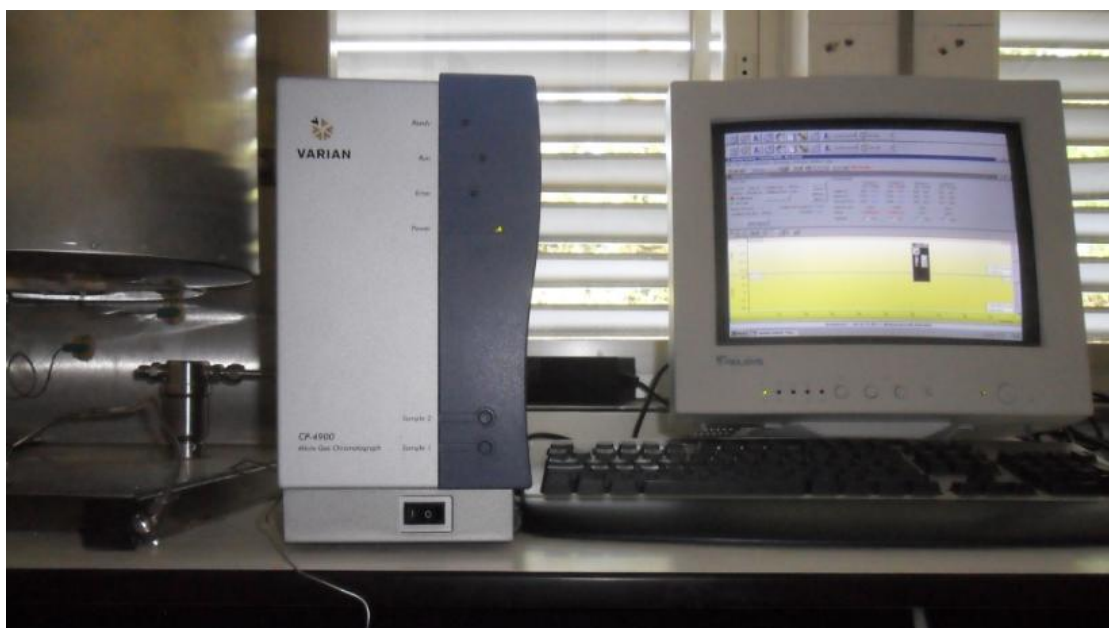


Figura 4.8: Cromatógrafo VARIAN CP-4900

La cromatografía de gases se basa en el intercambio de las moléculas del analito, en estado gaseoso, entre una fase móvil (gas portador) y una fase estacionaria (sólido o líquido). El gas portador debe de ser inerte, es decir que no reaccione con las sustancias que van a ser introducidas al cromatógrafo, por lo que se suele emplear nitrógeno, helio y argón. Para obtener una caracterización adecuada es necesario que las moléculas sean

estables térmicamente, es decir que por acción de la temperatura de la columna no modifiquen su composición, alterando la composición de los gases.

El detector de conductividad (PASTO et al, 2003) térmica consta de cuatro filamentos (Figura 4.9), que al calentarse actúan como resistencias de un puente de Wheatstone, instrumento que permite medir tanto corriente alterna o continua. Dos de dichos filamentos están en contacto con la corriente del gas portador, y los otros dos, están en contacto con la corriente del gas portador como a los analitos de la muestra (gas eluido).

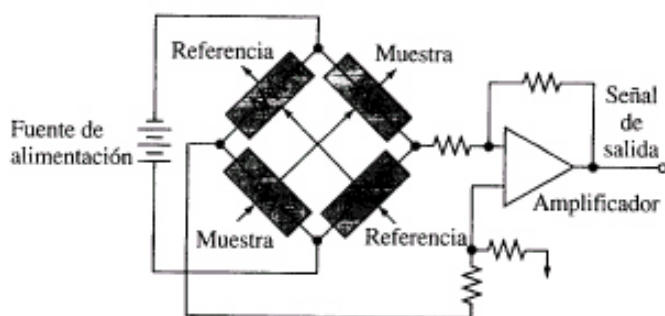


Figura 4.9: Detector de conductividad térmica.

El cromatógrafo absorbe gas de la bolsa durante cuarenta y cinco segundos y lo retiene en el loop antes del inyector. Una vez, adquirida toda la concentración de la muestra que se va a añadir, se abre el loop y se inyecta toda la muestra que será transportada por el gas portador, a una presión constante, durante el tiempo de inyección, 60 milisegundos. Es muy importante que la presión sea constante, ya que una variación en la misma provocaría alteraciones en los picos de analitos obtenidos. Junto al inyector se encuentra el horno, donde se calentará la muestra de gas hasta la temperatura deseada. Del horno, el gas circula por la fase estacionaria, que estará formada por una columna en la que en función de la temperatura los gases saldrán con mayor o menor rapidez.

Antes de realizar la caracterización de los gases, es necesario llevar a cabo una limpieza o purga de las dos columnas de las que está formado el cromatógrafo. La limpieza se llevará a cabo durante 4 horas antes de empezar el análisis de la composición de los gases. Mediante esta limpieza, se busca obtener unos resultados los más fiables posibles, ya que se pueden quedar retenidos gases dentro de la columna,

obteniendo unos resultados que pueden inducir a error. Para la realización de la purga, se establecen las siguientes condiciones para cada una de las columnas (Tabla 4.4):

Tabla 4.4: Condiciones de las columnas para realizar la purga

Columna	Temp. Columna (°C)	Temp. Inyector (°C)	Presión (kPa)
Helio	150	110	150
Argón	180	110	150

Una vez transcurrido el tiempo necesario para la purga de las columnas, se vuelven a modificar las condiciones con el objeto de poder realizar el análisis (Tabla 4.5).

Tabla 4.5: Condiciones de las columnas para realizar el análisis

Columna	Tª Columna (°C)	Tª Inyector (°C)	Presión (KPa)
Helio	80	110	150
Argón	110	110	150

Para la calibración del equipo, se emplearon dos mezclas patrón (ver Tabla 4.6) con diferentes concentraciones de los gases que se desean cuantificar. Con los resultados obtenidos en la calibración de los patrones se pueden obtener la concentración de los gases en la muestra a analizar. Además, el calibrado permite conocer el tiempo de retención de cada gas en la columna y facilita su detección en las muestras de gas. El calibrado se ha realizado todos los días en los que se ha llevado a cabo el análisis.

Tabla 4.6: Concentración de los gases en los patrones

Patrón	Componente	Concentración (% vol)	Tiempo de retención (min)	Gas portador
Patrón 1	CO ₂	10	0.545	Helio
	H ₂	10	0.579	Argón
	CO	10	1.338	Argón
	CH ₄	10	1.097	Argón
	N ₂	60	0.842	Argón
Patrón 2	C ₂ H ₂	10	0.632	Helio
	C ₂ H ₄	0,5	0.643	Helio
	C ₂ H ₆	0,5	0.691	Helio

b) Análisis de los condensados

Para el análisis de los condensados se ha llevado a cabo la técnica Karl Fischer (más detalles en Anexo 4), cuyo procedimiento se detalla a continuación:

Se recoge el contenido de la trampa (agua más alquitranes formados en el proceso de pirólisis) en un vial y se deposita en la nevera para su conservación.

El día del análisis, es preciso filtrar la muestra líquida mediante filtros jeringa de teflón, obteniéndose el líquido que se va a analizar.

Posteriormente se preparan los materiales para comenzar con la prueba Karl Fischer. Se vierten 25 ml de metanol dentro del matraz redondo y lentamente se va añadiendo reactivo Karl-Fischer hasta viraje (color amarillo-naranja). Se considera que llega al punto de viraje cuando mantiene el color amarillo durante 10 segundos. Esta situación la consideramos como punto cero.

Una vez que tenemos el denominado punto cero, se añaden 20 µl de agua (patrón) y dejamos caer lentamente reactivo hasta viraje. Anotamos los ml de reactivo gastado.

Repetimos los mismos pasos para la muestra de alperujo, es decir, se introducen 20 µl de muestra y se añade reactivo hasta viraje (se anota el volumen de reactivo gastado).

Una vez terminado, y antes de analizar la siguiente muestra, se debe desechar el contenido del matraz redondo y volver a repetir el procedimiento desde el inicio.

Para calcular el contenido de agua presente en la muestra se aplica la siguiente fórmula:

$$\%H_2O = \frac{V_{\text{reactivo gastado muestra}}}{V_{\text{reactivo gastado agua}}} \cdot 100 \quad (8)$$

c) Análisis de los carbones vegetales

La caracterización de una muestra de carbón vegetal es un proceso complejo, ya que existen muchas propiedades físicas y químicas a caracterizar. Una caracterización completa puede ser muy costosa, ya que se requieren multitud de técnicas analíticas, la mayoría de ellas de gran complejidad. Por este motivo, la caracterización de las muestras de carbón se ha planteado para dar respuesta a los requerimientos establecidos en el presente trabajo, es decir, aquellos que tienen que ver con la capacidad de retención de carbono fijo en el carbón y a la estabilidad de éste. Por este motivo, la caracterización incluye los análisis siguientes:

- i) Análisis inmediato (siguiendo idéntico procedimiento que el descrito en el punto 4.1)
- ii) Análisis elemental (siguiendo idéntico procedimiento que el descrito en el punto 4.1)
- iii) Análisis de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C para cuantificar el porcentaje de carbono aromático presente.
- iv) Determinación de la superficie específica del carbón, como indicador de porosidad, a partir de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K.
- v) Determinación del pH de las muestras de carbón.

Se detalla a continuación el procedimiento seguido para cada técnica analítica no descrita hasta el momento.

Resonancia Magnética Nuclear

Como ya se ha comentado previamente en el punto 2.2, la estabilidad del biochar va estrechamente ligada a su grado de aromaticidad en una relación directamente proporcional (Nguyen, 2010). Por este motivo, es necesario cuantificar el grado de aromaticidad de un carbón, que en este trabajo se calculará como el porcentaje de carbono orgánico respecto del total en base a los resultados obtenidos para el espectro RMN de ^{13}C .

El espectro para muestras sólidas carbonosas se puede obtener mediante la aplicación de técnicas especiales como, por ejemplo, el giro al ángulo mágico (MAS⁷) con polarización cruzada (CP)⁸. El MAS consiste en la rotación de la muestra formando un ángulo de 54.7° con la dirección principal del campo magnético externo, denominado ángulo mágico. Por su parte, la polarización cruzada es un método de transferencia de magnetización que combinado con el MAS permite la obtención de espectros de ¹³C de alta resolución en muestras sólidas (McBeath et al., 2011).

Los análisis ¹³C CP-MAS RMN se han llevado a cabo en el Servicio de Resonancia Magnética Nuclear del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), entidad mixta del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y de la Universidad de Zaragoza. El equipo utilizado ha sido un espectrómetro Bruker Avance WB-400 (ver Figura 4.10), que opera a una frecuencia de 400 MHz para ¹H y 100 MHz para ¹³C. Se utilizó una sonda de doble resonancia con un diámetro de rotor de 4 mm a una frecuencia de giro de 10 kHz. La duración del pulso a 90° para ¹H y ¹³C son de 3 y 5,3 μs, respectivamente. El tiempo de contacto durante la polarización se estable en 3000 ms, mientras que el retraso del reciclo se ajusta a un valor de 4 s.



Figura 4.10: Espectrómetro Bruker Avance WB-400

⁷ *Magic Angle Spinning*

⁸ *Cross Polarisation*

Como se ha apuntado anteriormente, a partir del espectro se puede estimar la fracción de carbono aromático mediante integración de la señal. Hay que tener en cuenta que los desplazamientos químicos en el intervalo 110–165 ppm son los que se atribuyen al carbono aromático (McBeath et al., 2011). La Figura 4.11 muestra una escala de desplazamientos típica para espectros ^{13}C CP-MAS de materiales lignocelulósicos.

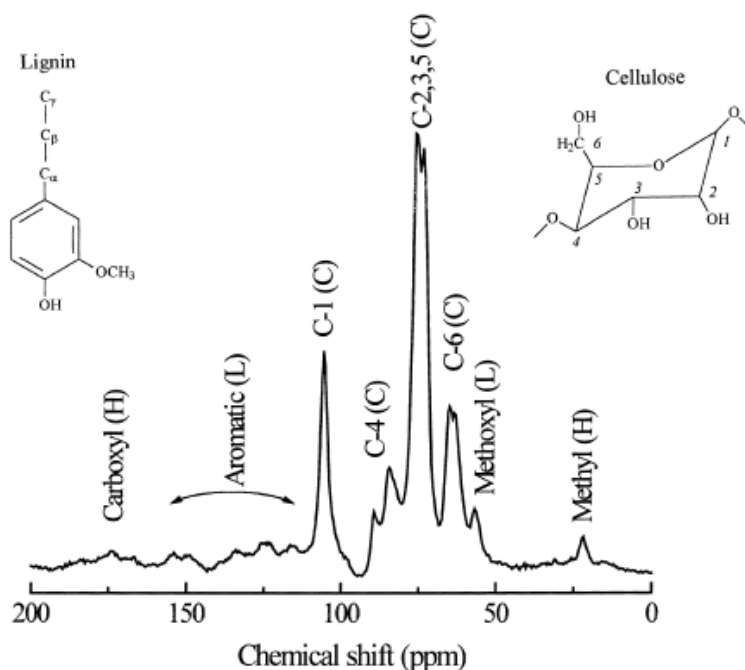


Figura 4.11. Desplazamientos típicos para espectros ^{13}C CP-MAS en sólidos lignocelulósicos (H: hemicelulosa; C: celulosa; L: lignina). Fuente: Freitas et al., (2001).

Isoterma de adsorción

Para determinar experimentalmente los parámetros texturales de una muestra de carbón vegetal se utilizan las técnicas de adsorción de N_2 a 77 K y la adsorción de CO_2 a 273 K.

De los resultados correspondientes a las isotermas de adsorción de N_2 , se puede calcular el área de la superficie específica, basada en la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (S_{BET}) (Melligan et al, 2011).

Se intentó analizar la S_{BET} de los carbones obtenidos, pero al tratarse de carbones no activados, su baja porosidad dificultó la medida en un equipo de adsorción Quantachrome Autosorb-6 de los Servicios Técnicos de Investigación de la Universidad de Alicante. Dicho equipo dispone de un transductor de presión de 0-1000 Torr con una precisión de 0,25% de escala. El problema observado para las muestras del presente trabajo fue que los volúmenes adsorbidos eran cercanos a los volúmenes muertos en la celda de medida.

Por este motivo, no se incluye en este trabajo ninguna caracterización relativa a la porosidad, que en cualquier caso es muy reducida (menos de $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) para todos los carbones obtenidos.

pH

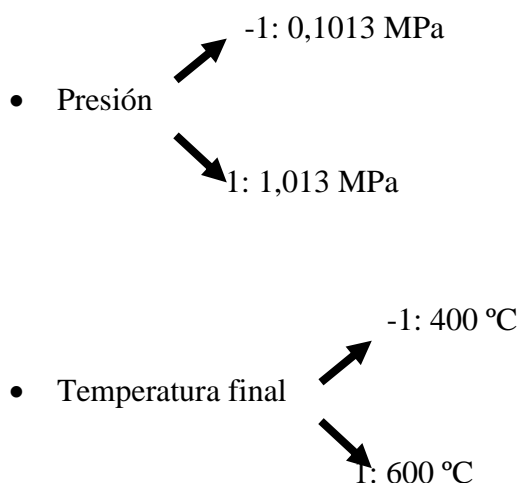
El pH de los carbones se ha medido tras mezcla y posterior estabilización de partículas de carbón y agua desionizada en una proporción másica de 1:50.

El diámetro de las partículas de carbón vegetal utilizadas en todas las técnicas de caracterización se ha situado en el rango 150–500 μm .

4.3- Diseño de experimentos

Los experimentos de pirólisis se programaron mediante un diseño compuesto central y aplicación de la metodología RSM (Response Surface Model) para analizar los efectos estadísticamente representativos y ajustar un modelo para la estimación de las variables respuesta. Los factores son: la presión y la temperatura final de pirólisis, mientras que, como variables respuesta, se analizarán la fracción obtenida de carbón vegetal (y_{char}), el rendimiento en carbono fijo (y_{FC}), el porcentaje de carbono inicialmente contenido en la biomasa que se retiene en el biochar como carbono fijo ($FCret$), el grado de aromaticidad de los carbones vegetales (C_{arom}), los ratios molares H/C y O/C y el pH .

Factores: Presión y Temperatura final.



En la Tabla 4.7 se muestra el diseño de experimentos final, que contiene tanto el nombre como el orden de los distintos experimentos realizados, además de las condiciones a las que se opera. Hay que tener en cuenta que un determinado lote de alperujo no es suficiente para realizar todos los experimentos. Por este motivo se bloqueó el diseño para estudiar la posible influencia del lote de alperujo.

Tabla 4.7: Diseño de experimentos

Nombre	Temperatura (°C)	Presión absoluta (MPa)	Número de bloque
ALP 1	400 (-1)	0,1013 (-1)	1
ALP 2	600 (1)	0 ,1013(-1)	1
ALP 3	500 (0)	0,6013 (0)	1
ALP 4	500 (0)	0,6013 (0)	1
ALP 5	500 (0)	0,6013(0)	1
ALP 6	400 (-1)	1,013 (1)	1
ALP 7	600 (1)	1,013 (1)	1
ALP 8	500 (0)	0,1013 (-1)	2
ALP 9	500 (0)	1,013 (1)	2
ALP 10	600 (1)	0,6013 (0)	2
ALP 11	400 (-1)	0,6013 (0)	2
ALP 12	500 (0)	0,6013 (0)	2

Todos los experimentos se llevaron a cabo manteniendo constante la velocidad del N_2 en el interior del reactor de pirólisis en un valor de $0,015 \text{ m s}^{-1}$. Esta velocidad corresponde a un tiempo de residencia de la fase gas en el interior del reactor de 33 s. Se ha preferido mantener constante la velocidad en vez del caudal de N_2 para evitar el posible efecto no controlable de esta variable, ya que en trabajos previos (Antal et al., 1990; Antal y Gronli, 2003) se reporta un efecto del caudal de gas inerte en el rendimiento de carbón vegetal. El caudal de N_2 , medido en condiciones normales, se ha tenido que calcular para cada combinación de temperatura final y presión. La tabla 4.8 muestra los valores de caudal establecidos para cada experimento.

Tabla 4.8: Valores de caudal para los respectivos experimentos

Temp. (°C)	Presión absoluta (MPa)	Caudal de N₂ (cm³·min⁻¹ NTP)
400	0,1013	480
600	0,1013	370
500	0,6013	2479
400	1,013	5215
600	1,013	4020

El diseño de experimentos así como el posterior análisis estadístico de los datos se ha realizado mediante el uso del paquete RcmdrPlugin.DoE (Groemping, 2012) implementado en R v. 3.0.0.

5. Resultados

Los resultados experimentales obtenidos se detallan en el ANEXO 2 (cierre de balance de masa y propiedades del biochar), mientras que los resultados de los análisis estadísticos se presentan de manera pormenorizada en el ANEXO 3 (tablas con los resultados de las pruebas de hipótesis y gráficos de contorno para cada variable respuesta estudiada). A continuación se exponen y se discuten los resultados más significativos:

5.1. Rendimiento en la producción de biochar

Los resultados obtenidos para el rendimiento en biochar (y_{char}) muestran un doble efecto negativo de los dos factores, tal como indica el gráfico de contorno (Fig. 5.2) y la Tabla 5.2 correspondiente al modelo estimado, que en este caso no incluye términos cuadráticos, ya que la prueba de falta de bondad del ajuste (lack of fit) ha sido negativa (p-valor = 0,512). De todos modos, se llevó a cabo el análisis con el modelo cuadrático, pero se obtuvieron peores resultados en cuanto a bondad del ajuste. Por este motivo, se ha considerado más idóneo el modelo más simple.

Tabla 5.1. Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	45,580	45,580	45,580	2,31	0,172
Regression	3	671,341	671,341	223,780	11,34	0,004
Linear	2	667,220	667,220	333,610	16,90	0,002
P	1	266,400	266,400	266,400	13,49	0,008
T	1	400,820	400,820	400,820	20,30	0,003
Interaction	1	4,121	4,121	4,121	0,21	0,662
P*T	1	4,121	4,121	4,121	0,21	0,662
Residual Error	7	138,188	138,188	19,741		
Lack of Fit	5	103,723	103,723	20,745	1,20	0,512
Pure Error	2	34,465	34,465	17,233		
Total	11	855,109				

Tabla 5.2. Resultados del análisis estadístico para la variable y_{char} .

	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	60,831	1,301	46,764	0,000
Block	1,977	1,301	1,519	0,172
P	-6,663	1,814	-3,674	0,008
T	-8,173	1,814	-4, 506	0,003
P*T	1,015	2,222	0,457	0,662

R-Sq= 83,84%

R-Sq(adj)= 74,61%

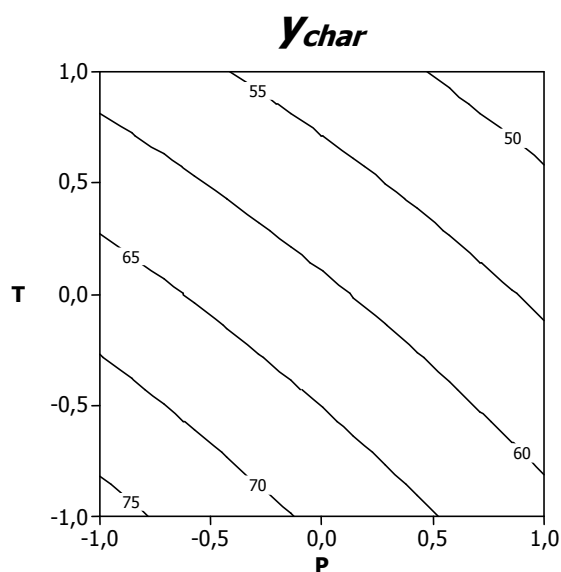


Figura 5.1. Gráfico de contorno para la variable y_{char} (modelo lineal con interacción).

El efecto negativo de la temperatura final, es decir, el descenso en la producción de carbón al aumentar la temperatura final es un resultado totalmente esperado, ya que coincide con los resultados previos disponibles en bibliografía; ver, por ejemplo, los trabajos de Di Blasi et al. (1999); González et al. (2003); Mulligan et al. (2010). Sin embargo, el signo del efecto atribuido a la presión ha sido inesperado, ya que en estudios previos (realizados con biomásas de diversa índole) se ha reportado un incremento en la producción de carbón al aumentar la presión (Antal et al., 1996; Antal et al., 2000; Varhegyi et al., 2011).

Estos autores atribuyeron dicho incremento a la formación adicional de carbono por reacciones secundarias de repolimerización de la materia volátil en contacto con la matriz sólida. Sin embargo, en estos estudios se trabajó a caudal de gas inerte constante y no a tiempos de residencia de la fase gas constantes. En otras palabras, parece

razonable pensar que la variable que repercute favorablemente en el incremento en la producción de carbón es el tiempo de residencia (cuanto más bajo mejor) y no la presión, que como se observa en el presente estudio, tiene un efecto negativo con significación estadística.

A efectos de estabilidad del carbón, el rendimiento en carbono fijo (y_{FC}) es mucho más importante que la producción cuantitativa de carbón; ya que el parámetro y_{FC} da idea de la eficiencia del proceso de carbonización. La Tabla 5.3 muestra los parámetros del modelo cuadrático. En este sentido, los resultados obtenidos para esta variable, con el modelo cuadrático, han mostrado un efecto positivo (estadísticamente representativo) de ambos factores, así como de la interacción Temperatura-Presión (ver Fig. 5.2 y Tabla 5.4). Este resultado va en la línea de los resultados previos obtenidos para distintas biomásas, como por ejemplo, los trabajos de Antal et al. (1996); Demirbas (2004) y González et al. (2005).

Tabla 5.3. Tabla ANOVA para el modelo cuadrático

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	0,1688	0,0696	0,0696	0,06	0,820
Regression	5	72,9324	72,9324	14,5865	12,07	0,008
Linear	2	55,1491	55,1491	27,5746	22,82	0,003
P	1	30,0161	30,0161	30,0161	24,85	0,004
T	1	25,1331	25,1331	25,1331	20,80	0,006
Square	2	10,3577	10,3577	5,1788	4,29	0,082
P*P	1	6,4326	3,1922	3,1922	2,64	0,165
T*T	1	3,9251	3,9251	3,9251	3,25	0,131
Interaction	1	7,4256	7,4256	7,4256	6,15	0,056
P*T	1	7,4256	7,4256	7,4256	6,15	0,056
Residual Error	5	6,0405	6,0405	1,2081		
Lack of Fit	3	4,4323	4,4323	1,4774	184	0,371
Pure Error	2	1,6083	1,6083	0,8041		
Total	11	79,1418				

Tabla 5.4. Resultados del análisis estadístico para la variable y_{FC} .

	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	28,2207	0,5024	56,168	0,000
Block	0,0790	0,3289	0,240	0,820
P	2,2367	0,4487	4,985	0,004
T	2,0467	0,4487	4,561	0,006
P*P	-1,1022	0,6781	-1,626	0,165
T*T	-1,2222	0,6781	-1,802	0,131
P*T	1,3625	0,5496	2,479	0,056

R-Sq= 92,37%

R-Sq(adj)= 83,21%

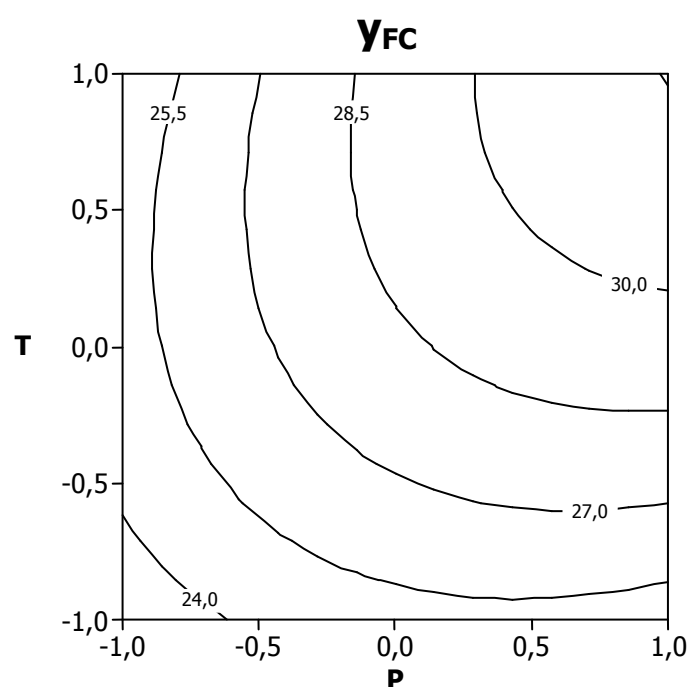


Figura 5.2. Gráfico de contorno para la variable y_{FC} (modelo cuadrático).

Por otro lado, la Tabla 5.6 y la Figura 5.3 muestran un efecto positivo de la temperatura y de la presión, así como una posible influencia de la interacción Temperatura-Presión (p-valor 0,075), en el porcentaje de retención de carbono fijo, definido como la proporción en masa de carbono inicialmente presente en el alperujo que se retiene en el carbón como carbono fijo. Se trata de una variable dependiente de y_{FC} y, en consecuencia, el valor máximo se obtiene a una presión absoluta de 1,013 MPa y una temperatura final de 600 °C. Este valor máximo es de un 61,53%, lo que muestra el potencial del proceso de pirólisis a presión para convertir un alto porcentaje de carbono inicial en una forma estable de carbono que puede retenerse en el suelo como

estrategia de secuestro de CO₂. En la Tabla 5.5 se resume el análisis ANOVA para el modelo cuadrático.

Tabla 5.5. Tabla ANOVA para el modelo cuadrático

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	9,835	1,917	1,917	0,35	0,582
Regression	5	305,689	305,689	61,138	11,05	0,010
Linear	2	211,667	211,667	105,834	19,13	0,005
P	1	115,106	115,106	115,106	20,81	0,006
T	1	96,561	96,561	96,561	17,45	0,009
Square	2	66,197	66,197	33,098	5,98	0,047
P*P	1	41,571	20,841	20,841	3,77	0,110
T*T	1	24,625	24,625	24,625	4,45	0,089
Interaction	1	27,826	27,826	27,826	5,03	0,075
P*T	1	27,826	27,826	27,826	5,03	0,075
Residual Error	5	27,660	27,660	5,532		
Lack of Fit	3	13,548	13,548	4,516	0,64	0,657
Pure Error	2	14,113	14,113	7,056		
Total	11	343,184				

Tabla 5.6. Resultados del análisis estadístico para la variable FC_{ret}.

	Coeficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	56,5988	1,0752	52,643	0,000
Block	-0,4143	0,7039	-0,589	0,582
P	4,3800	0,9602	4,561	0,006
T	4,0117	0,9602	4,178	0,009
P*P	-2,8164	1,4510	-1,941	0,110
T*T	-3,0614	1,4510	-2,110	0,089
P*T	2,6375	1,1760	2,243	0,075

R-Sq= 91,94%

R-Sq(adj)= 82,27%

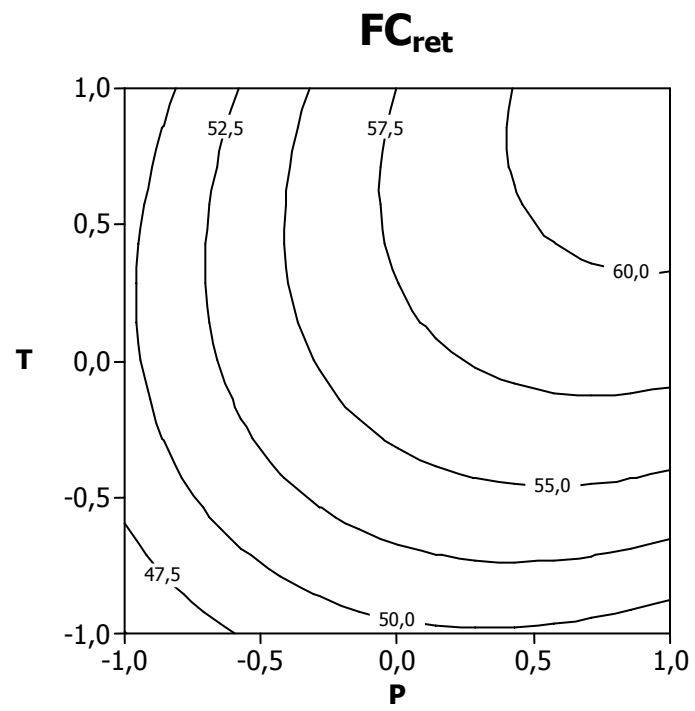


Figura 5.3. Gráfico de contorno para la variable FC_{ret} (modelo cuadrático).

5.2. Estabilidad y potencial agronómico del biochar

Como ya se ha comentado anteriormente, el carácter aromático del carbón vegetal es una variable muy importante que afecta a la estabilidad del carbón en el suelo. Como variable respuesta objeto de análisis estadístico se ha elegido el porcentaje de carbono aromático deducido a partir del espectro NMR ^{13}C . En concreto, el espectro obtenido para cada carbón vegetal se ha descompuesto en picos gaussianos mediante un método de análisis de picos implementado en el programa OriginPro v. 8.5 (OriginLab Co.). El área de los picos cuyo centro está situado en el rango de desplazamiento químico (*shift*) comprendido entre 110 y 165 ppm es el área atribuida al carbono aromático (McBeath et al., 2011). El valor de la fracción del área atribuible al carbono aromático respecto al área total es un estimador del porcentaje de carbono aromático. La Figura 5.4 muestra un ejemplo de un espectro NMR y de su descomposición en picos gaussianos. La totalidad de los espectros puede consultarse en el ANEXO 2.

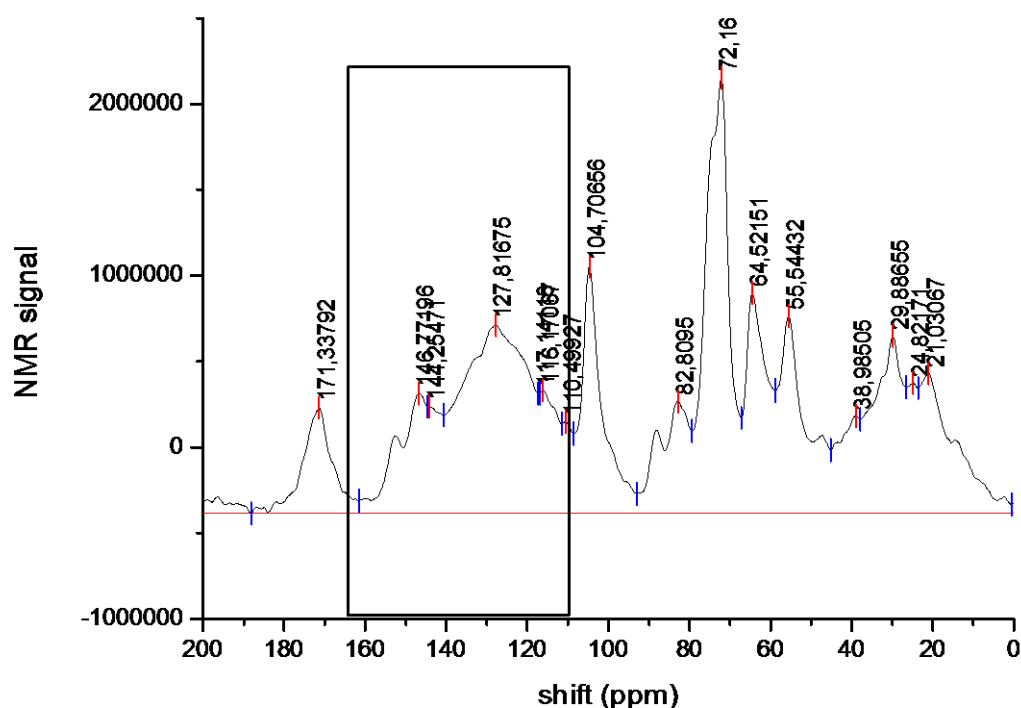


Figura 5.4. Espectro NMR ^{13}C para el carbón vegetal obtenido a 400 °C y 1,013 MPa. El rectángulo muestra la región atribuible al carbono aromático.

Al igual que lo observado para la variable y_{char} , el carácter aromático de los carbones es máximo para los niveles altos de temperatura final y presión. La Tabla 5.7 muestra los parámetros del modelo cuadrático. Los resultados obtenidos para esta variable, con el modelo cuadrático, han mostrado un efecto positivo (estadísticamente representativo) de ambos factores (ver Figura 5.5 y Tabla 5.8). Por lo tanto, con el establecimiento de la presión de 1,013 MPa y de la temperatura final de 600 °C se consigue maximizar la estabilidad del carbón, tanto en términos de rendimiento a carbono fijo como en aromaticidad.

Tabla 5.7. Tabla ANOVA para el modelo cuadrático con interacción

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	2,773	7,051	7,051	0,71	0,438
Regression	5	762,392	762,392	152,478	15,31	0,005
Linear	2	733,208	733,208	366,604	36,81	0,001
P	1	59,472	59,472	59,472	5,97	0,058
T	1	673,736	673,736	673,736	67,65	0,000
Square	2	26,243	26,243	13,121	1,32	0,347
P*P	1	10,617	3,437	3,437	0,35	0,582
T*T	1	15,626	15,626	15,626	1,57	0,266
Interaction	1	2,941	2,941	2,941	0,30	0,610
P*T	1	2,941	2,941	2,941	0,30	0,610
Residual Error	5	49,796	49,796	9,959		
Lack of Fit	3	45,437	45,437	15,146	6,95	0,128
Pure Error	2	4,359	4,359	2,179		
Total	11	814,962				

Tabla 5.8. Resultados del análisis estadístico para la variable % Carom.

	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	35,2704	1,4426	24,450	0,000
Block	-0,7946	0,9444	-0,841	0,438
P	3,1483	1,2884	2,444	0,058
T	10,5967	1,2884	8,225	0,000
P*P	1,1437	1,9469	0,587	0,582
T*T	2,4387	1,9469	1,253	0,266
P*T	0,8575	1,5779	0,543	0,610

R-Sq= 93,89%

R-Sq(adj)= 86,56%

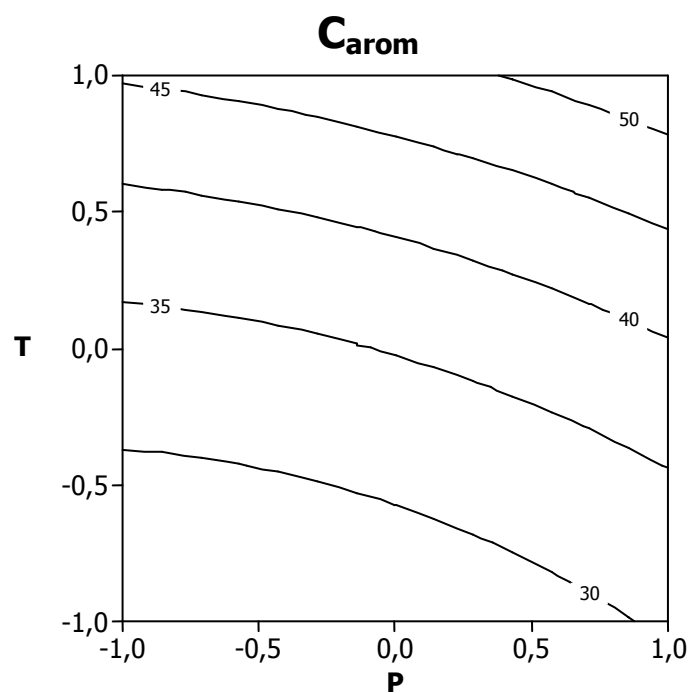


Figura 5.5. Gráfico de contorno para la variable C_{aron} (modelo cuadrático).

Otro efecto interesante de trabajar a niveles altos de presión y temperatura, a parte del aumento del carbono fijo y de la aromaticidad, es la reducción de los ratios molares H/C y O/C. Estos ratios son también indicadores de la estabilidad del biochar y, según propone Enders et al. (2012) un ratio molar H/C inferior a 0,4 ó un ratio molar O/C inferior a 0,2 puede indicar un alto potencial para secuestrar carbono. Esta condición sólo se cumple para el carbón obtenido a 600 °C y 1,013 MPa. Los resultados obtenidos para los ratios molares H/C y O/C muestran un doble efecto negativo de los dos factores, tal como indican las Tabla 5.10 y 5.12 correspondientes al modelo estimado y el gráfico de contorno (Figura 5.6). Las Tablas 5.9 y 5.11 resumen los parámetros obtenidos para el modelo cuadrático. Hay que tener en cuenta que para la variable ratio molar H/C la prueba de la bondad del ajuste falla (p-valor < 0,05), lo que da pie a pensar que un modelo más complejo (cúbico, por ejemplo) puede ser más adecuado.

Tabla 5.9. Tabla ANOVA para el modelo cuadrático con interacción (ratio molar H/C)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	0,005006	0,005449	0,005449	0,47	0,522
Regression	5	0,411501	0,411501	0,082300	7,15	0,025
Linear	2	0,379083	0,379083	0,189542	16,46	0,006
P	1	0,170017	0,170017	0,170017	14,76	0,012
T	1	0,209067	0,209067	0,209067	18,15	0,008
Square	2	0,003518	0,003518	0,001759	0,15	0,862
P*P	1	0,000202	0,000997	0,000997	0,09	0,780
T*T	1	0,003315	0,003315	0,003315	0,29	0,615
Interaction	1	0,028900	0,028900	0,028900	2,51	0,174
P*T	1	0,028900	0,028900	0,028900	2,51	0,174
Residual Error	5	0,057585	0,057585	0,011517		
Lack of Fit	3	0,057118	0,057118	0,019039	81,60	0,012
Pure Error	2	0,000467	0,000467	0,000233		
Total	11	0,474092				

Tabla 5.10. Resultados del análisis estadístico para la variable *H/C*

	Coeficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	0,90851	0,04906	18,520	0,000
Block	0,02209	0,03211	0,688	0,522
P	-0,16833	0,04381	-3,842	0,012
T	-0,18667	0,04381	-4,261	0,008
P*P	0,01948	0,06621	0,294	0,780
T*T	-0,03552	0,06621	-0,537	0,615
P*T	0,08500	0,05366	1,584	0,174

R-Sq= 87,85%

R-Sq(adj)= 73,28%

Tabla 5.11. Tabla ANOVA para el modelo cuadrático con interacción (ratio molar O/C)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	0,001101	0,000739	0,000739	0,84	0,402
Regression	5	0,078159	0,078159	0,015632	17,74	0,003
Linear	2	0,075083	0,075083	0,037542	42,59	0,001
P	1	0,022817	0,022817	0,022817	25,89	0,004
T	1	0,052267	0,052267	0,052267	59,30	0,001
Square	2	0,002675	0,002675	0,001338	1,52	0,305
P*P	1	0,002212	0,002643	0,002643	3,00	0,144
T*T	1	0,000464	0,000464	0,000464	0,53	0,501
Interaction	1	0,000400	0,000400	0,000400	0,45	0,530
P*T	1	0,000400	0,000400	0,000400	0,45	0,530
Residual Error	5	0,004407	0,004407	0,000881		
Lack of Fit	3	0,004207	0,004207	0,001402	14,02	0,067
Pure Error	2	0,000200	0,000200	0,000100		
Total	11	0,083667				

Tabla 5.12. Resultados del análisis estadístico para la variable O/C

	Coeficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	0,322761	0,013571	23,783	0,000
Block	0,008134	0,008884	0,916	0,402
P	-0,061667	0,012120	-5,088	0,004
T	-0,093333	0,012120	-7,701	0,001
P*P	0,031716	0,018315	1,732	0,144
T*T	-0,013284	0,018315	-0,725	0,501
P*T	0,010000	0,014844	0,674	0,530

R-Sq= 94,73%

R-Sq(adj)= 88,41%

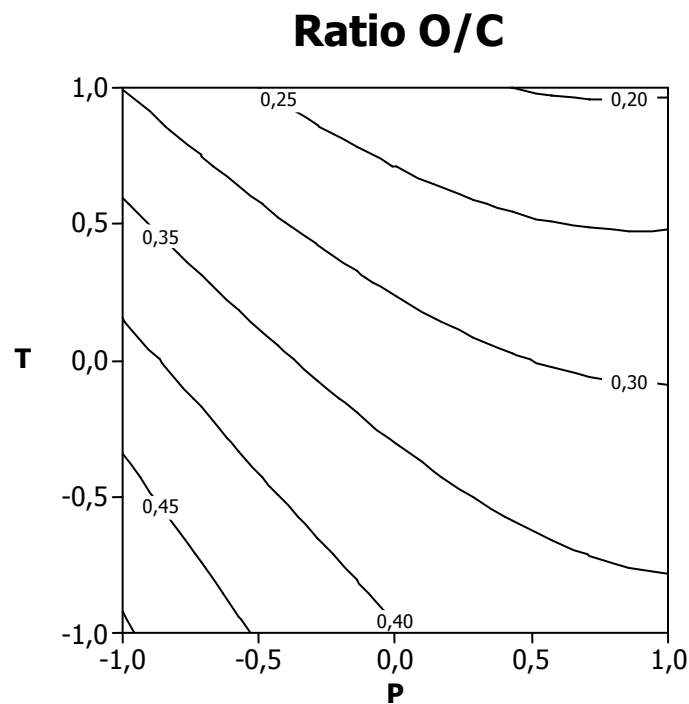


Figura 5.6. Gráfico de contorno para la variable O/C (modelo cuadrático).

Otra variable interesante de analizar es el pH del carbón. El pH del biochar es un indicador del potencial de éste para aumentar el pH de un suelo ácido, que es la tipología de suelo que más limitaciones presenta en términos de fertilidad (Lehmann y Joseph, 2009). La Tabla 5.14 y el gráfico de contorno de la Fig. 5.7 muestran cómo la temperatura final, la presión y la interacción Temperatura-Presión incrementan el valor del pH de forma significativa.

Un aumento del pH del biochar con la temperatura final también ha sido reportado por Yuan et al. (2011) durante la pirólisis de paja de varios cereales en el intervalo de temperatura final 300–700 °C. No obstante, hay que ser prudentes con este resultado, ya que lo realmente interesante desde un punto de vista agronómico es que aumente el pH del suelo con la adición del biochar. De las interacciones entre el biochar y el suelo en cuestión va a depender la evolución del pH del suelo con el tiempo.

Tabla 5.13. Tabla ANOVA para el modelo cuadrático con interacción

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	0,04200	0,01936	0,01936	1,52	0,272
Regression	5	2,12015	2,12015	0,42403	33,31	0,001
Linear	2	1,67213	1,67213	0,83607	65,67	0,000
P	1	1,14407	1,14407	1,14407	89,87	0,000
T	1	0,52807	0,52807	0,52807	41,48	0,001
Square	2	0,09991	0,09991	0,04996	3,92	0,094
P*P	1	0,09278	0,06903	0,06903	5,42	0,067
T*T	1	0,00713	0,00713	0,00713	0,56	0,488
Interaction	1	0,34810	0,34810	0,34810	27,34	0,003
P*T	1	0,34810	0,34810	0,34810	27,34	0,003
Residual Error	5	0,06365	0,6365	0,01273		
Lack of Fit	3	0,05879	0,05879	0,01960	8,05	0,112
Pure Error	2	0,00487	0,00487	0,00243		
Total	11	2,22580				

Tabla 5.14. Resultados del análisis estadístico para la variable pH.

Term	Coeficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constant	7,91403	0,05158	153,433	0,000
Block	-0,04164	0,03376	-1,233	0,272
P	0,43667	0,04606	9,480	0,000
T	0,29667	0,04606	6,440	0,001
P*P	-0,16209	0,06961	-2,329	0,067
T*T	-0,05209	0,06961	-0,748	0,488
P*T	0,29500	0,05642	5,229	0,003

R-Sq= 97,14%

R-Sq(adj) = 93,71%

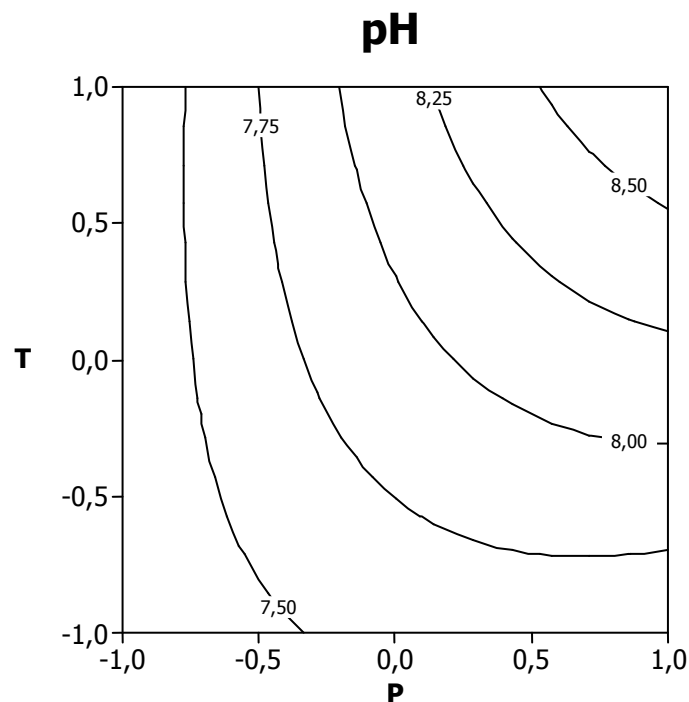


Figura 5.7. Gráfico de contorno para la variable pH (modelo cuadrático).

En la Tabla 5.15 se muestran las correlaciones lineales de Pearson, las cuales son medida de la relación lineal entre dos variables aleatorias cuantitativas. De estos resultados cabe destacar que el y_{FC} está directamente correlacionado con el Carom y el pH. Otros de los resultados esperados son: FCret correlacionado con y_{FC} y H/C correlacionado con O/C.

Tabla 5.15: Correlaciones lineales de Pearson

	y_{char}	y_{FC}	FCret	H/C	O/C	Carom
y_{FC}	-0,735					
	0,006					
FCret	-0,757	0,982				
	0,004	0,000				
H/C	0,921	-0,672	-0,669			
	0,000	0,017	0,017			
O/C	0,867	-0,779	-0,776	0,935		
	0,000	0,003	0,003	0,000		
Carom	-0,841	0,617	0,607	-0,840	-0,894	
	0,001	0,032	0,036	0,001	0,000	
pH	-0,794	0,919	0,916	-0,724	-0,799	0,674
	0,002	0,000	0,000	0,008	0,002	0,016

Contenido de las celdas: Correlación de Pearson
P valor

5.3. Gas de pirólisis

Con respecto al gas de pirólisis, no se ha podido realizar el análisis estadístico puesto que este estudio se ha realizado en paralelo a un trabajo en el cual se estudiaba el craqueo térmico de alquitranes y no se mantuvieron constantes las condiciones del reactor secundario.

Sin embargo, puesto que en la primera fase del estudio (ALP1-ALP7) estas condiciones sí fueron constantes, se van a dar resultados de la composición del gas en las mejores condiciones operacionales ($T=600^{\circ}\text{C}$ y $P=1,013\text{ MPa}$), así como una comparación de los experimentos realizados en esta primera fase.

La Tabla 5.16 muestra los resultados de la composición media del gas para las condiciones óptimas de operación (+1, +1). Se tomaron muestras de gas a 350°C , 400°C , 450°C , 500°C , 550°C y 600°C , cuyos resultados se muestran en la Tabla 5.17.

Tabla 5.16: Composición del gas (% vol) a $T=600^{\circ}\text{C}$ y $P=1,013\text{ MPa}$

Gas	Media (%)	Desviación estándar
CO_2	28,60	1,44
CO	23,18	1,18
H_2	23,13	3,67
$\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_4$	0,45	0,27
C_2H_6	0,12	0,08
CH_4	24,50	1,53

Tabla 5.17: Composición del gas (% vol) experimento ALP 7

	350°C	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
CO_2	26,43	26,49	29,43	29,44	29,86	29,97
CO	21,34	21,61	24,13	24,77	23,53	23,68
H_2	28,08	28,48	20,90	19,90	20,37	20,03
$\text{C}_2\text{H}_2+\text{C}_2\text{H}_4$	0,88	0,84	0,32	0,16	0,29	0,23
C_2H_6	0,26	0,24	0,09	0,04	0,06	0,06
CH_4	21,99	22,34	25,11	25,68	25,88	26,02

En la Tabla 5.18 se presentan los resultados de la composición de gas para los primeros siete experimentos.

Tabla 5.18: Composición media del gas ALP1-ALP7

	ALP1	ALP2	ALP3	ALP4	ALP5	ALP6	ALP7
CO₂	25,15	30,18	27,10	27,52	27,54	27,93	28,60
CO	38,63	28,75	23,73	23,63	23,75	24,36	23,18
H₂	14,78	26,67	22,85	22,93	22,79	21,63	23,13
C₂H₄+C₂H₂	2,64	1,52	1,35	1,38	1,39	1,52	0,45
C₂H₆	0,22	0,67	0,65	0,69	0,69	0,13	0,12
CH₄	18,57	12,21	24,31	23,83	23,60	24,43	24,50

Según Efika et al. (2012) y Chaiwat et al. (2010), las reacciones más importantes que tienen lugar en el reactor secundario son las que se presentan en la Tabla 5.19.

Tabla 5.19. Reacciones secundarias en el reactor de craqueo térmico.

Nombre	Reacción	Carácter
Reformado	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	Endotérmica
Intercambio	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Exotérmica
Formación de carbono	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2$	Endotérmica
Boudouard	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_{(\text{s})}$	Exotérmica
Metanización I	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Exotérmica
Metanización II	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Exotérmica

Si se analizan conjuntamente los resultados obtenidos para la composición del gas (H₂, CO, CH₄, CO₂ y C₂'s), se observa que la presión favorece muy significativamente la formación de metano (efecto esperado según el principio de Le Chatelier). Para justificar el descenso de CO con el aumento de la presión, un argumento puede ser que la formación de agua adicional debido a las dos reacciones de metanización provoque un desplazamiento hacia la derecha de la reacción de intercambio (ver Tabla 5.19).

Por otro lado, la presión no favorece la reacción de formación de carbono, hecho que se confirma experimentalmente (ver los resultados del balance de materia en el ANEXO 2 de resultados).

Por lo que respecta al efecto de la temperatura final en la composición del gas obtenido, se observa un efecto positivo en la formación de hidrógeno. Este hecho puede explicarse por la mayor producción de H_2 en la etapa de pirólisis a consecuencia del aumento de la temperatura final. El contenido de metano en el gas también se ve negativamente afectado por la temperatura final. Una posible justificación de este resultado podría ser el desplazamiento hacia la derecha de la reacción endotérmica de descomposición de metano, especialmente a presión atmosférica.

La Tabla 5.20 muestra la generación de tar (compuestos orgánicos condensables) en el proceso de pirólisis. Se puede observar que un aumento de la presión conlleva una disminución importante de la generación de tar (pasando de valores de 59,9 y 67,9 g/Nm³ a 0,1013 MPa a valores de 32 y 38,4 g/Nm³ a 1,013 MPa). Por otro lado, la temperatura favorece, en menor medida, un aumento de la fracción orgánica condensable.

Tabla 5.20: Generación de tar en el proceso de pirólisis

	ALP 1	ALP 2	ALP 3	ALP 4	ALP 5	ALP 6	ALP 7
Tar (g/Nm³)	59,9	67,9	44,4	49,3	46,2	32,0	38,4

6. Conclusiones

Tras la realización de los experimentos y, una vez obtenidos los resultados de los mismos, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- 1) El análisis estadístico ha evidenciado un efecto positivo de la temperatura final y de la presión en la estabilidad potencial del biochar obtenido: alto rendimiento en carbono fijo, elevada aromaticidad y aumento del pH. Por lo tanto, **el establecimiento de una temperatura final de 600 °C y una presión absoluta de 1,013 MPa son las condiciones de operación recomendables con vistas a producir un carbón con el mayor potencial de secuestro de carbono.**
- 2) En las condiciones óptimas mencionadas anteriormente, se genera un gas con un elevado porcentaje en hidrógeno (23,13%) y un bajo porcentaje de hidrocarburos ligeros (0,57%). Asimismo, el establecimiento de una temperatura final de 600°C y una presión absoluta de 1,013 MPa favorece la disminución de la generación de tar (38,4 g/Nm³).
- 3) Una vez realizado el estudio estadístico de las variables respuesta, se ha evidenciado que en el caso del pH y FC_{ret} era necesario un diseño compuesto central para comprobar el efecto de la curvatura. En el caso de y_{char}, y_{FC}, ratio molar O/C y Carom, el diseño factorial 2² realizado en una primera fase hubiera resultado suficiente. Por último, la prueba de la bondad del ajuste falla (p-valor < 0,05) en el caso del ratio molar H/C, lo que da pie a pensar que un modelo más complejo (cúbico, por ejemplo) puede ser más adecuado.

Como **Trabajos Futuros** se deberían contemplar los siguientes:

- 1) Analizar la influencia del tamaño de partícula del alperujo. El hecho de que el tamaño sea una variable importante viene en relación a diversos estudios en los que se ha observado que la utilización de partículas de biomasa relativamente grandes puede explicar los resultados obtenidos en cuanto a la producción de biochar y el rendimiento en carbono fijo (Hancox et al., 1991 Wang et al., 2011). Además, se observa valores significativos en la interacción entre el tamaño y la temperatura, obteniéndose los mayores resultados de y_{FC} a mayores condiciones de operación de los dos factores. Wang et al. (2011) observaron mayores rendimientos en biochar y en carbono fijo para partículas de mazorca de maíz a medida que se incrementaba el tamaño medio de partícula (para partículas de 2–3 mm se dobló la producción de biochar con respecto al tamaño medio de 0,18–0,25 mm).
- 2) Trabajar en el reactor secundario bajo las mismas condiciones de operación, para poder estudiar estadísticamente variables respuesta tales como el rendimiento de tar o la composición de los gases.
- 3) Analizar la conveniencia de llevar a cabo procesos posteriores de activación térmica o física del biochar obtenido con el objetivo de aumentar su porosidad.

7- Bibliografía

Abdullah, H.; Wu, H. Biochar as a Fuel: 1. Properties and Grindability of Biochars Produced from the Pyrolysis of Mallee Wood under Slow-Heating Conditions. *Energy Fuels* **2009**, 23, 4174-4181.

Antal, M. J.; Mok, W. S.; Varhegyi, G.; Szekely, T. Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass. *Energy Fuels* **1990**, 4, 221-225.

Antal, M. J.; Croiset, E.; Dai, X.; DeAlmeida, C.; Mok, W. S.; Norberg, N. High-yield biomass charcoal. *Energy Fuels* **1996**, 10, 652-658.

Antal, M. J.; Gronli, M. The art, science, and technology of charcoal production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 1619-1640.

Bravo, J.; et al. Stereochemical analysis of natural products by nmr the *j*-based approach, a short review, **2010**. [Fecha de consulta: 12 de julio de 2013]. Disponible en: <http://www.scielo.org.bo/pdf/rbq/v27n2/v27n2a07.pdf>

Brewer, C. E.; Schmidt-Rohr, K.; Satrio, J. A.; Brown, R. C. Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environ. Prog. Sustainable Energy* **2009**, 28, 386-396.

Castillo, E. Potencial del proceso de pirólisis como alternativa para la valorización de los residuos de cosecha en el sector azucarero colombiano, **2008**. [Fecha de consulta: 2 de agosto 2013]. Disponible en: http://www.tecnica.org/pdf/2009/tec_v13_no21_2009_p18-23.pdf

Cetin, E.; Moghtaderi, B.; Gupta, R.; Wall, T. F. Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars. *Fuel* **2004**, 83, 2139-2150.

Cheng, C. H.; Lehmann, J.; Thies, J.; Burton, S. D.; Engelhard, M. H. Oxidation of black carbon by biotic and abiotic processes. *Org. Geochem.* **2006**, 37, 1477-1488.

Conesa, J. A.; Marcilla, A.; Caballero, J. A.; Font, R. Comments on the validity and utility of the different methods for kinetic analysis of thermogravimetric data. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, 58-59: 617-633

Cristóbal, A.; et al. Síntesis de fosfato tricálcico alfa (α-TCP) sustituido con silicio, para aplicaciones biomédicas, **2011**. [Fecha de consulta: 17 de junio de 2013]. Disponible en: <http://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3179/1/40874-1.pdf>

- Cui, L., Zhang, A., Pan, G., Li, L., Hussain, Q., Zhang, X., Zheng, J., et al. Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China. *Agriculture, Ecosystems and Environment* **2010**, 139, 469–475.
- Deenik, J. L.; McClellan, T.; Uehara, G.; Antal, M. J.; Campbell, S. Charcoal volatile matter content influences plant growth and soil nitrogen transformations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2010**, 74, 1259–1270.
- Demirbas, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, 72, 243–248.
- Di Blasi, C.; Signorelli, G.; Di Russo, C.; Rea, G. Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 2216–2224.
- Efika C.E. et al. / *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 95 (2012) 87–94
- Enders A. et al. Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology* **2012**, 114 644–653.
- Fisher, T.; et al. Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, 62: 331–349.
- Fowles, M. Black carbon sequestration as an alternative to bioenergy. *Biomass Bioenergy* **2007**, 31, 426–432.
- Freitas, J. C. C.; Bonagamba, T. J.; Emmerich, F. G. Investigation of biomass and polymer-based carbon materials using ¹³C high-resolution solid-state NMR. *Carbon* **2001**, 39, 535–545.
- Gaunt, J. L.; Lehmann, J. Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 4152–4158
- Giuntoli, J.; Arvelakis, S.; Spliethoff, H.; De Jong, W.; Verkooijen A. H. M. Quantitative and Kinetic Thermogravimetric Fourier Transform Infrared (TG-FTIR) Study of Pyrolysis of Agricultural Residues: Influence of Different Pretreatments. *Energy Fuels* **2009**, 23: 5695–5706.
- Glaser, B.; Lehmann, J.; Zech, W. Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal – a review. *Biol. Fertil. Soils* **2002**, 35, 219–230.
- González, J. F.; Encinar, J. M.; Canito, J. L.; Sabio, E.; Chacón, M. Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2003**, 67: 165–190.

González, J. F. et al. Pyrolysis of Almond Shells. Energy Applications of Fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44: 3003-3012.

Gronli, M.; Antal, M. J.; Várhegyi, G. A round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38: 2238-2244.

Groemping, U. RcmdrPlugin.DoE: R Commander Plugin for (industrial) Design of Experiments. [19 de Julio de 2013]. Disponible en: <http://cran.r-project.org/web/packages/RcmdrPlugin.DoE/index.html>

Hancox, R. N.; Lamb, G. D.; Lehrle, R. S. Sample size dependence in pyrolysis: An embarrassment or a utility? *J. Anal. Appl. Pyrol.* **1991**, 19, 333–347.

Haydar, S.; et al. *Carbon*, 38: 1297-1308, 2000.

Hossain, M: et al. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management* **2011**, 92: 223-228

Hu, S.; Jess, A.; Xu, M. Kinetic study of Chinese biomass slow pyrolysis: Comparison of different kinetic models. *Fuel* **2007**, 86: 2778-2788.

IBI (International Biochar Initiative). What is biochar? (2012) [en línea]. [Fecha de consulta: 13 de junio de 2012]. Disponible en: <http://www.biochar-international.org/>

IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía). Energía de la biomasa (2007) [en línea]. [Fecha de consulta: 12 de junio de 2012]. Disponible en: <http://www.idae.es>.

INTERPROFESIONAL DEL ACEITE DE OLIVA. Aceite de oliva de España. Campaña de promoción exterior (2010). [Fecha de consulta: 9 de julio de 2012]. Disponible en: <http://www.interprofesionaldelaceitedeoliva.com/portal/descargas/prensa/dossiercampanapromo.pdf>

Jensen, P. A.; Frandsen, F. J.; Dam-Johansen, K.; Sander, B. Experimental investigation of the transformation and release to gas phase of potassium and chlorine during straw pyrolysis. *Energy Fuels* **2000**, 14, 1280–1285.

Karapiar, M, Worgan, M.J.T. Bioprotein production from the waste products of olive oil extraction. *J. Chem. Technol. Biotech.* **1983**, 33: 185-188.

Khalil, L. B. Porosity characteristics of chars derived from different lignocellulosic materials. *Adsorpt. Sci. Technol.* **1999**, 17, 729–739.

Laguarta, S. (2012). Estudio de la influencia de la temperatura final y de la presión durante la pirólisis lenta de alperujo para la obtención del biochar. Universidad de Zaragoza.

Laird, D. et al. Pyrolysis and Biochar-Opportunities for Distributed Production and Soil Quality Enhancement, **2011**. [Fecha de consulta: 17 de julio de 2012]. Disponible en: http://www.swcs.org/documents/resources/Chapter_16__Laird__Pyrolysis_and_Bi_96E09F2679C2B.pdf

Liang, B.; Lehmann, J.; Solomon, D.; Sohi, S.; Thies, J. E.; Skjemstad, J. O.; et al. Stability of biomass-derived black carbon in soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, 72, 6069–6078.

Lehmann, J.; Joseph, S. Biochar for environmental management: an introduction. In *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*; Lehmann, J., Joseph, S., Eds.; *Earthscan: London*, **2009**; pp 1–10.

MacKay, D. M.; Roberts, P. V. The influence of pyrolysis conditions on yield and microporosity of lignocellulosic chars. *Carbon* **1982**, 20, 95–104.

Mahinpey, N.; et al. *Energy Fuels*, 23, 2736-2742, 2009.

Major, J.; Rondon, M.; Molina, D.; Riha, S. J.; Lehmann, J. Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. *Plant Soil* **2010**, 333, 117–128.

Manyà, J. Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46 7939-7954.

Manyà, J. J.; Velo, E.; Puigjaner, L. Kinetics of Biomass Pyrolysis: a Reformulated Three-Parallel-Reactions Model. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42: 434-441.

Marcela, S. Aprovechamiento y valorización del alperujo tratado térmicamente como: fertilizante biológico y fuente de hidroxitirosol, **2008**.

Mcbeath, A. V.; Smernik, R. J.; Schneider, M. P. W.; Schmidt, M. W. I.; Plant, E. L. Determination of the aromaticity and the degree of aromatic condensation of a thermosequence of wood charcoal using NMR. *Org. Geochem.* **2011**, 42, 1194–1202.

Melligan, F.; Auccaise, R.; Novotny, E. H.; Leahy, J. J.; Hayes, M. H. B.; Kwapinski, W. Pressurised pyrolysis of Miscanthus using a fixed bed reactor. *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 3466–3470.

Meszaros, E.; Jakab, E.; Varhegyi, G.; Szepesvary, P.; Marosvolgyi, B. Comparative study of the thermal behavior of wood and bark of young shoots obtained from an energy plantation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2004**, 72, 317–328.

Montgomery, D.C. Diseño y análisis de experimentos. 2ª ed. México: Limusa-Wiley, **2004**.

Nguyen, B. T.; Lehmann, J.; Hockaday, W. C.; Joseph, S.; Masiello, C. A. Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 3324–3331.

Pasto D, Johnson Carl R. Determinación de estructuras orgánicas. Editorial Reverté, Sant Joan Despí., Barcelona, **2003**.

Peng, X.; Ye, L.; Wang, C. H.; Zhou, H.; Sun, B. Temperature and duration-dependent rice straw-derived biochar: Characteristics and its effects on soil properties of an Ultisol in southern China. *Soil Tillage Res.* **2011**, 112, 159–166.

Plan de Energías Renovables 2011-2020. [Fecha de consulta: 14 de julio de 2013].

Disponible en:

http://www.idae.es/index.php/mod.documentos/mem.descarga?file=/documentos_11227_PER_2011-2020_def_93c624ab.pdf

Rondon, M., Ramirez, J., & Lehmann, J. Greenhouse Gas Emissions Decrease with Charcoal Additions to Tropical Soils. Third USDA Symposium on Greenhouse Gases and Carbon Sequestration in Agriculture and Forestry. Baltimore, **2005**.

Scholz, E. Hydranal-Manual. Reactivos para la titulación Karl Fischer, **2006**.

Singh, B., Shan, Y. H., Johnson-Beebout, S. E., Singh, Y., & Buresh, R. J. Chapter 3 Crop Residue Management for Lowland Rice-Based Cropping Systems in Asia. *Advances in Agronomy* **2008**, 98, 117–199. doi:10.1016/S0065-2113(08)00203-4 .

Sohi, S.; et al. Biochar, Climate Change and Soil: A Review to Guide Future Research; CSIRO Land and Water Science Report 05/09, 1–56, **2009**.

Suárez-García, F.; Martínez-Alonso, A.; Fernández-Llorente, M.; Tascón, J. M. D. Inorganic matter characterization in vegetable biomass feedstocks. *Fuel* **2002**, 81, 1161–1169.

Stenseng, M.; Jensen, A.; Dam-Johansen, K. Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, 58-59: 765-780.

Teng, H.; Wei, Y. C. Thermogravimetric studies on the kinetics of rice hull pyrolysis and the influence of water treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 3806–3811.

Universidad de Alicante. Espectroscopía de fluorescencia de rayos X. [Fecha de consulta: 15 de julio de 2013]. Disponible en: <http://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-de-fluorescencia-de-rayos-x.html>

Universidad de Alicante. Resonancia magnética nuclear de sólidos. [Fecha de consulta: 5 de julio de 2013]. Disponible en: <http://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-resonancia/resonancia-magnetica-nuclear-de-solidos.html>

Usanquen, S. M. Aprovechamiento y valorización del alpeorajo tratado térmicamente como fertilizante biológico y fuente de hidroxitirosol. Universidad Pontificia Javeriana, **2008**. Disponible en: <http://www.javeriana.edu.co/biblos/tesis/ciencias/tesis125.pdf>

Valcárcel Cases M, Gómez Hens A. Técnicas analíticas de separación. Editorial Reverté, Sant Joan Despí., Barcelona, **1998**.

Van Zwieten, L., Singh, B., Joseph, S., Cowie, A., Chan . Biochar and emission of non-CO₂ greenhouse gases from soil. Biochar for Environmental Management: Science and Technology (pp. 227 – 249), **2009**. Londres: Earthscan. Disponible en: [http://www.researchgate.net/publication/202861172_Biochar_and_emission_of_non-CO₂_greenhouse_gases_from_soil](http://www.researchgate.net/publication/202861172_Biochar_and_emission_of_non-CO2_greenhouse_gases_from_soil)

Varhegyi, G.; Szabo, P.; Till, F.; Zelei, B.; Antal, M. J.; Dai, X. TG, TG-MS, and FTIR characterization of high-yield biomass charcoals. *Energy Fuels* **1998**, 12, 969–974.

Verheijen, F.; et al. Biochar Application to Soils. A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions. Reporte del JRC (55799), Comisión Europea. Luxemburgo: Comunidades Europeas, **2010**.

Wade, S. R.; Nunoura, T.; Antal, M. J. Studies of the flash carbonization process. 2. Violent ignition behavior of pressurized packed beds of biomass: A factorial study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 3512–3519.

Wang, L.; Trninic, M.; Skreiberg, Ø.; Gronli, M.; Considine, R.; et Antal, M. Is Elevated Pressure Required To Achieve a High Fixed-Carbon Yield of Charcoal from Biomass? Part 1: Round-Robin Results for Three Different Corncob Materials. *Energy Fuels* **2011**, 25, 3251–3265.

Woolf, D., Amonette, J. E., Street-Perrott, F. A., Lehmann, J., & Joseph, S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature communications* **2010**, 1, 56. doi:10.1038/ncomms1053

Yang et al. *Energy & Fuels* 2007, 21, 3165–3170

Yuan, J.; Xu, R.; Zhang, H. The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresour. Technol.* **2011**, 102, 3488–3497.

Zhang, A.; Cui, L.; Pan, G.; Li, L.; Hussain, Q.; Zhang, X.; et al. Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2010**, 139, 469–475.

ANEXOS

ANEXO 1: COMPONENTES Y MONTAJE PLANTA DE PIRÓLISIS

Sección 1: Montaje planta pirólisis

a) **Precalentador (ver Figura A1.1):** la función principal que realiza el precalentador es la de proporcionar calor al gas, en nuestro caso N_2 , para que cuando éste se introduzca en el reactor primario, llegue con una temperatura más elevada y la pirólisis sea efectiva. La resistencia eléctrica del precalentador tiene una potencia de 180 W y está controlada por un termopar tipo K de 1 mm de diámetro que está alojado cerca de la resistencia y conectado a un controlador PID. La temperatura máxima de la sonda de control se fija en 400 °C. Por su parte, la temperatura del N_2 a la salida del precalentador varía entre 325 °C y 375 °C en función del caudal másico de de éste.



Figura A1.1: Precalentador

b) **Reactor de pirólisis (ver Figuras A1.2 y A1.3):** se trata de un reactor de acero refractario especial AVESTA 253 MA de 48,3 mm de diámetro exterior y 40,9 mm de diámetro interior. El tubo, con una longitud de 500 mm, tiene dos bridas soldadas de acero AISI 316-L con las que se une al cuerpo superior y al inferior. Éste último contiene el distribuidor de gas (una placa perforada). El calentamiento del reactor se logra mediante dos resistencias eléctricas, una colocada en la parte inferior del reactor (con una potencia de 489 W) y otra alojada en la parte superior (de 350 W). Un termopar tipo K de 1 mm de diámetro aporta la temperatura del exterior del reactor a un controlador PID.

La temperatura del interior del reactor se mide a través de un termopar tipo K de 3 mm de diámetro, cuyo extremo de medición se halla a 5 cm de la placa distribuidora de gas, ya que a esta altura se asegura que el termopar mida la temperatura del lecho de partículas y no la temperatura de la fase vapor, que podría diferir sensiblemente de la temperatura real del sólido.

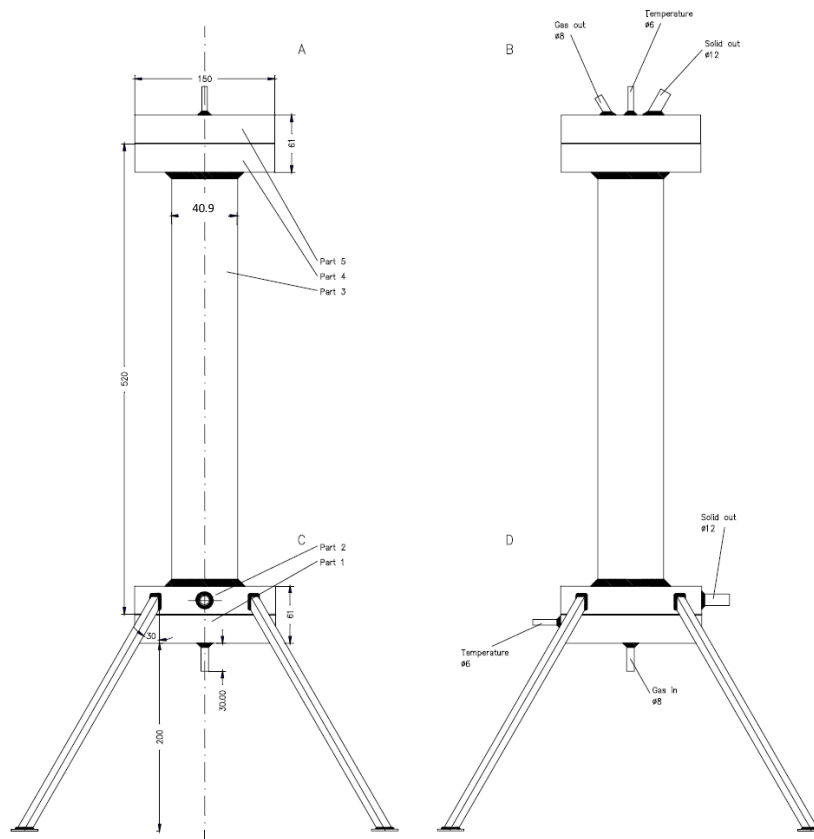


Figura A1.2: Dimensiones reactor de pirólisis.



Figura A1.3: Reactor primario

c) Ciclón (ver Figura A1.4): los ciclones son equipos mecánicos estacionarios que permiten la separación de partículas de un sólido o de un líquido que se encuentran suspendidos en un gas portador, mediante la fuerza centrífuga. En nuestro caso, el ciclón está situado a la salida del reactor primario y tiene el objeto de evitar que partículas sólidas lleguen a partes superiores del sistema.

Un aspecto crítico de la instalación es la calefacción de todas las conducciones desde la salida del reactor de pirólisis hasta el regulador de presión. Por ello, la conexión de unión entre el reactor de pirólisis y el ciclón, así como el mismo ciclón, se han calorifugado mediante una resistencia eléctrica de una potencia de 470 W.



Figura A1.4: Ciclón

d) Reactor secundario de craqueo (ver Figuras A1.5 y A1.6): la misión de este reactor secundario es alojar partículas de un sólido poroso (alúmina activada con un diámetro medio de partícula de 2,5 mm) a una temperatura mínima de 600 °C para conseguir la adsorción de materia volátil en el sólido y su posterior descomposición térmica (craqueo) para reducir la generación de volátiles condensables (o alquitranes).

El reactor secundario se ha construido en acero inoxidable AISI 316-L. Este reactor está diseñado para soportar unas condiciones de trabajo de 800 °C y 1,5 MPa. Las dimensiones de este reactor son de 250 mm de longitud y 20,9 mm de diámetro interior. En la brida inferior se aloja una placa perforada que actúa como difusor de la fase gas. La calefacción del reactor se logra gracias a la acción de una resistencia de Nicrom de 450 W de potencia controlada por un controlador PID que recibe como señal de entrada la lectura de un termopar tipo K (de 1 mm de diámetro) situado en la parte

exterior de la resistencia. La temperatura del interior del lecho de alúmina se mide y se registra en continuo a través de otro termopar K de 3 mm de diámetro.

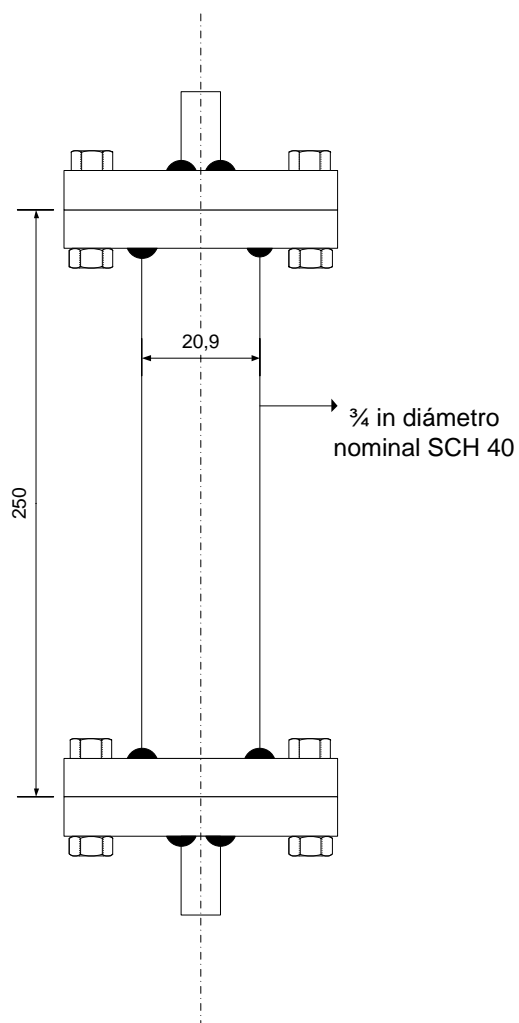


Figura A1.5: Dimensiones reactor secundario de craqueo



Figura A1.6: Reactor secundario

e) **Filtro (ver Figuras A1.7 y A1.8):** todos los materiales del filtro están formados por acero inoxidable AISI 316 y está diseñado para soportar unas condiciones de 400 °C y 1,5 MPa. El filtro tiene unas dimensiones de 100 mm de longitud y 20,9 mm de diámetro (el diseño es idéntico al del reactor secundario, salvo la ausencia de placa distribuidora). Su interior se rellena de 2 gramos de lana de vidrio con el objetivo de retener partículas sólidas que se puedan generar durante el proceso (ya sean finos procedentes del reactor de pirólisis, no retenidas en el ciclón; como partículas de coque que puedan generarse en el reactor de craqueo). El filtro está situado a la salida del reactor secundario y la resistencia eléctrica con la que se calorifuga tanto el filtro como la conducción de enlace es de 428 W.

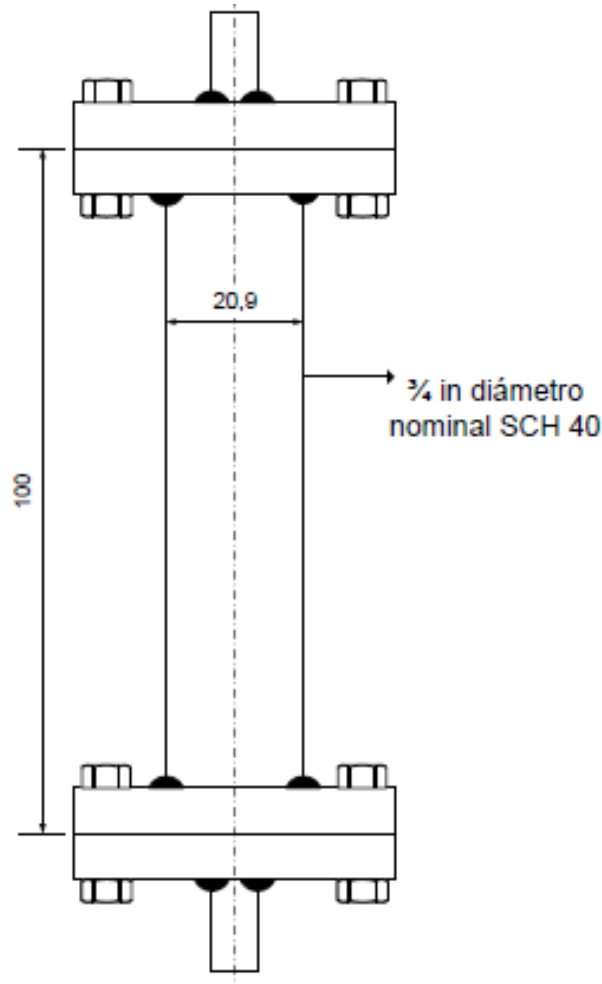


Figura A1.7: Dimensiones filtro



Figura A1.8: Filtro

f) **Trampa** (ver **Figura A1.9**): en la trampa se va a depositar la parte líquida, es decir, el agua con los alquitranes. Es necesario que la trampa se coloque en un recipiente cubierto de hielo.



Figura A1.9: Trampa de líquidos

g) **Columna de vidrio (ver Figura A1.10):** en la columna se introduce fibra de vidrio y cinco gramos de carbón activado para retener las partículas sólidas de menor tamaño que se han ido generando durante el proceso de pirólisis.



Figura A1.10: Columna de vidrio

h) **Regulador de presión (ver Figura A1.11):** este aparato nos permite regular de manera instantánea la presión que nos entra al sistema, que se controla desde un programa instalado en el ordenador.

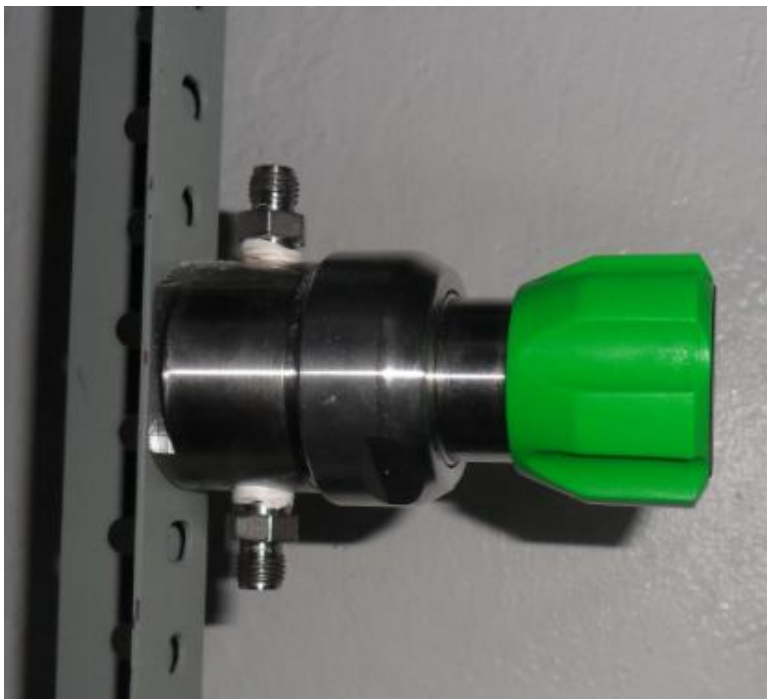


Figura A1.11: Regulador de presión

i) **Detector de CO (ver Figura A1.12)**



Figura A1.12: Detector de CO

j) **Rotámetro (ver Figura A1.13):** un rotámetro es un instrumento utilizado para medir caudales, en nuestro caso de gases, que trabajan con un salto de presión constante. Se basa en la medición del desplazamiento vertical de un elemento sensible, cuya posición de equilibrio depende del caudal circulante que conduce simultáneamente, a un cambio en el área del orificio de pasaje del fluido, de tal modo que la diferencia de presiones que actúan sobre el elemento móvil permanece prácticamente constante.



Figura A1.13: Rotámetro

k) **Controlador de temperaturas (ver Figura A1.14):** se trata de controladores de temperatura PID (Proportional-Integral-Derivative) con ajuste de parámetros por auto-tuning. Mediante este aparato se puede controlar la temperatura exterior de los cinco componentes que poseen resistencia eléctrica (precalentador, reactor primario, ciclón, reactor secundario y filtro) con la utilización de cinco termopares tipo K.



Figura A1.14: Controlador de temperaturas

l) **Mass flow meter (ver Figura A1.15):** es un dispositivo que mide el caudal másico de un fluido que viaja a través de un tubo.

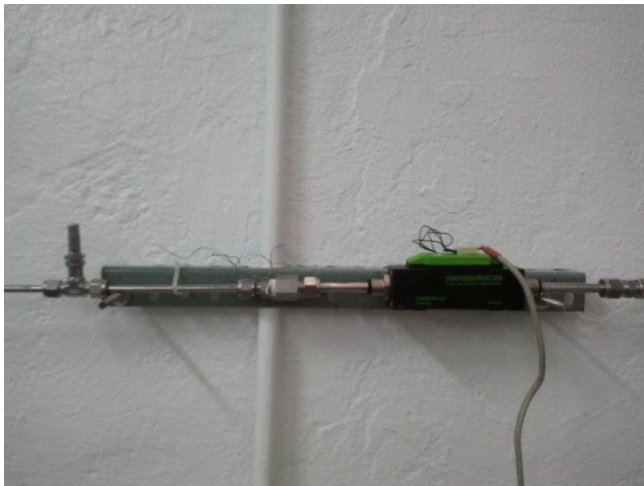


Figura A1.15: Mass flow meter

m) **Válvula de seguridad:** estas válvulas están diseñadas para liberar un fluido cuando la presión interna de un sistema que lo contiene supere el límite establecido (presión de tarado). Su misión es evitar una explosión, el fallo de un equipo o tubería por un exceso de presión.

n) **Sistema de adquisición de datos (ver Figura A1.16):** el sistema de adquisición de datos es un software creado por el Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza, y permite obtener los valores de los cuatro indicadores temperatura, termopares que se sitúan en el interior de las piezas de la instalación, de la presión y del caudal.

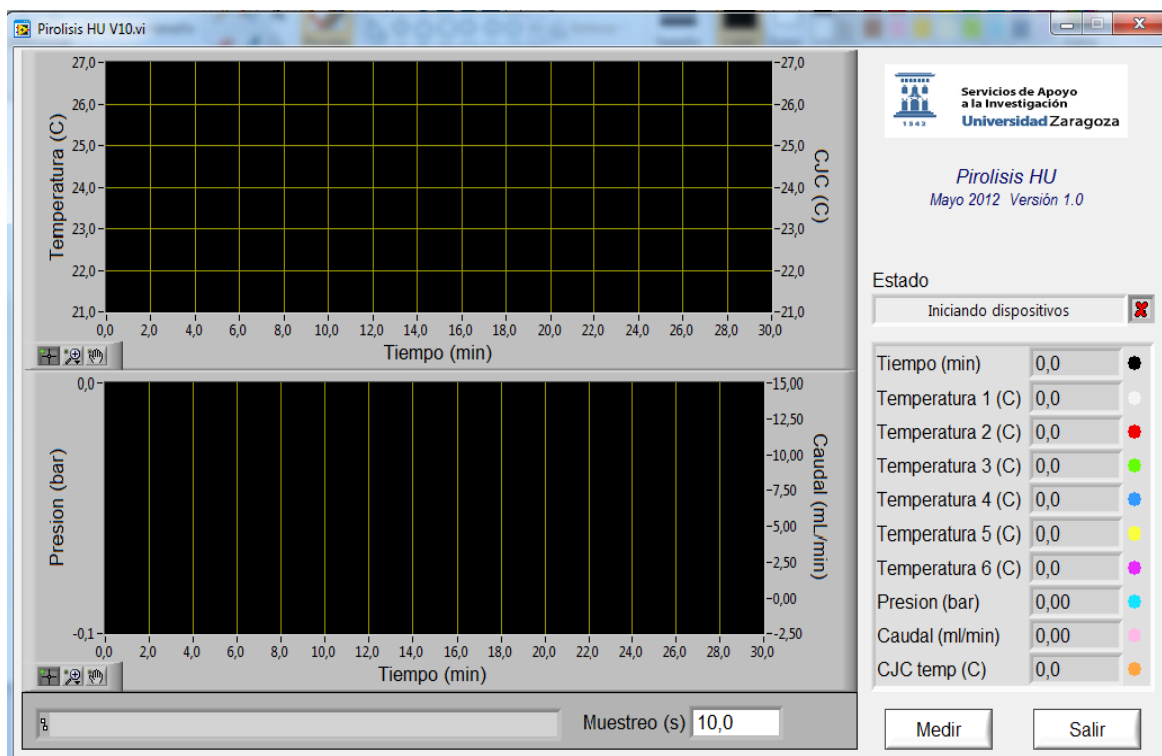


Figura A1.16: Interface del Sistema de Adquisición de datos.

Sección 2: Montaje planta de pirólisis

A continuación, se detallan los pasos a seguir para el montaje de la planta de pirólisis:

En primer lugar, se deben colocar resistencias eléctricas en los cinco componentes principales de los que se está formada la planta. En total se disponen de seis resistencias, distribuidas de la siguiente manera: una en el precalentador, dos en el reactor primario, una en el ciclón, una en el reactor secundario y una en el filtro. La resistencia de apoyo en el reactor primario (colocada para poder alcanzar la temperatura deseada), así como la del ciclón, la del reactor secundario y la del filtro son de elaboración propia. Para ello, se empleó cable de Ni-Cr y perlinas de cerámica para recubrirlo. El procedimiento del montaje de las resistencias eléctricas en los componentes es el siguiente:

- En primer lugar se enrolla manta de fibra cerámica alrededor del componente en cuestión (Ver Figura A1.17).
- Encima de la manta de fibra cerámica se coloca la resistencia eléctrica.
- Se recubre la resistencia eléctrica con manta Superwool 607, que presenta las siguientes características (Tabla A1.1):

Tabla A1.1: Propiedades manta Superwool 607

Conductividad térmica (200°C)	0,04 W/m·K
Conductividad térmica (400°C)	0,08 W/m·K
Espesor	13 mm
Componentes	SiO ₂ (80%) CaO y MgO (20%)

- Por último se recubre la manta Superwool 607 con cinta metálica con el objeto de asegurar la sujeción de los materiales montados y de estética del componente.



Figura A1.17: Manta de fibra cerámica en el reactor secundario.

Una vez preparados los componentes, se procede a colocarlos en la ubicación correspondiente.

Se comienza colocando el precalentador, que estará situado entre las cuatro patas del reactor primario. Posteriormente, se coloca el reactor primario y se conecta con el precalentador. Antes de colocar el reactor primario se deben introducir los 75 g de alperujo. En la Figura A1.18 se pueden observar estos dos componentes instalados.



Figura A1.18: Precalentador y reactor primario

El siguiente paso es preparar el reactor secundario (Figura A1.19). Para ello se añaden 51,95 g de alúmina en el interior del reactor, para posteriormente apretar las tuercas y así quedar finalmente preparado. La alúmina activada, Al_2O_3 , es utilizada en diferentes aplicaciones: en la industria química (materia prima para la producción de otros compuestos de aluminio), como absorbente, en la purificación de procesos líquidos y gaseosos, como abrasivo, catalizador, adsorbente, etc. En nuestro caso, su principal objetivo es el craqueo térmico de alquitranes a elevada temperatura.

Las propiedades físicas y químicas de la alúmina utilizada en la realización de los experimentos se muestran en la Tabla A1.2:

Tabla A1.2: Propiedades físicas y químicas de la alúmina

Producto comercial	COMPALOX AN/V-812
Fabricante	Martinswerk (Alemania)
Área superficial (S_{BET})	237 m^2/g
Diámetro de partícula	2,5 mm
Componente principal	Al_2O_3 (99,7%)
Color	Blanco
Olor	Inodoro
Punto de ebullición	2980 °C (1013 hPa)
Densidad	4 g/cm^3 (20 °C)
Punto de fusión/congelación	2045 °C
Presión de vapor	1 hPa (2158 °C)
Solubilidad en agua	Insoluble



Figura A1.19: Preparación reactor secundario

A continuación, se procede a preparar el ciclón (Figura A1.20), que irá colocado a la salida del reactor primario y anterior al reactor secundario.



Figura A1.20: Ciclón

El siguiente paso es la colocación del filtro (Figura A1.21). En el interior del filtro se introducen alrededor de 2 gramos de algodón de vidrio para retener partículas y que éstas no produzcan ninguna obstrucción en el regulador de presión. El filtro se debe unir con el reactor secundario y con el regulador de presión.



Figura A1.21: Filtro y el algodón de vidrio

Hasta este punto se ha descrito el montaje de la parte caliente. Ahora se detalla la colocación de la parte de vidrio o parte fría. Se coloca un regulador de caudal y unida a éste, se dispone la trampa de líquidos, que se introducirá en un recipiente recubierto de hielo, para favorecer la condensación.

La trampa de líquidos esta unida al regulador de caudal y por la salida a la columna de algodón de vidrio, esponja y carbón activo. La columna se une a un rotámetro, que nos permite conocer el caudal de aire que está pasando en el interior y nos permite poder regularlo de forma más precisa. Para la regulación del respectivo caudal se empleará el regulador de caudal y de presión. Si se procede a cerrar la válvula del regulador de presión, se producirá una disminución del caudal, y por el contrario, si se procede a abrir dicha válvula, aumentará el caudal. El regulador de caudal se emplea para corregir las pequeñas variaciones que se produzcan el caudal.

La Figura A1.22 muestra la parte fría totalmente instalada y la Figura A1.23 la planta de pirólisis una vez realizado el montaje.



Figura A1.22: Parte fría o parte de vidrio



Figura A1.23: Planta de pirólisis

Una vez montadas tanto la parte fría como la caliente, se procede a la unión del precalentador con la conexión del caudal N_2 . La zona donde fluye el gas, consta de un manómetro para conocer la presión a la que circula el gas a la entrada de la instalación, además antes del precalentador hay un detector de presión y una válvula de seguridad de presión. El detector de presión está conectado al sistema de adquisición de datos.

Un aspecto importante es la medición de las posibles fugas de gas de la planta de pirólisis (Ver Figura A1.24). Para ello, se realiza una prueba de estanqueidad mediante el uso de un burbujímetro de jabón (de los que se emplean en cromatografía de gases para ajustar los caudales de gas portador). Para ello, se compara la lectura del caudalímetro másico (situado al inicio del recorrido del gas) y la del burbujímetro. La lectura del burbujímetro debe recalcularse para expresar el volumen en condiciones normales mediante la expresión siguiente:

$$\text{Caudal de } N_2 \text{ (cm}^3\text{min}^{-1} \text{ NTP)} = \text{Caudal de } N_2 \text{ (cm}^3\text{min}^{-1}) \frac{273}{T_{\infty}}$$

donde T_{∞} corresponde a la temperatura ambiente del laboratorio en grados Kelvin. En el caso de que los dos valores de caudal coincidan, se da la prueba por superada.



Figura A1.24: Prueba de estanqueidad

Con la instalación acabada se procede a realizar una comprobación de las resistencias con un voltímetro, para poder conocer si hay cortocircuitos o las resistencias se han roto durante su instalación en la pieza o al ubicarla en la planta de pirólisis. A continuación, se unen las conexiones de las resistencias con las respectivas conexiones del controlador de temperatura. Es muy importante que las conexiones estén bien realizadas, ya que en caso contrario, se podrían romper las resistencias, además de no obtener la temperatura deseada. Una vez comprobadas las resistencias, se procede a cubrir con cinta aislante las conexiones, para evitar que se puedan soltar los cables durante el experimento.

El último paso es comprobar las conexiones de los termopares tanto en el controlador de temperatura, como para el sistema de adquisición de datos. Los termopares del controlador de temperaturas se deben colocar en la zona adecuada, evitando los puntos fríos que desvirtuarían la temperatura, dando una temperatura inferior a la verdadera y provocando que el controlador de temperaturas aumente la potencia de calentamiento de la resistencia y se pueda romper.

ANEXO 2: RESULTADOS

Tabla A2.1: Resultados experimento ALP 1

Código experimento	ALP 1			Fecha de realización	12/06/2012				
Presión abs.	0,1013 MPa		Masa inicial de biomasa: 75,00 g						
Temp. final	400 °C								
Distribución de productos (% másico sobre sólido inicial)									
Carbón	68,00	Carbón vegetal: y_{char} : 80,77 y_{FC} : 23,32 Retención CF (%): 45,13 Aromaticidad (%C): 22,46 pH: 7,14							
Agua	20,26								
Bio-oil	0,54								
Gas	6,87								
Coque	5,41								
Cierre balance	101,08								
Análisis inmediato carbón (% masa)									
Humedad	1,23	Volátiles	63,31	C Fijo	27,87	Cenizas	7,58		
Análisis elemental carbón (% masa en base libre de cenizas)									
C	52,99	H	6,37	N	2,76	O	37,88		
Composición media del gas (% vol. base seca y libre de N ₂)									
CO ₂	25,15	CO	38,63	H ₂	14,78	CH ₄	18,57	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂	2,64
C ₂ H ₆	0,22	PCI (kJ m ⁻³ NTP)		14826					

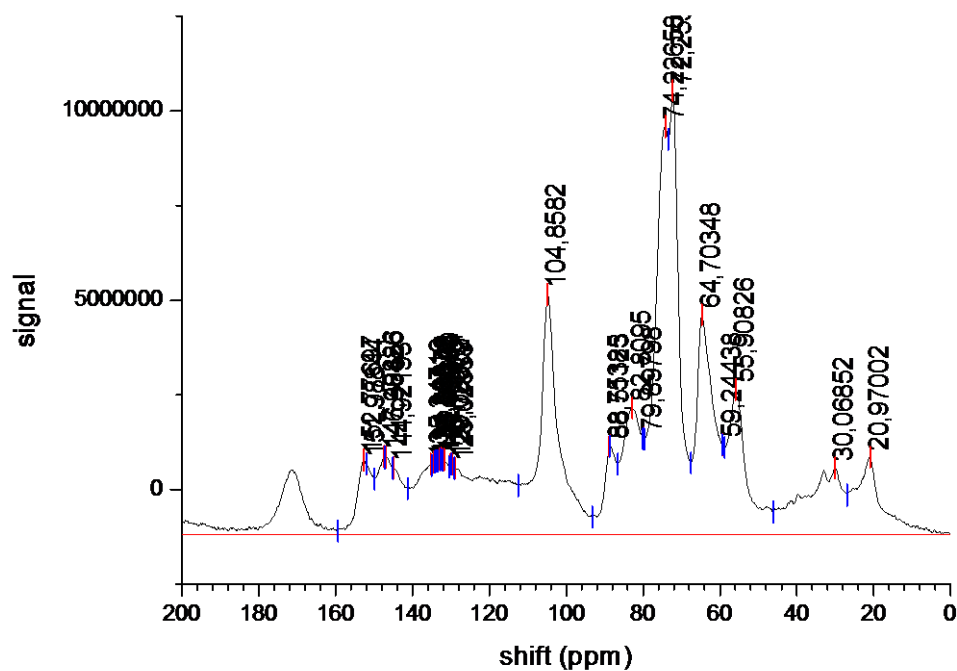


Figura A2.1: Espectro NMR ¹³C

Tabla A2.2: Resultados experimento ALP 2

Código experimento	ALP 2			Fecha de realización	18/06/2012				
Presión abs.	0,1013 MPa		Masa inicial de biomasa: 75,02 g						
Temp. final	600 °C								
Distribución de productos (% másico sobre sólido inicial)									
Carbón	52,25	Carbón vegetal: y_{char} : 62,76 y_{FC} : 24,61 Retención CF (%): 47,62 Aromaticidad (%C): 43,68 pH: 7,19							
Agua	32,11								
Bio-oil	0,81								
Gas	7,04								
Coque	6,78								
Cierre balance	99,00								
Análisis inmediato carbón (% masa)									
Humedad	0,14	Volátiles	53,43	C Fijo	38,27	Cenizas	8,17		
Análisis elemental carbón (% masa en base libre de cenizas)									
C	66,63	H	4,65	N	2,30	O	26,42		
Composición media del gas (% vol. base seca y libre de N ₂)									
CO ₂	30,18	CO	28,75	H ₂	26,67	CH ₄	12,21	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂	1,52
C ₂ H ₆	0,67	PCI (kJ m ⁻³ NTP)		12202					

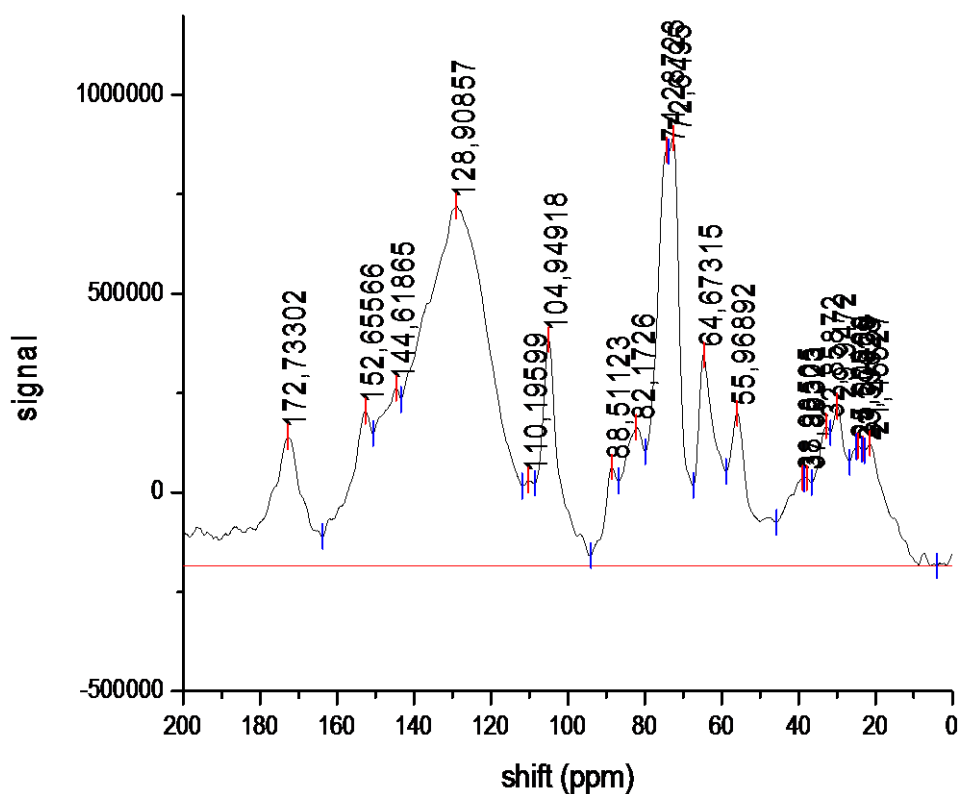


Figura A2.2: Espectro NMR ¹³C

Tabla A2.3: Resultados experimento ALP3

Código experimento	ALP 3			Fecha de realización	26/06/2012				
Presión abs.	0,6013 MPa		Masa inicial de biomasa: 75,01 g						
Temp. final	500 °C								
Distribución de productos (% másico sobre sólido inicial)									
Carbón	55,33	Carbón vegetal: y_{char} : 63,95 y_{FC} : 29,45 Retención CF (%): 58,37 Aromaticidad (%C): 29,59 pH: 7,92							
Agua	13,78								
Bio-oil	0,35								
Gas	25,97								
Coque	0,10								
Cierre balance	95,54								
Análisis inmediato carbón (% masa)									
Humedad	0,83	Volátiles	42,62	C Fijo	44,95	Cenizas	11,59		
Análisis elemental carbón (% masa en base libre de cenizas)									
C	65,80	H	4,80	N	3,04	O	26,37		
Composición media del gas (% vol. base seca y libre de N ₂)									
CO ₂	27,10	CO	23,73	H ₂	22,85	CH ₄	24,31	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂	1,35
C ₂ H ₆	0,65	PCI (kJ m ⁻³ NTP)		15380					

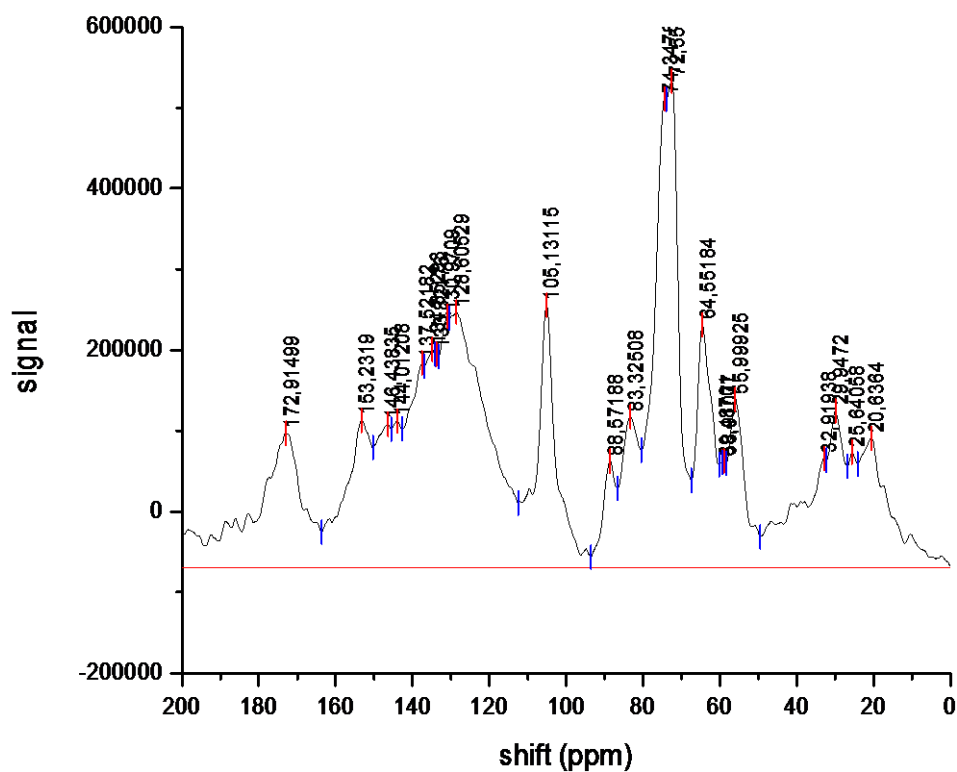


Figura A2.3: Espectro NMR ¹³C

Tabla A2.4: Resultados experimento ALP4

Código experimento	ALP 4			Fecha de realización	29/06/2012				
Presión abs.	0,6013 MPa		Masa inicial de biomasa: 75,04 g						
Temp. final	500 °C								
Distribución de productos (% másico sobre sólido inicial)									
Carbón	58,10	Carbón vegetal: y_{char} : 69,88 y_{FC} : 27,71 Retención CF (%): 54,92 Aromaticidad (%C): 32,46 pH: 7,83							
Agua	18,29								
Bio-oil	0,36								
Gas	18,22								
Coque	1,28								
Cierre balance	96,26								
Análisis inmediato carbón (% masa)									
Humedad	0,00	Volátiles	53,75	C Fijo	38,75	Cenizas	7,50		
Análisis elemental carbón (% masa en base libre de cenizas)									
C	64,34	H	5,17	N	3,05	O	27,44		
Composición media del gas (% vol. base seca y libre de N ₂)									
CO ₂	27,52	CO	23,63	H ₂	22,93	CH ₄	23,83	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂	1,38
C ₂ H ₆	0,69	PCI (kJ m ⁻³ NTP)		15251					

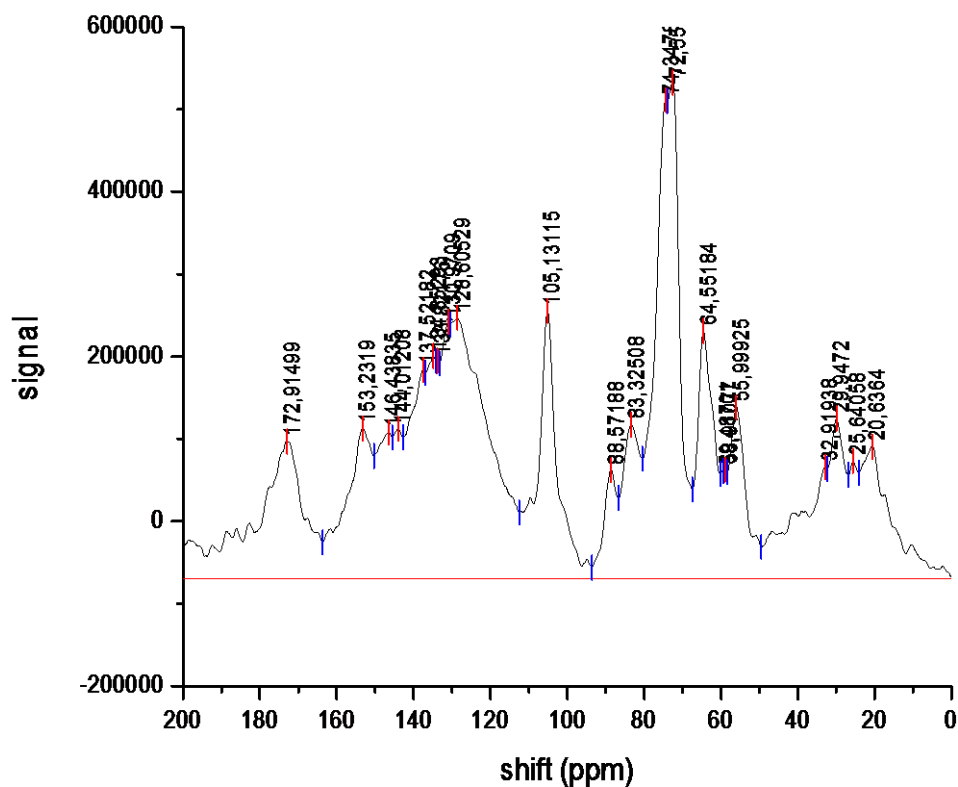


Figura A2.4: Espectro NMR ¹³C

Tabla A2.5: Resultados experimento ALP5

Código experimento	ALP 5			Fecha de realización	06/07/2012				
Presión abs.	0,6013 MPa		Masa inicial de biomasa: 75,03 g						
Temp. final	500 °C								
Distribución de productos (% másico sobre sólido inicial)									
Carbón	56,51	Carbón vegetal: y_{char} : 67,96 y_{FC} : 29,01 Retención CF (%): 57,50 Aromaticidad (%C): 30,81 pH: 7,84							
Agua	16,42								
Bio-oil	1,04								
Gas	22,38								
Coque	0,05								
Cierre balance	96,40								
Análisis inmediato carbón (% masa)									
Humedad	1,27	Volátiles	47,94	C Fijo	41,72	Cenizas	9,70		
Análisis elemental carbón (% masa en base libre de cenizas)									
C	63,37	H	5,01	N	3,13	O	28,48		
Composición media del gas (% vol. base seca y libre de N ₂)									
CO ₂	27,54	CO	23,75	H ₂	22,79	CH ₄	23,85	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂	1,39
C ₂ H ₆	0,69	PCI (kJ m ⁻³ NTP)		15254					

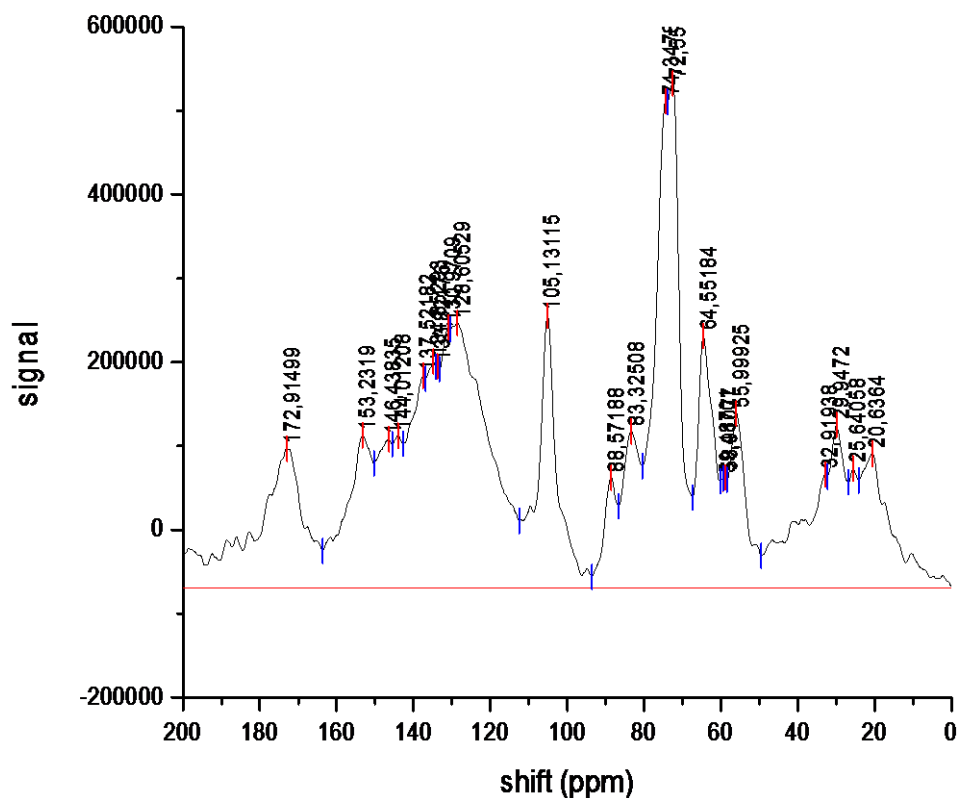


Figura A2.5: Espectro NMR ¹³C

Tabla A2.6: Resultados experimento ALP6

Código experimento	ALP 6			Fecha de realización	11/07/2012				
Presión abs.	1,013 MPa		Masa inicial de biomasa: 75,03 g						
Temp. final	400 °C								
Distribución de productos (% másico sobre sólido inicial)									
Carbón	50,11	Carbón vegetal: y_{char} : 60,27 y_{FC} : 25,06 Retención CF (%): 48,49 Aromaticidad (%C): 30,43 pH: 7,55							
Agua	13,85								
Bio-oil	0,95								
Gas	33,99								
Coque	0,00								
Cierre balance	98,90								
Análisis inmediato carbón (% masa)									
Humedad	0,00	Volátiles	53,48	C Fijo	40,63	Cenizas	5,89		
Análisis elemental carbón (% masa en base libre de cenizas)									
C	61,53	H	4,15	N	2,90	O	31,41		
Composición media del gas (% vol. base seca y libre de N ₂)									
CO ₂	27,93	CO	24,36	H ₂	21,63	CH ₄	24,43	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂	1,52
C ₂ H ₆	0,13	PCI (kJ m ⁻³ NTP)		15136					

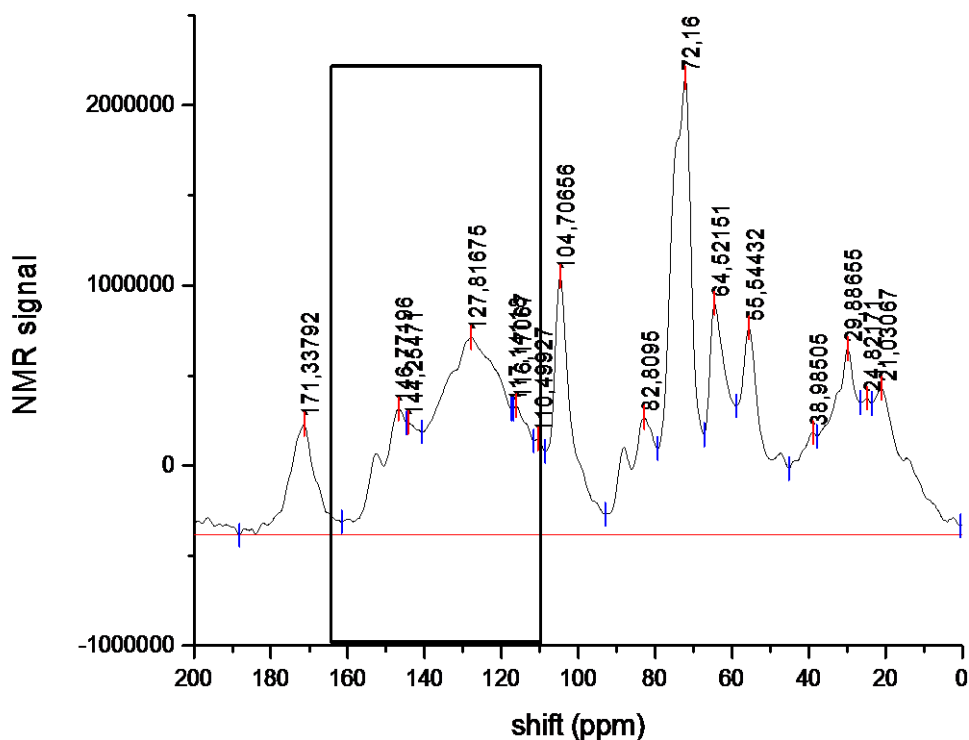


Figura A2.6: Espectro NMR ¹³C

Tabla A2.7: Resultados experimento ALP7

Código experimento	ALP 7			Fecha de realización	17/07/2012				
Presión abs.	1,013 MPa		Masa inicial de biomasa: 75,03 g						
Temp. final	600 °C								
Distribución de productos (% másico sobre sólido inicial)									
Carbón	38,52	Carbón vegetal: y_{char} : 46,32 y_{FC} : 31,80 Retención CF (%): 61,53 Aromaticidad (%C): 55,08 pH: 8,78							
Agua	16,73								
Bio-oil	1,40								
Gas	40,56								
Coque	0,00								
Cierre balance	97,20								
Análisis inmediato carbón (% masa)									
Humedad	0,00	Volátiles	26,53	C Fijo	67,08	Cenizas	6,39		
Análisis elemental carbón (% masa en base libre de cenizas)									
C	61,53	H	4,15	N	2,90	O	31,41		
Composición media del gas (% vol. base seca y libre de N ₂)									
CO ₂	28,60	CO	23,18	H ₂	23,13	CH ₄	24,50	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂	0,45
C ₂ H ₆	0,12	PCI (kJ m ⁻³ NTP)		15136					

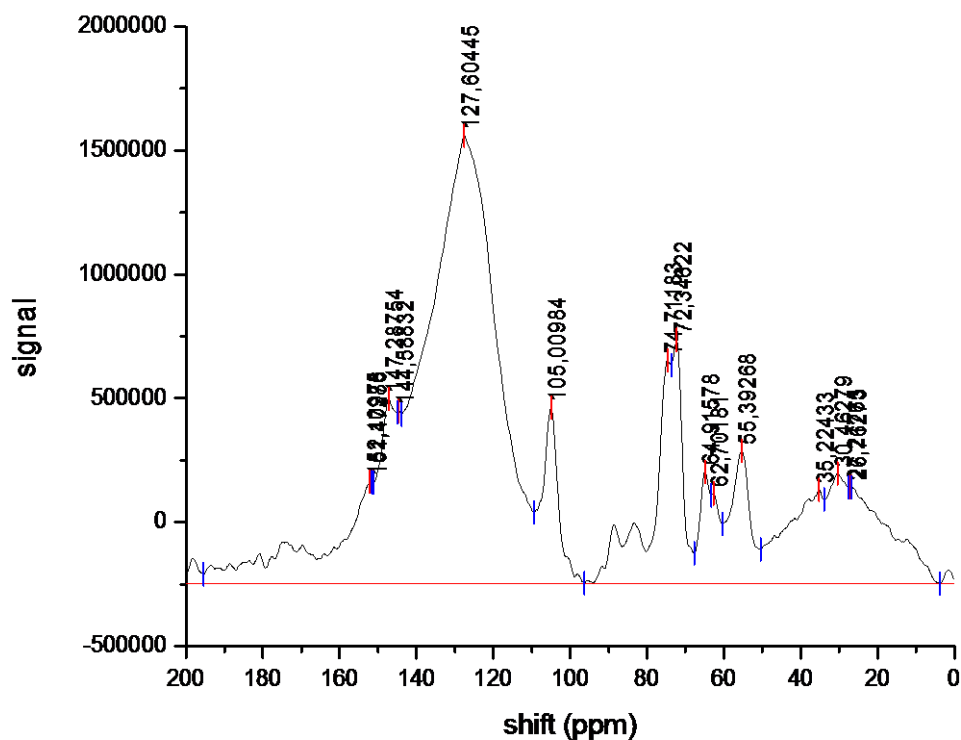


Figura A2.7: Espectro NMR ¹³C

Tabla A2.8: Resultados experimento ALP8

Código experimento	ALP 8			Fecha de realización	05/02/2013				
Presión abs.	0,1013 MPa		Masa inicial de biomasa: 75,02 g						
Temp. final	500 °C								
Distribución de productos (% másico sobre sólido inicial)									
Carbón	42,39	Carbón vegetal: y_{char} : 60,19 y_{FC} : 24,35 Retención CF (%): 48,92 Aromaticidad (%C): 37,74 pH: 7,47							
Agua	11,88								
Bio-oil	2,17								
Gas	18,58								
Coque	0,00								
Cierre balance	100,00								
Análisis inmediato carbón (% masa)									
Humedad	4,18	Volátiles	56,13	C Fijo	37,88	Cenizas	1,81		
Análisis elemental carbón (% masa en base libre de cenizas)									
C	59,84	H	4,81	N	2,10	O	33,15		
Composición media del gas (% vol. base seca y libre de N ₂)									
CO ₂	31,3	CO	30	H ₂	19,5	CH ₄	15,5	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂ + C ₂ H ₆	3,6

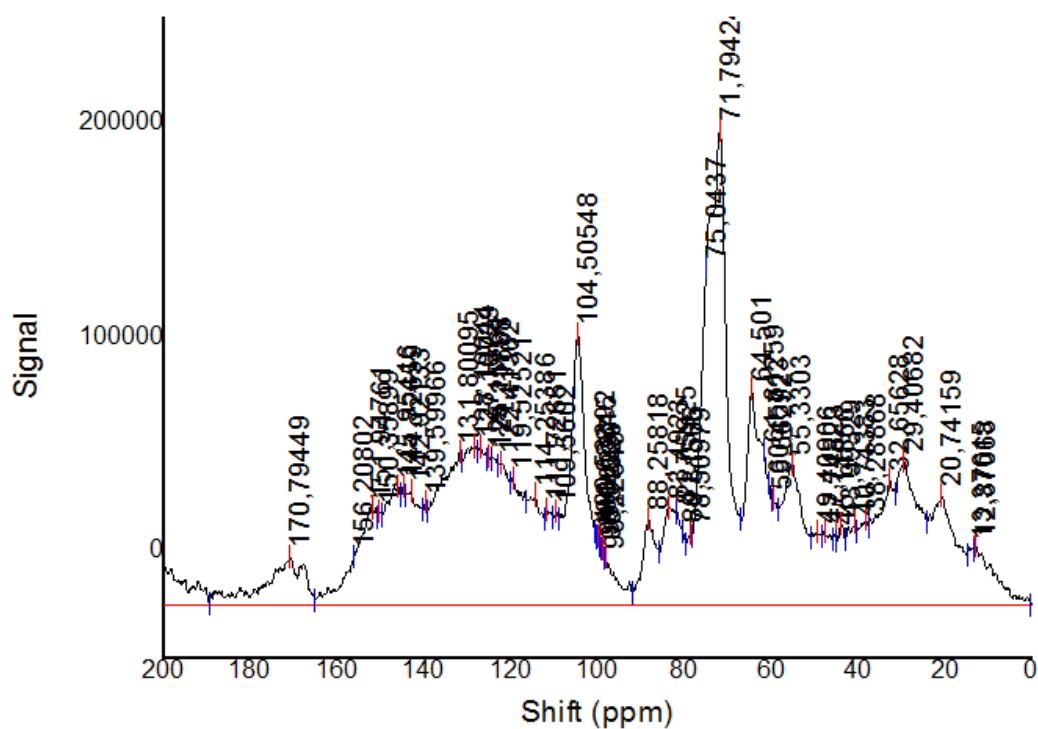


Figura A2.8: Espectro NMR ¹³C

Código experimento	ALP 9			Fecha de realización	14/02/2013				
Presión abs.	1,013 MPa		Masa inicial de biomasa: 75,00 g						
Temp. final	500 °C								
Distribución de productos (% másico sobre sólido inicial)									
Carbón	39,56	Carbón vegetal: y_{char} : 57,15 y_{FC} : 28,84 Retención CF (%): 57,93 Aromaticidad (%C): 37,26 pH: 8,09							
Agua	9,88								
Bio-oil	0,52								
Gas	25,04								
Coque	0,00								
Cierre balance	100								
Análisis inmediato carbón (% masa)									
Humedad	2,53	Volátiles	46,42	C Fijo	48,06	Cenizas	2,99		
Análisis elemental carbón (% masa en base libre de cenizas)									
C	64,09	H	4,67	N	2,71	O	28,44		
Composición media del gas (% vol. base seca y libre de N ₂)									
CO ₂	31,0	CO	21,8	H ₂	21,1	CH ₄	22,3	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂ + C ₂ H ₆	3,83



Tabla A2.10: Resultados experimento ALP10

Código experimento	ALP 10			Fecha de realización	14/03/2013				
Presión abs.	0,6013 MPa		Masa inicial de biomasa: 75,00 g						
Temp. final	600 °C								
Distribución de productos (% másico sobre sólido inicial)									
Carbón	36,10	Carbón vegetal: y_{char} : 52,4 y_{FC} : 28,6 Retención CF (%): 57,45 Aromaticidad (%C): 47,65 pH: 8,14							
Agua	8,11								
Bio-oil	0,39								
Gas	30,40								
Coque	0,00								
Cierre balance	100								
Análisis inmediato carbón (% masa)									
Humedad	2,07	Volátiles	44,11	C Fijo	52,23	Cenizas	1,59		
Análisis elemental carbón (% masa en base libre de cenizas)									
C	69,89	H	4,28	N	1,65	O	24,12		
Composición media del gas (% vol. base seca y libre de N ₂)									
CO ₂	27,4	CO	24,2	H ₂	24,6	CH ₄	22,5	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂ + C ₂ H ₆	1,35

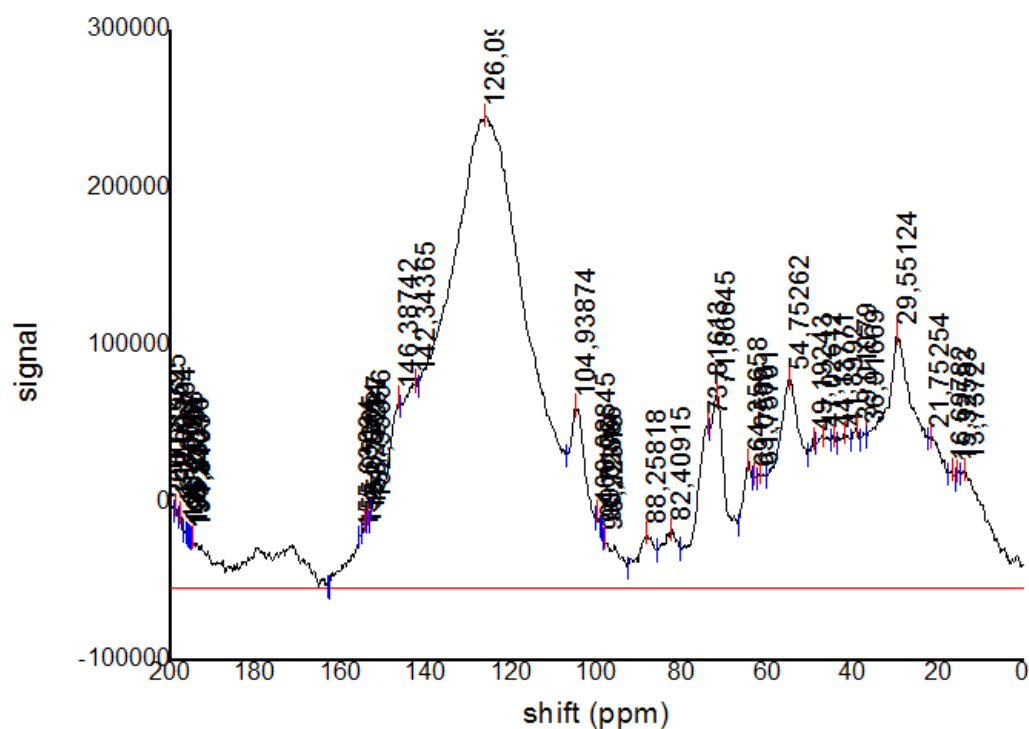


Figura A2.10: Espectro NMR ¹³C

Tabla A2.11: Resultados experimento ALP11

Código experimento	ALP 11			Fecha de realización	21/03/2013				
Presión abs.	0,6013 MPa		Masa inicial de biomasa: 75,03 g						
Temp. final	400 °C								
Distribución de productos (% másico sobre sólido inicial)									
Carbón	48,69	Carbón vegetal: y_{char} : 69,48 y_{FC} : 24,35 Retención CF (%): 48,91 Aromaticidad (%C): 29,94 pH: 7,64							
Agua	8,04								
Bio-oil	0,46								
Gas	17,83								
Coque	0,00								
Cierre balance	100								
Análisis inmediato carbón (% masa)									
Humedad	3,69	Volátiles	60,95	C Fijo	32,98	Cenizas	2,38		
Análisis elemental carbón (% masa en base libre de cenizas)									
C	60,72	H	5,01	N	2,73	O	31,41		
Composición media del gas (% vol. base seca y libre de N ₂)									
CO ₂	29,8	CO	22,4	H ₂	27,1	CH ₄	20,2	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂ + C ₂ H ₆	0,4

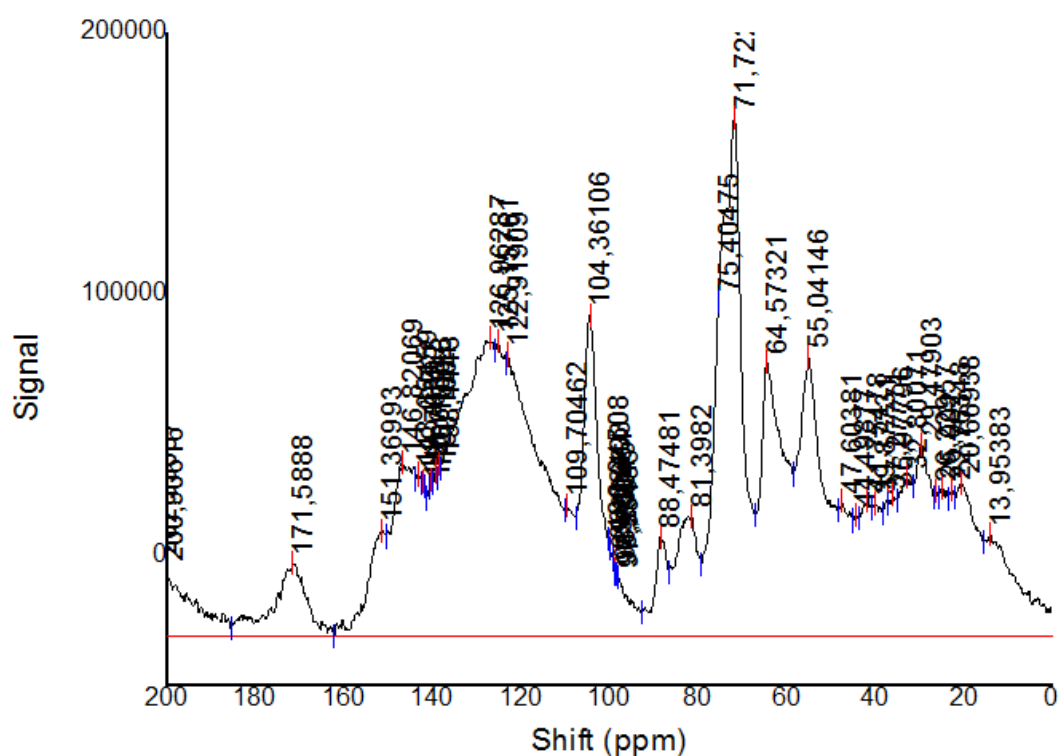


Figura A2.11: Espectro NMR ¹³C

Tabla A2.12: Resultados experimento ALP12

Código experimento	ALP 12			Fecha de realización	08/04/2013				
Presión abs.	0,6013 MPa		Masa inicial de biomasa: 75,05 g						
Temp. final	500 °C								
Distribución de productos (% másico sobre sólido inicial)									
Carbón	38,90	Carbón vegetal: y_{char} : 55,05 y_{FC} : 29,92 Retención CF (%): 60,1 Aromaticidad (%C): 34,9 pH: 8,01							
Agua	6,38								
Bio-oil	1,32								
Gas	28,45								
Coque	0,00								
Cierre balance	100								
Análisis inmediato carbón (% masa)									
Humedad	4,45	Volátiles	43,53	C Fijo	50,74	Cenizas	1,28		
Análisis elemental carbón (% masa en base libre de cenizas)									
C	65,07	H	4,64	N	1,17	O	29,07		
Composición media del gas (% vol. base seca y libre de N ₂)									
CO ₂	27,4	CO	25,8	H ₂	21,7	CH ₄	23,6	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₂ + C ₂ H ₆	1,47

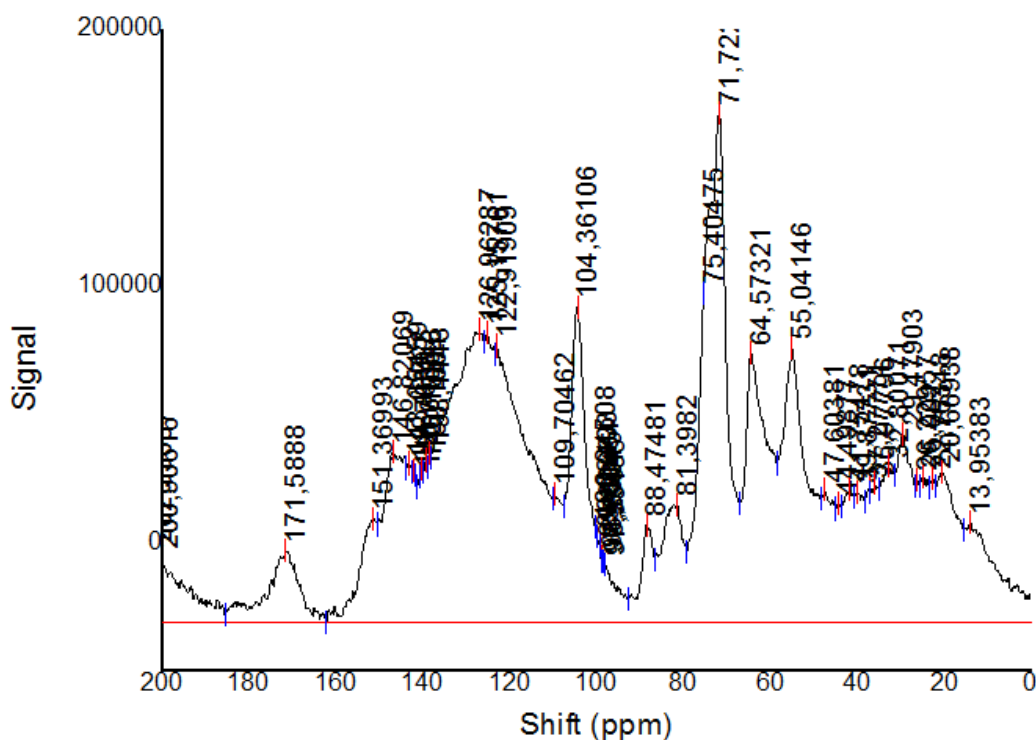


Figura A2.12: Espectro NMR ¹³C

ANEXO 3: ANÁLISIS DE RESULTADOS

Variable respuesta: y_{char}

Tabla A3.1. Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	45,580	45,580	45,580	2,31	0,172
Regression	3	671,341	671,341	223,780	11,34	0,004
Linear	2	667,220	667,220	333,610	16,90	0,002
P	1	266,400	266,400	266,400	13,49	0,008
T	1	400,820	400,820	400,820	20,30	0,003
Interaction	1	4,121	4,121	4,121	0,21	0,662
P*T	1	4,121	4,121	4,121	0,21	0,662
Residual Error	7	138,188	138,188	19,741		
Lack of Fit	5	103,723	103,723	20,745	1,20	0,512
Pure Error	2	34,465	34,465	17,233		
Total	11	855,109				

Tabla A3.2. Resultados del análisis estadístico para la variable y_{char} .

	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	60,831	1,301	46,764	0,000
Block	1,977	1,301	1,519	0,172
P	-6,663	1,814	-3,674	0,008
T	-8,173	1,814	-4,506	0,003
P*T	1,015	2,222	0,457	0,662

R-Sq= 83,84%

R-Sq(adj)= 74,61%

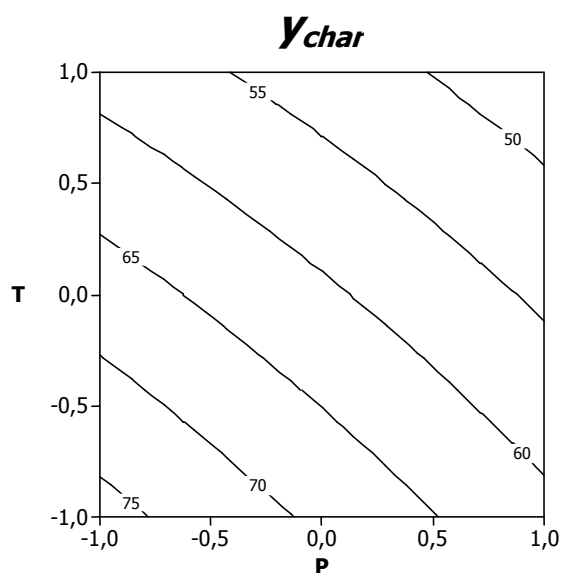


Figura A3.1. Gráfico de contorno para la variable y_{char} (modelo lineal con interacción).

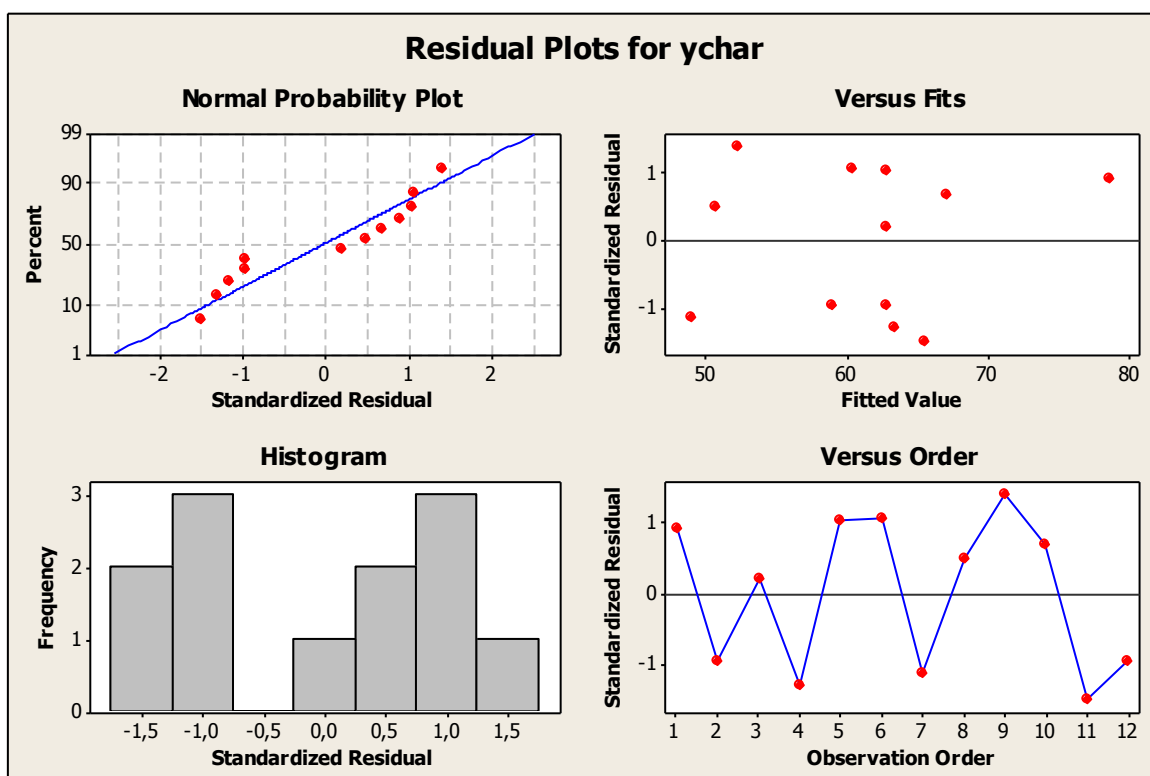


Figura A3.2. Análisis de los residuos

Variable respuesta: y_{FC}

a) Modelo lineal + Interacción

Tabla A3.3. Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	0,1688	0,1688	0,1688	0,07	0,796
Regression	3	62,5748	62,5748	20,8583	8,90	0,009
Linear	2	55,1491	55,1491	27,5746	11,77	0,006
P	1	30,0161	30,0161	30,0161	12,81	0,009
T	1	25,1331	25,1331	25,1331	10,73	0,014
Interaction	1	7,4256	7,4256	7,4256	3,17	0,118
P*T	1	7,4256	7,4256	7,4256	3,17	0,118
Residual Error	7	16,3982	16,3982	2,3426		
Lack of Fit	5	14,7899	14,7899	2,9580	3,68	0,227
Pure Error	2	1,6083	1,6083	0,8041		
Total	11	79,1418				

Tabla A3.4. Resultados del análisis estadístico para la variable y_{char} .

	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	27,0917	0,4481	60,459	0,000
Block	-0,1203	0,4481	-0,268	0,796
P	2,2367	0,6248	3,580	0,009
T	2,0467	0,6248	3,275	0,014
P*T	1,3625	0,7653	1,780	0,118

R-Sq= 79,28%

R-Sq(adj)= 67,44%

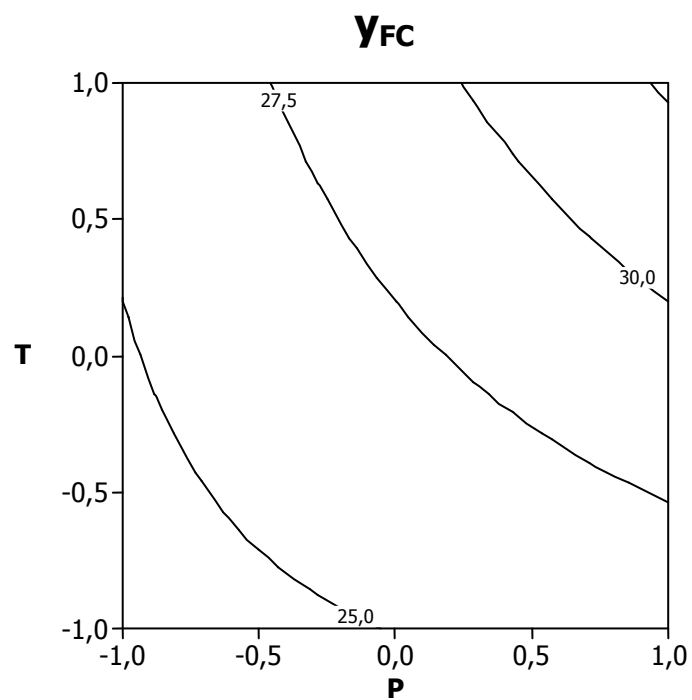


Figura A3.3. Gráfico de contorno para la variable y_{FC} (modelo lineal con interacción).

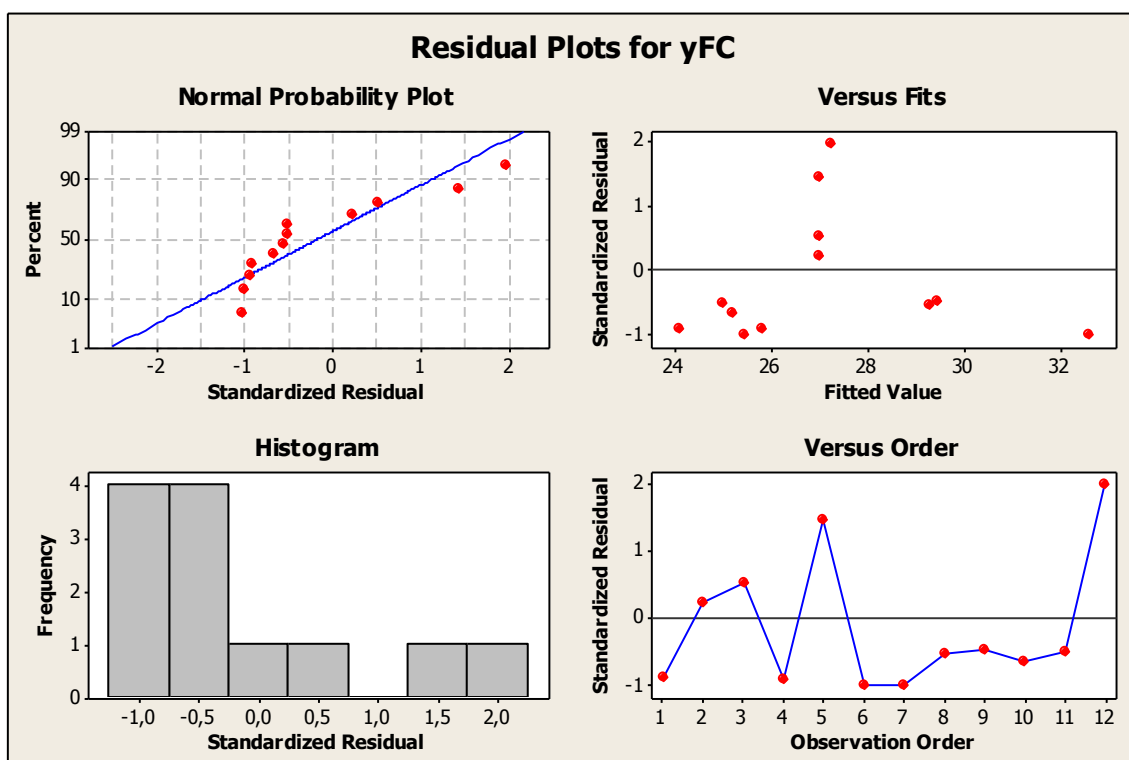


Figura A3.4. Análisis de los residuos

b) Modelo cuadrático

Tabla A3.5. Tabla ANOVA para el modelo cuadrático

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	0,1688	0,0696	0,0696	0,06	0,820
Regression	5	72,9324	72,9324	14,5865	12,07	0,008
Linear	2	55,1491	55,1491	27,5746	22,82	0,003
P	1	30,0161	30,0161	30,0161	24,85	0,004
T	1	25,1331	25,1331	25,1331	20,80	0,006
Square	2	10,3577	10,3577	5,1788	4,29	0,082
P*P	1	6,4326	3,1922	3,1922	2,64	0,165
T*T	1	3,9251	3,9251	3,9251	3,25	0,131
Interaction	1	7,4256	7,4256	7,4256	6,15	0,056
P*T	1	7,4256	7,4256	7,4256	6,15	0,056
Residual Error	5	6,0405	6,0405	1,2081		
Lack of Fit	3	4,4323	4,4323	1,4774	184	0,371
Pure Error	2	1,6083	1,6083	0,8041		
Total	11	79,1418				

Tabla A3.6. Resultados del análisis estadístico para la variable y_{FC} .

	Coeficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	28,2207	0,5024	56,168	0,000
Block	0,0790	0,3289	0,240	0,820
P	2,2367	0,4487	4,985	0,004
T	2,0467	0,4487	4,561	0,006
P*P	-1,1022	0,6781	-1,626	0,165
T*T	-1,2222	0,6781	-1,802	0,131
P*T	1,3625	0,5496	2,479	0,056

R-Sq= 92,37%

R-Sq(adj)= 83,21%

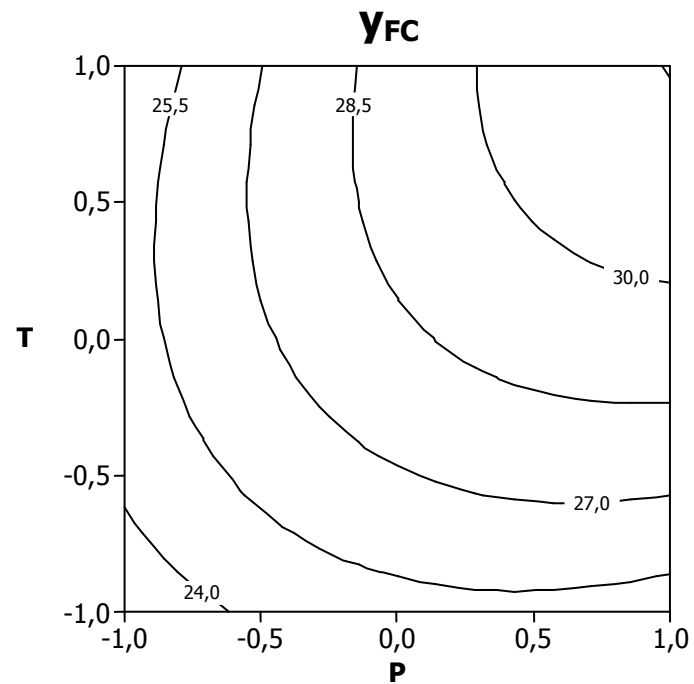


Figura A3.5. Gráfico de contorno para la variable y_{FC} (modelo cuadrático).

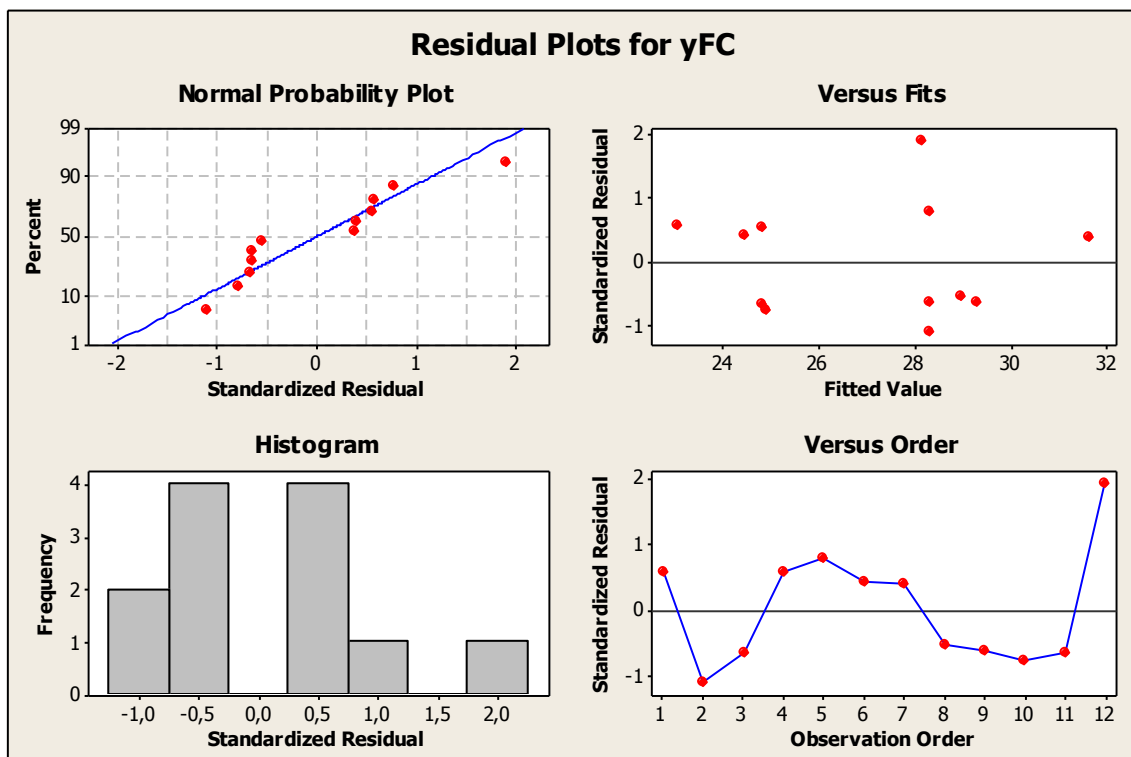


Figura A3.6. Análisis de los residuos

Variable respuesta: %C aromático

a) Modelo lineal + Interacción

Tabla A3.7. Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	2,773	2,773	2,773	0,26	0,629
Regression	3	736,149	736,149	245,383	22,59	0,001
Linear	2	733,208	733,208	366,604	33,75	0,000
P	1	59,472	59,472	59,472	5,47	0,052
T	1	673,736	673,736	673,736	62,02	0,000
Interaction	1	2,941	2,941	2,941	0,27	0,619
P*T	1	2,941	2,941	2,941	0,27	0,619
Residual Error	7	76,039	76,039	10,863		
Lack of Fit	5	71,680	71,680	14,336	6,58	0,137
Pure Error	2	4,359	4,359	2,179		
Total	11	814,962				

Tabla A3.8. Resultados del análisis estadístico para la variable *Carom.*

	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	37,0104	0,9649	38,356	0,000
Block	-0,4876	0,9649	-0,505	0,629
P	3,1483	1,3455	2,340	0,052
T	10,5967	1,3455	7,875	0,000
P*T	0,8575	1,6479	0,520	0,619

R-Sq= 90,67%

R-Sq(adj)= 85,34%

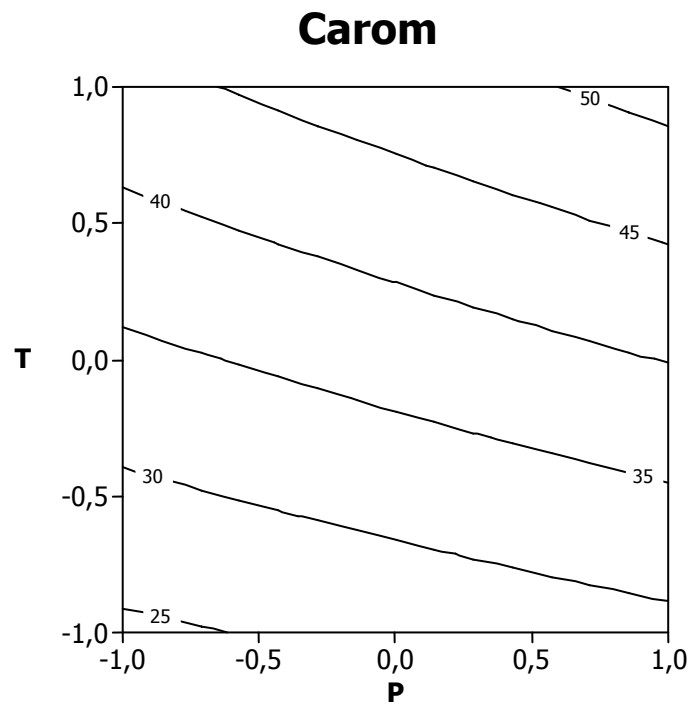


Figura A3.7. Gráfico de contorno para la variable C_{arom} (modelo lineal con interacción).

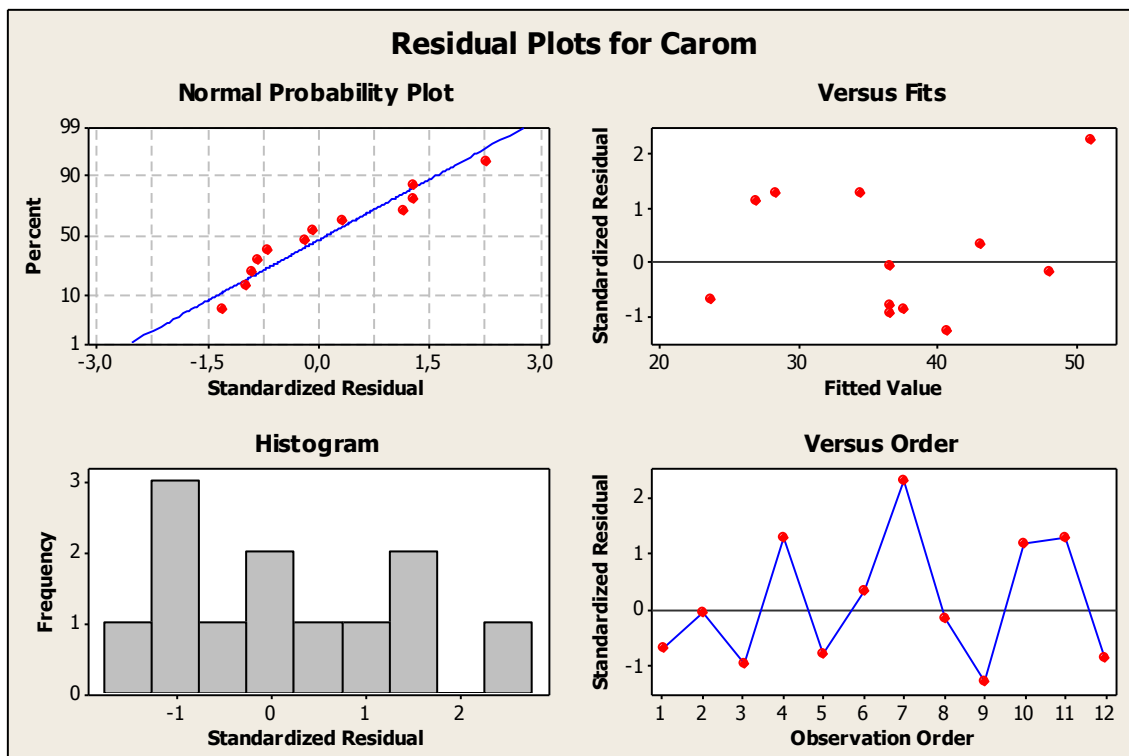


Figura A3.8. Análisis de los residuos

b) Modelo cuadrático

Tabla A3.9. Tabla ANOVA para el modelo cuadrático con interacción

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	2,773	7,051	7,051	0,71	0,438
Regression	5	762,392	762,392	152,478	15,31	0,005
Linear	2	733,208	733,208	366,604	36,81	0,001
P	1	59,472	59,472	59,472	5,97	0,058
T	1	673,736	673,736	673,736	67,65	0,000
Square	2	26,243	26,243	13,121	1,32	0,347
P*P	1	10,617	3,437	3,437	0,35	0,582
T*T	1	15,626	15,626	15,626	1,57	0,266
Interaction	1	2,941	2,941	2,941	0,30	0,610
P*T	1	2,941	2,941	2,941	0,30	0,610
Residual Error	5	49,796	49,796	9,959		
Lack of Fit	3	45,437	45,437	15,146	6,95	0,128
Pure Error	2	4,359	4,359	2,179		
Total	11	814,962				

Tabla A3.10. Resultados del análisis estadístico para la variable % Carom.

	Coeficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	35,2704	1,4426	24,450	0,000
Block	-0,7946	0,9444	-0,841	0,438
P	3,1483	1,2884	2,444	0,058
T	10,5967	1,2884	8,225	0,000
P*P	1,1437	1,9469	0,587	0,582
T*T	2,4387	1,9469	1,253	0,266
P*T	0,8575	1,5779	0,543	0,610

R-Sq= 93,89%

R-Sq(adj)= 86,56%

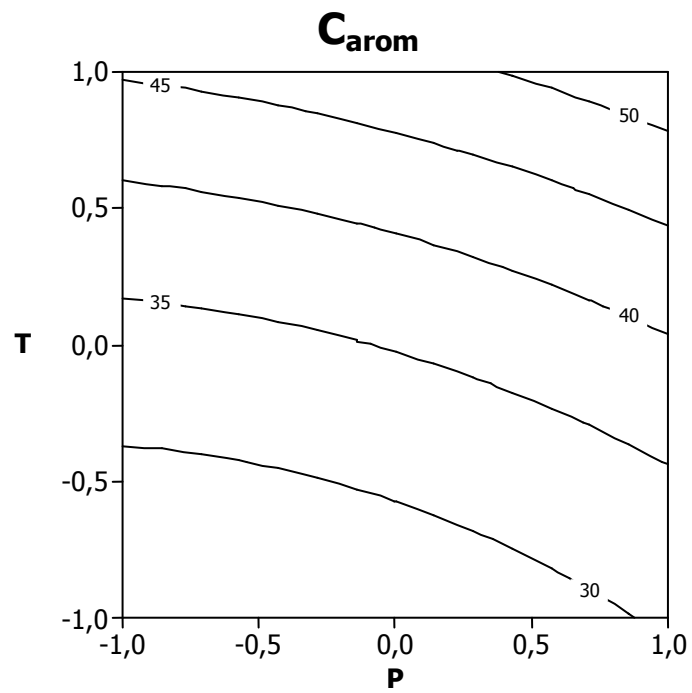


Figura A3.9. Gráfico de contorno para la variable C_{aron} (modelo cuadrático).

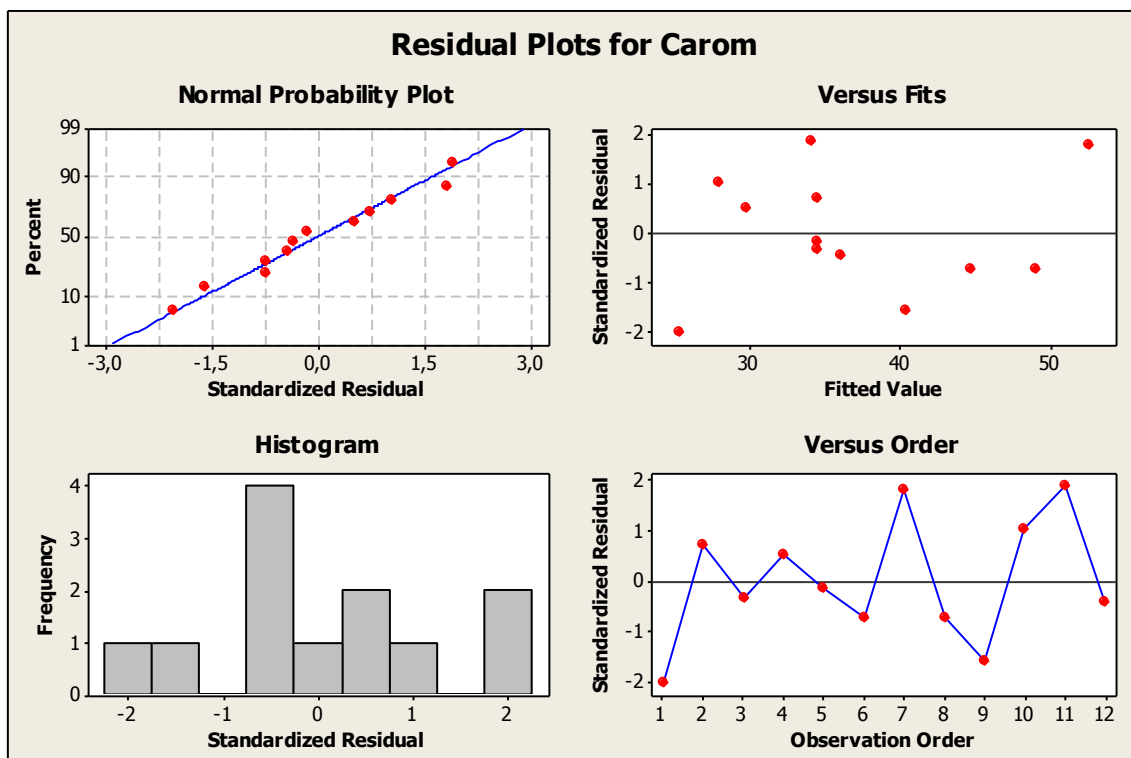


Figura A3.10. Análisis de los residuos

Variable respuesta: FCret

a) Modelo lineal + Interacción

Tabla A3.11. Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	9,835	9,835	9,835	0,73	0,420
Regression	3	239,493	239,493	79,831	5,95	0,024
Linear	2	211,667	211,667	105,834	7,89	0,016
P	1	115,106	115,106	115,106	8,58	0,022
T	1	96,561	96,561	96,561	7,20	0,031
Interaction	1	27,826	27,826	27,826	2,08	0,193
P*T	1	27,826	27,826	27,826	2,08	0,193
Residual Error	7	93,857	93,857	13,408		
Lack of Fit	5	79,744	79,744	15,949	2,26	0,335
Pure Error	2	14,113	14,113	7,056		
Total	11	343,184				

Tabla A3.12. Resultados del análisis estadístico para la variable *FCret*.

	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	53,7439	1,072	50,132	0,000
Block	-0,9181	1,072	-0,856	0,420
P	4,3800	1,495	2,930	0,022
T	4,0117	1,495	2,684	0,031
P*T	2,6375	1,831	1,441	0,193

R-Sq= 72,65%

R-Sq(adj)= 57,02%

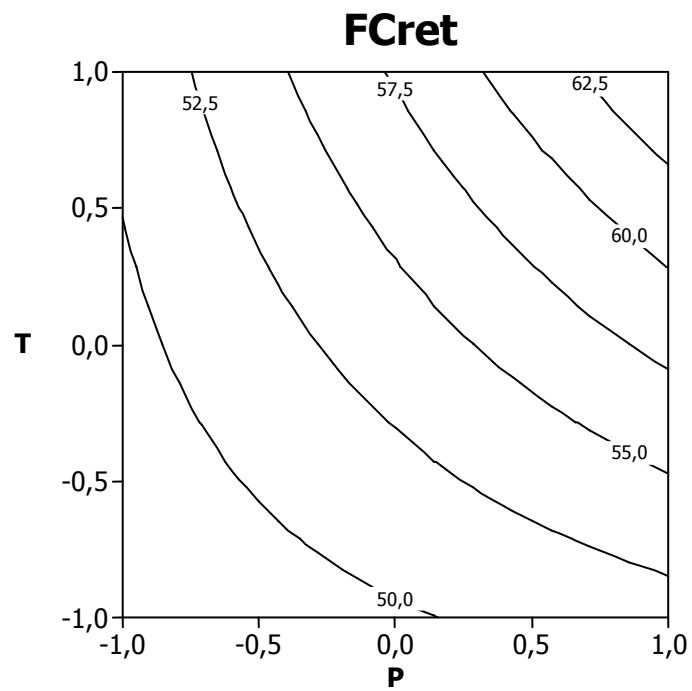


Figura A3.11. Gráfico de contorno para la variable FCret (modelo lineal con interacción).

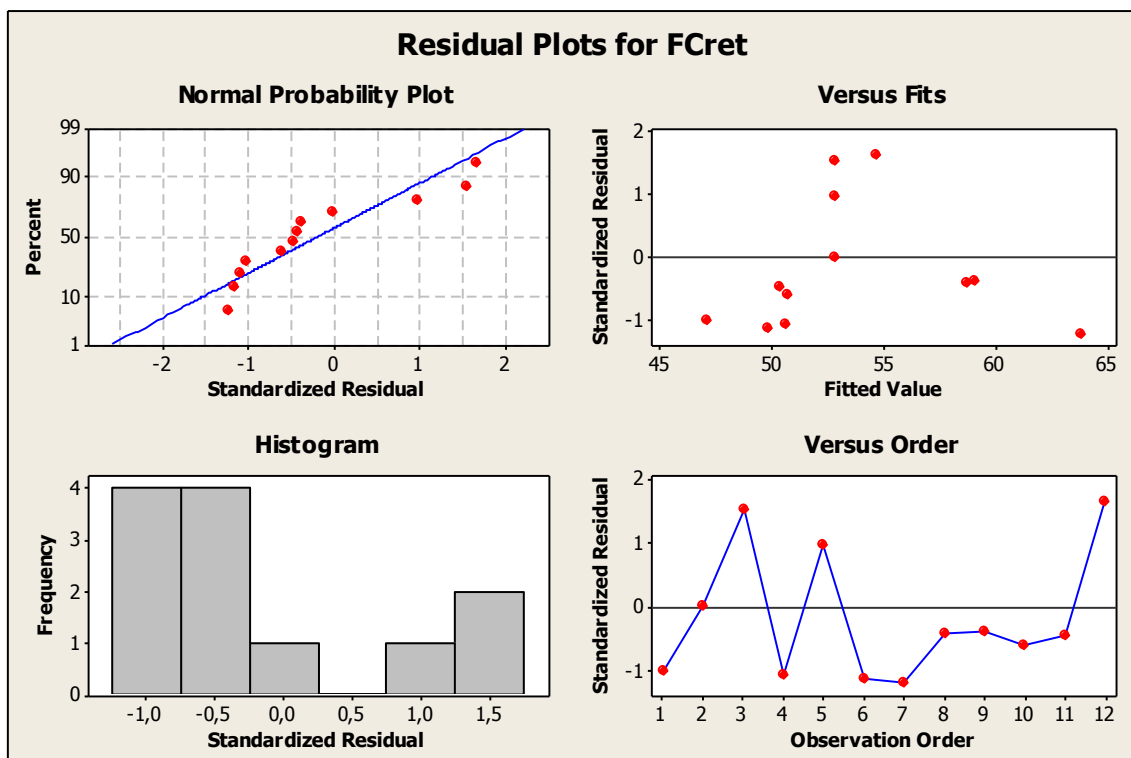


Figura A3.12. Análisis de los residuos

b) Modelo cuadrático

Tabla A3.13. Tabla ANOVA para el modelo cuadrático

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	9,835	1,917	1,917	0,35	0,582
Regression	5	305,689	305,689	61,138	11,05	0,010
Linear	2	211,667	211,667	105,834	19,13	0,005
P	1	115,106	115,106	115,106	20,81	0,006
T	1	96,561	96,561	96,561	17,45	0,009
Square	2	66,197	66,197	33,098	5,98	0,047
P*P	1	41,571	20,841	20,841	3,77	0,110
T*T	1	24,625	24,625	24,625	4,45	0,089
Interaction	1	27,826	27,826	27,826	5,03	0,075
P*T	1	27,826	27,826	27,826	5,03	0,075
Residual Error	5	27,660	27,660	5,532		
Lack of Fit	3	13,548	13,548	4,516	0,64	0,657
Pure Error	2	14,113	14,113	7,056		
Total	11	343,184				

Tabla A3.14. Resultados del análisis estadístico para la variable FC_{ret} .

	Coficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	56,5988	1,0752	52,643	0,000
Block	-0,4143	0,7039	-0,589	0,582
P	4,3800	0,9602	4,561	0,006
T	4,0117	0,9602	4,178	0,009
P*P	-2,8164	1,4510	-1,941	0,110
T*T	-3,0614	1,4510	-2,110	0,089
P*T	2,6375	1,1760	2,243	0,075

R-Sq= 91,94%

R-Sq(adj)= 82,27%

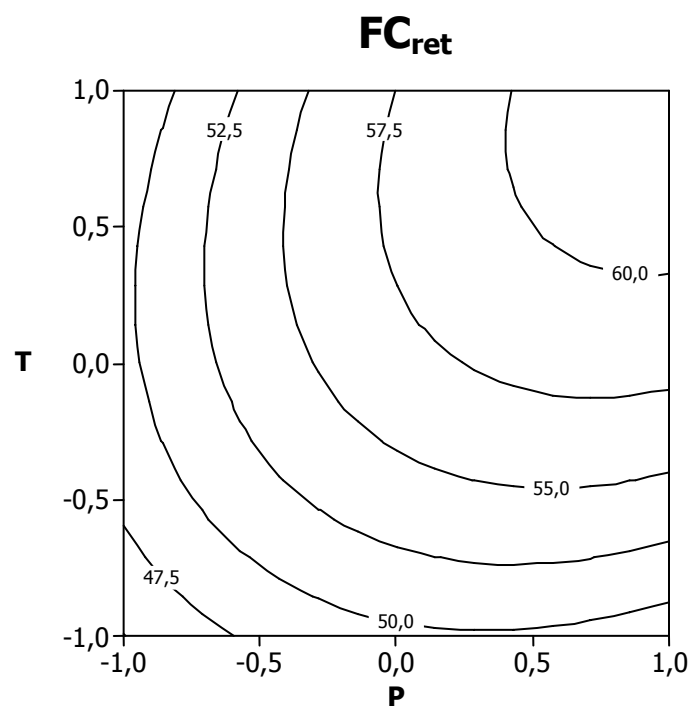


Figura A3.13. Gráfico de contorno para la variable FC_{ret} (modelo cuadrático).

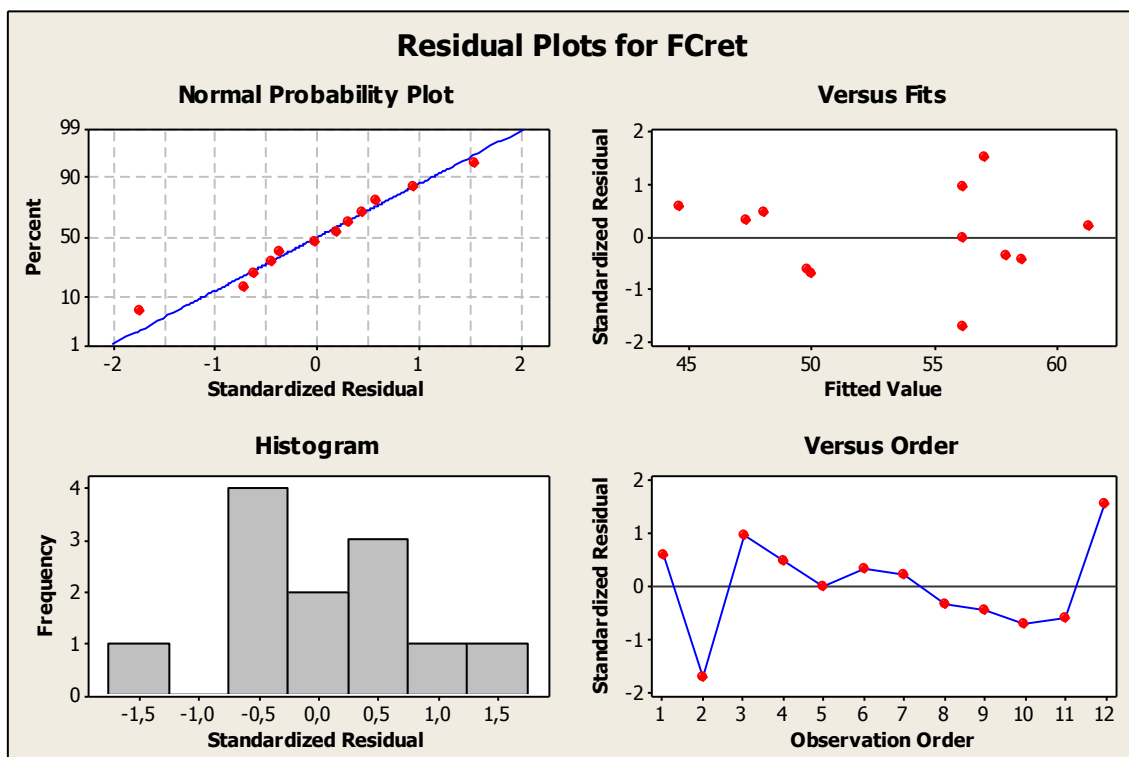


Figura A3.14. Análisis de los residuos

Variable respuesta: H/C

a) Modelo lineal + Interacción

Tabla A3.15. Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	0,005006	0,005006	0,005006	0,57	0,474
Regression	3	0,407983	0,407983	0,135994	15,58	0,002
Linear	2	0,379083	0,379083	0,189542	21,71	0,001
P	1	0,170017	0,170017	0,170017	19,48	0,003
T	1	0,209067	0,209067	0,209067	23,95	0,002
Interaction	1	0,028900	0,028900	0,028900	3,31	0,112
P*T	1	0,028900	0,028900	0,028900	3,31	0,112
Residual Error	7	0,061102	0,061102	0,008729		
Lack of Fit	5	0,060636	0,060636	0,012127	51,97	0,019
Pure Error	2	0,000467	0,000467	0,000233		
Total	11	0,474092				

Tabla A3.16. Resultados del análisis estadístico para la variable *pH*

	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	0,90071	0,02735	32,929	0,000
Block	0,02071	0,02735	0,757	0,474
P	-0,16833	0,03814	-4,413	0,003
T	-0,18667	0,03814	-4,894	0,002
P*T	0,08500	0,04671	1,820	0,112

R-Sq= 87,11%

R-Sq(adj)= 79,75%

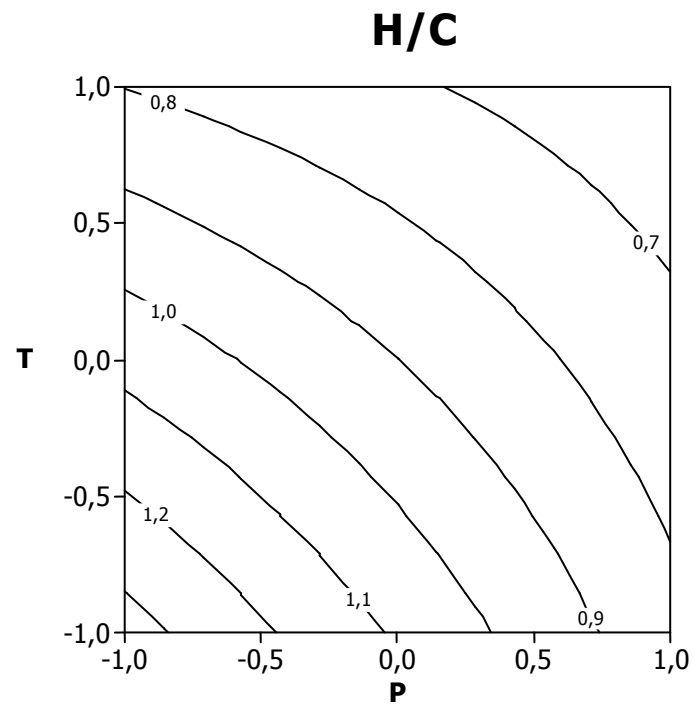


Figura A3.15. Gráfico de contorno para la variable H/C (modelo lineal con interacción).

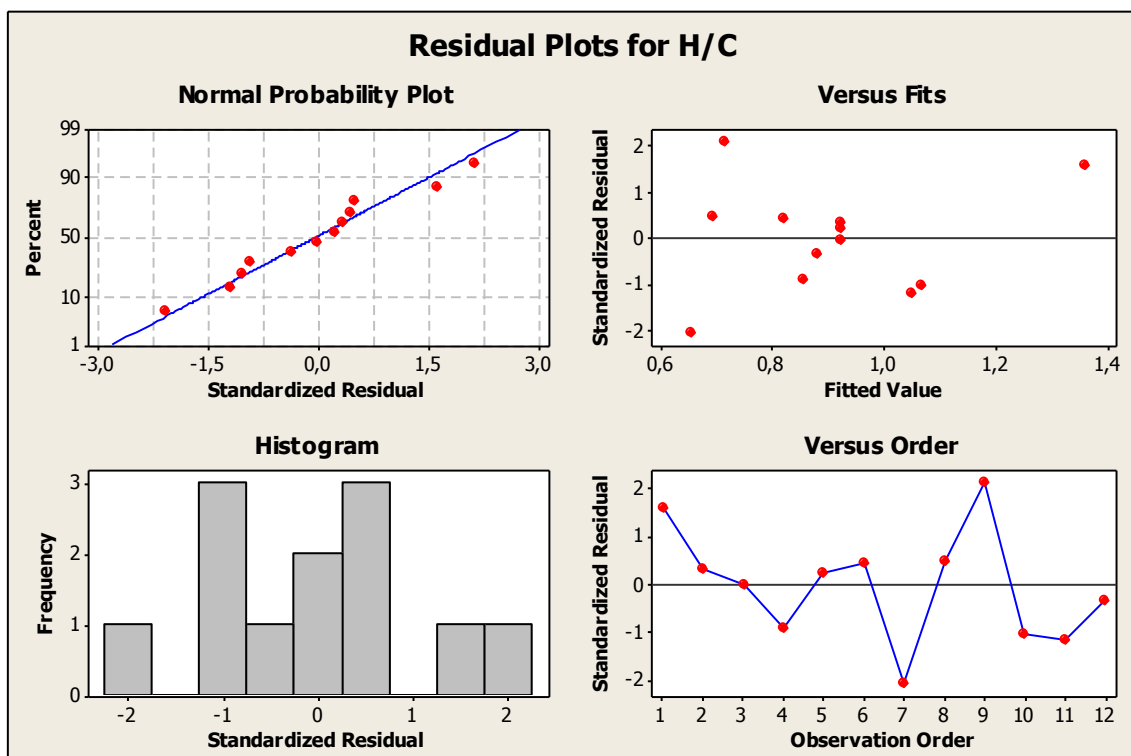


Figura A3.16. Análisis de los residuos

b) Modelo cuadrático

Tabla A3.17. Tabla ANOVA para el modelo cuadrático con interacción (ratio molar H/C)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	0,005006	0,005449	0,005449	0,47	0,522
Regression	5	0,411501	0,411501	0,082300	7,15	0,025
Linear	2	0,379083	0,379083	0,189542	16,46	0,006
P	1	0,170017	0,170017	0,170017	14,76	0,012
T	1	0,209067	0,209067	0,209067	18,15	0,008
Square	2	0,003518	0,003518	0,001759	0,15	0,862
P*P	1	0,000202	0,000997	0,000997	0,09	0,780
T*T	1	0,003315	0,003315	0,003315	0,29	0,615
Interaction	1	0,028900	0,028900	0,028900	2,51	0,174
P*T	1	0,028900	0,028900	0,028900	2,51	0,174
Residual Error	5	0,057585	0,057585	0,011517		
Lack of Fit	3	0,057118	0,057118	0,019039	81,60	0,012
Pure Error	2	0,000467	0,000467	0,000233		
Total	11	0,474092				

Tabla A3.18. Resultados del análisis estadístico para la variable *H/C*

	Coeficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	0,90851	0,04906	18,520	0,000
Block	0,02209	0,03211	0,688	0,522
P	-0,16833	0,04381	-3,842	0,012
T	-0,18667	0,04381	-4,261	0,008
P*P	0,01948	0,06621	0,294	0,780
T*T	-0,03552	0,06621	-0,537	0,615
P*T	0,08500	0,05366	1,584	0,174

R-Sq= 87,85%

R-Sq(adj)= 73,28%

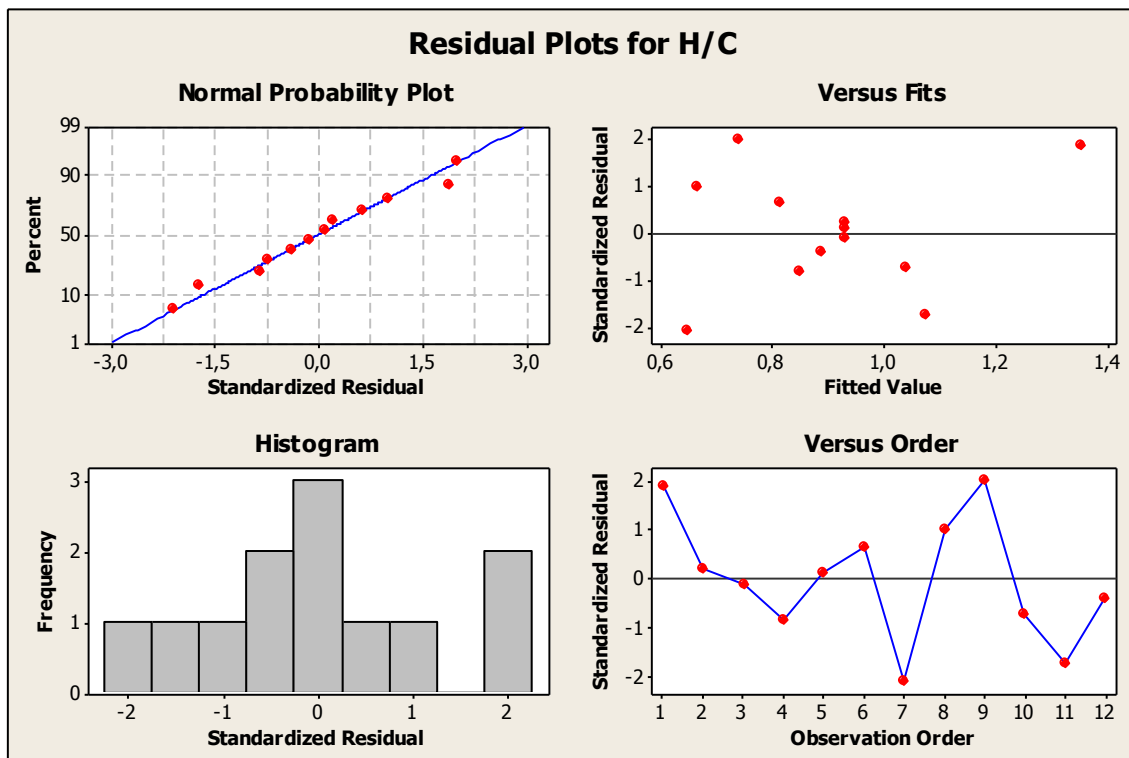


Figura A3.17. Análisis de los residuos

Variable respuesta: O/C

a) Modelo lineal + Interacción

Tabla A3.19. Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	0,001101	0,001101	0,001101	1,09	0,332
Regression	3	0,075483	0,075483	0,025161	24,87	0,000
Linear	2	0,075083	0,075083	0,037542	37,10	0,000
P	1	0,022817	0,022817	0,022817	22,55	0,002
T	1	0,052267	0,052267	0,052267	51,66	0,000
Interaction	1	0,000400	0,000400	0,000400	0,40	0,549
P*T	1	0,000400	0,000400	0,000400	0,40	0,549
Residual Error	7	0,007082	0,007082	0,001012		
Lack of Fit	5	0,006882	0,006882	0,001376	13,76	0,069
Pure Error	2	0,000200	0,000200	0,000100		
Total	11	0,083667				

Tabla A3.20. Resultados del análisis estadístico para la variable O/C

	Coeficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	0,331714	0,009313	35,620	0,000
Block	0,009714	0,009313	1,043	0,332
P	-0,061667	0,012986	-4,749	0,002
T	-0,093333	0,012986	-7,187	0,000
P*T	0,010000	0,015904	0,629	0,549

R-Sq= 91,54%

R-Sq(adj)= 86,70%

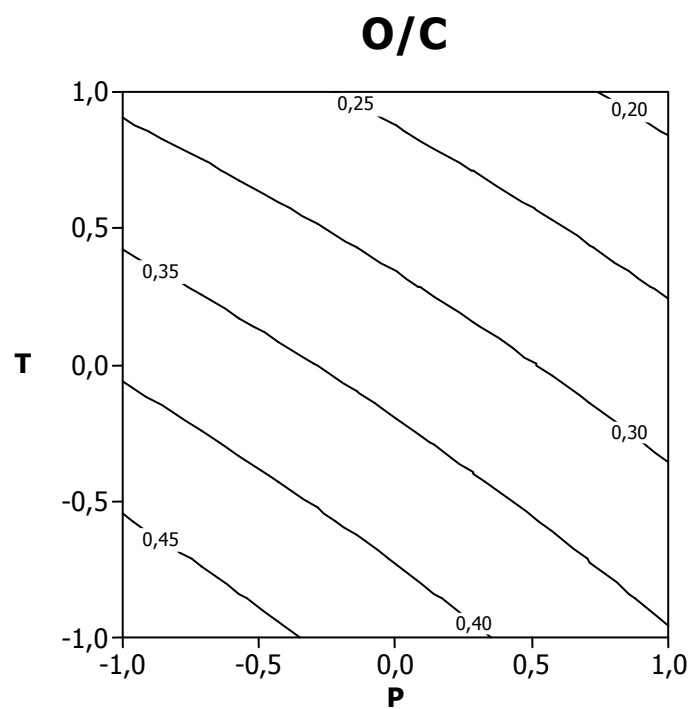


Figura A3.18. Gráfico de contorno para la variable O/C (modelo lineal con interacción).

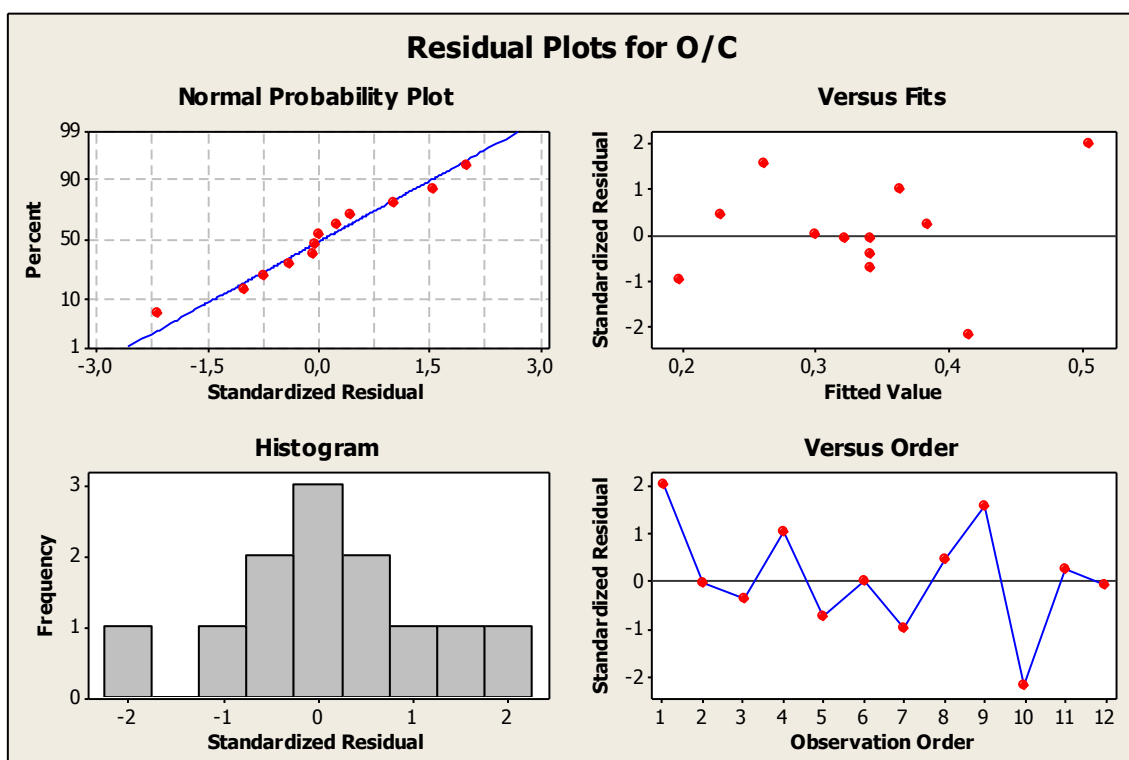


Figura A3.19. Análisis de los residuos

b) Modelo cuadrático

Tabla A3.21. Tabla ANOVA para el modelo cuadrático con interacción (ratio molar O/C)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	0,001101	0,000739	0,000739	0,84	0,402
Regression	5	0,078159	0,078159	0,015632	17,74	0,003
Linear	2	0,075083	0,075083	0,037542	42,59	0,001
P	1	0,022817	0,022817	0,022817	25,89	0,004
T	1	0,052267	0,052267	0,052267	59,30	0,001
Square	2	0,002675	0,002675	0,001338	1,52	0,305
P*P	1	0,002212	0,002643	0,002643	3,00	0,144
T*T	1	0,000464	0,000464	0,000464	0,53	0,501
Interaction	1	0,000400	0,000400	0,000400	0,45	0,530
P*T	1	0,000400	0,000400	0,000400	0,45	0,530
Residual Error	5	0,004407	0,004407	0,000881		
Lack of Fit	3	0,004207	0,004207	0,001402	14,02	0,067
Pure Error	2	0,000200	0,000200	0,000100		
Total	11	0,083667				

Tabla A3.22. Resultados del análisis estadístico para la variable O/C

	Coeficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	0,322761	0,013571	23,783	0,000
Block	0,008134	0,008884	0,916	0,402
P	-0,061667	0,012120	-5,088	0,004
T	-0,093333	0,012120	-7,701	0,001
P*P	0,031716	0,018315	1,732	0,144
T*T	-0,013284	0,018315	-0,725	0,501
P*T	0,010000	0,014844	0,674	0,530

R-Sq= 94,73%

R-Sq(adj)= 88,41%

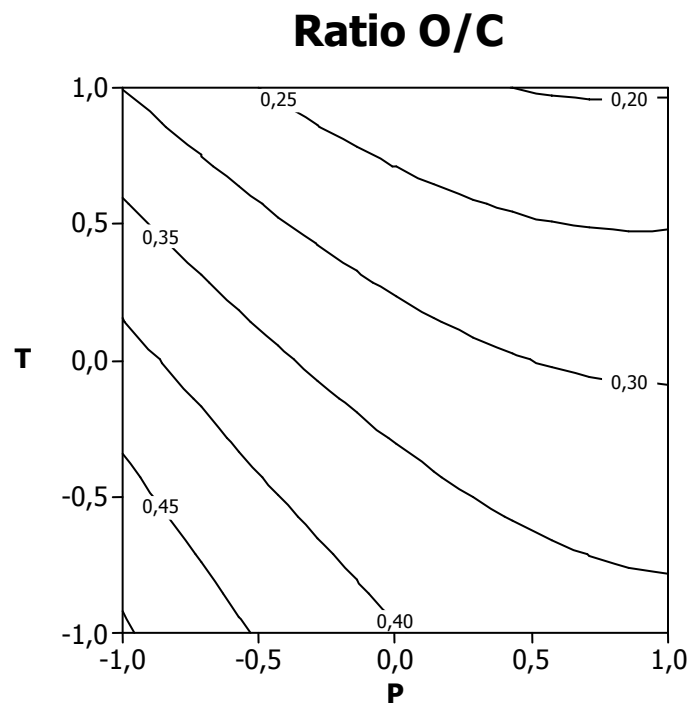


Figura A3.20. Gráfico de contorno para la variable H/C (modelo cuadrático).

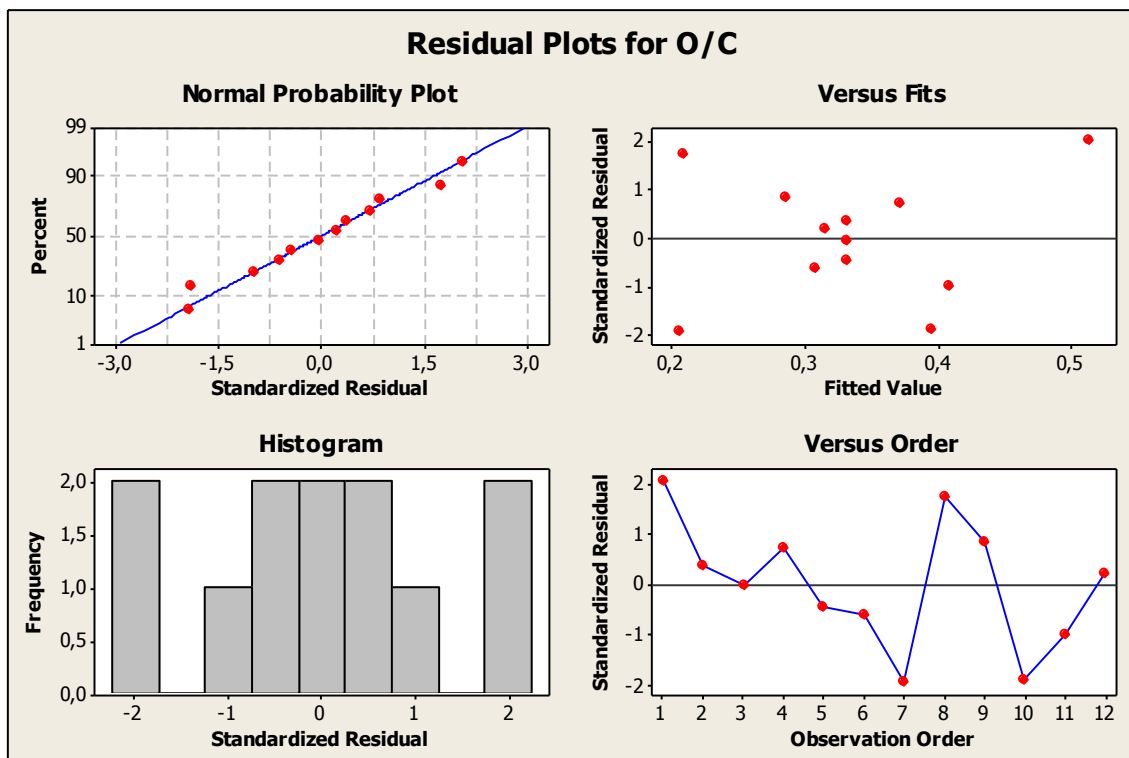


Figura A3.21. Análisis de los residuos

Variable respuesta: pH

a) Modelo lineal + Interacción

Tabla A3.23. Tabla ANOVA para el modelo lineal con interacción

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	0,04200	0,04200	0,04200	1,80	0,222
Regression	3	2,02023	2,02023	0,67341	28,82	0,000
Linear	2	1,67213	1,67213	0,83607	35,78	0,000
P	1	1,14407	1,14407	1,14407	48,96	0,000
T	1	0,52807	0,52807	0,52807	22,60	0,002
Interaction	1	0,34810	0,34810	0,34810	14,90	0,006
P*T	1	0,34810	0,34810	0,34810	14,90	0,006
Residual Error	7	0,16357	0,16357	0,02337		
Lack of Fit	5	0,15870	0,15870	0,03174	13,04	0,073
Pure Error	2	0,00487	0,00487	0,00243		
Total	11	2,22580				

Tabla A3.24. Resultados del análisis estadístico para la variable *pH*

	Coefficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constante	7,81000	0,04475	174,512	0,000
Block	-0,0600	0,04475	-1,341	0,222
P	0,43667	0,06241	6,997	0,000
T	0,29667	0,06241	4,754	0,002
P*T	0,29500	0,07643	3,860	0,006

R-Sq= 92,65%

R-Sq(adj)= 88,45%

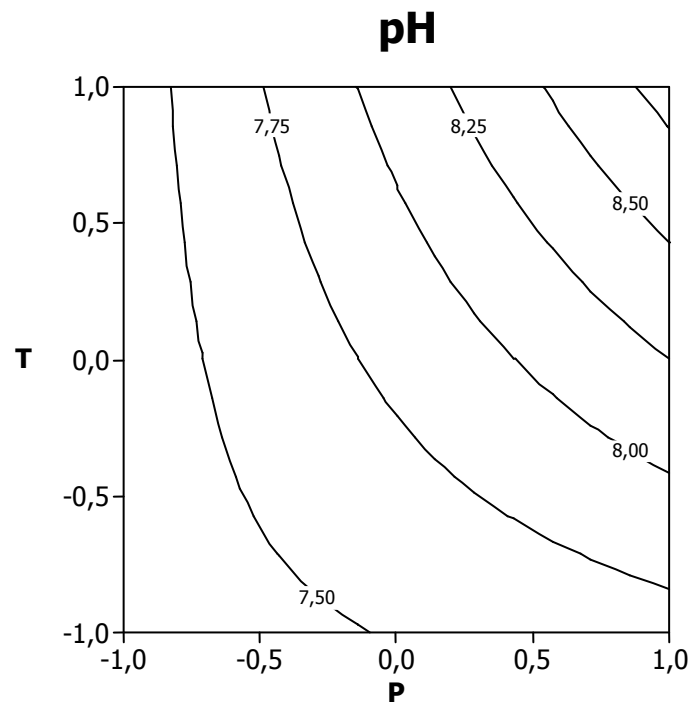


Figura A3.22. Gráfico de contorno para la variable pH (modelo lineal con interacción).

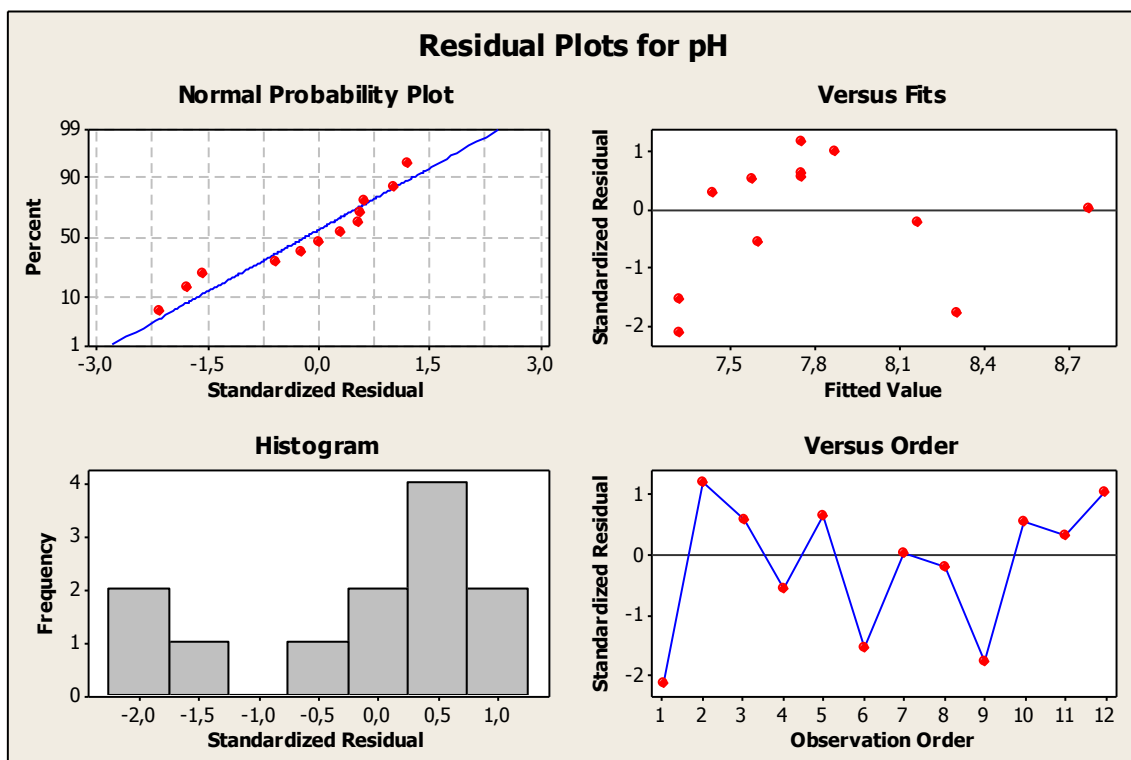


Figura A3.23. Análisis de los residuos

b) Modelo cuadrático

Tabla A3.25. Tabla ANOVA para el modelo cuadrático con interacción

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Blocks	1	0,04200	0,01936	0,01936	1,52	0,272
Regression	5	2,12015	2,12015	0,42403	33,31	0,001
Linear	2	1,67213	1,67213	0,83607	65,67	0,000
P	1	1,14407	1,14407	1,14407	89,87	0,000
T	1	0,52807	0,52807	0,52807	41,48	0,001
Square	2	0,09991	0,09991	0,04996	3,92	0,094
P*P	1	0,09278	0,06903	0,06903	5,42	0,067
T*T	1	0,00713	0,00713	0,00713	0,56	0,488
Interaction	1	0,34810	0,34810	0,34810	27,34	0,003
P*T	1	0,34810	0,34810	0,34810	27,34	0,003
Residual Error	5	0,06365	0,6365	0,01273		
Lack of Fit	3	0,05879	0,05879	0,01960	8,05	0,112
Pure Error	2	0,00487	0,00487	0,00243		
Total	11	2,22580				

Tabla A3.26. Resultados del análisis estadístico para la variable pH.

Term	Coeficiente	Error estándar	Valor de t	p-valor
Constant	7,91403	0,05158	153,433	0,000
Block	-0,04164	0,03376	-1,233	0,272
P	0,43667	0,04606	9,480	0,000
T	0,29667	0,04606	6,440	0,001
P*P	-0,16209	0,06961	-2,329	0,067
T*T	-0,05209	0,06961	-0,748	0,488
P*T	0,29500	0,05642	5,229	0,003

R-Sq= 97,14%

R-Sq(adj) = 93,71%

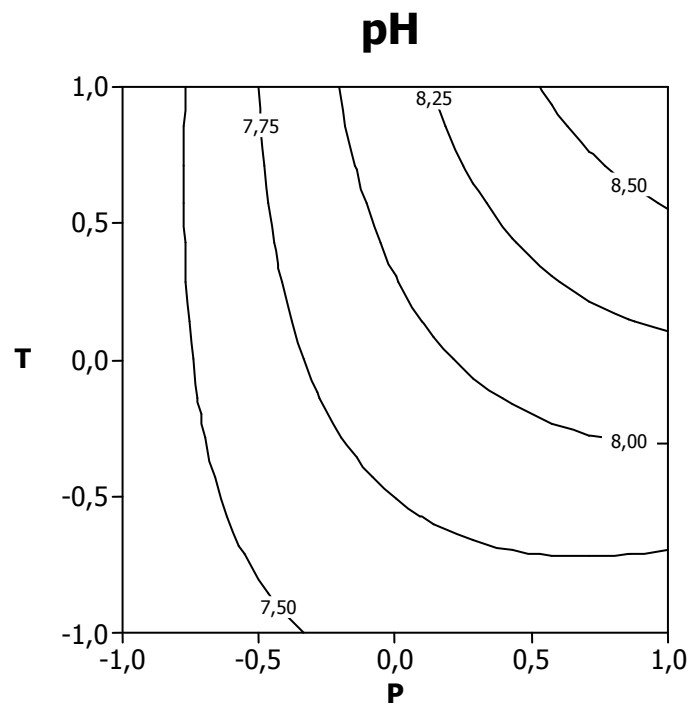


Figura A3.24 Gráfico de contorno para la variable pH (modelo cuadrático).

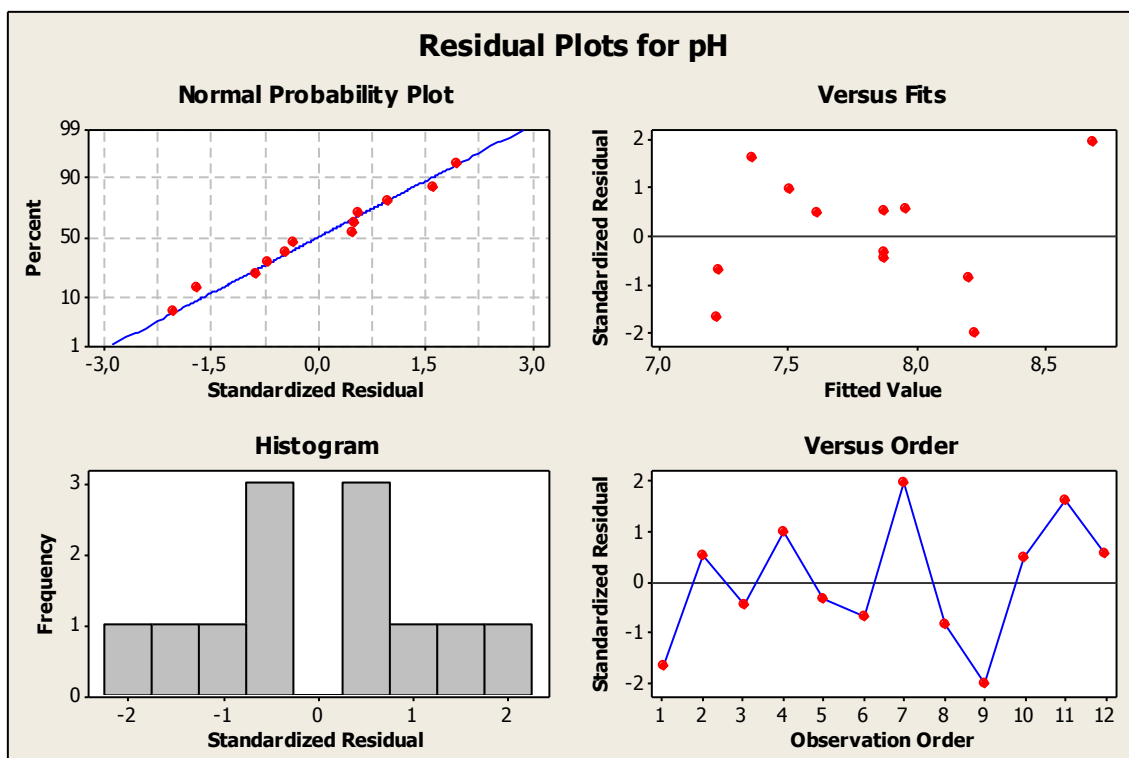
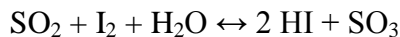


Figura A3.25. Análisis de los residuos

ANEXO 4: VALORACIÓN KARL FISCHER

La valoración de Karl Fischer es un método utilizado para determinar el contenido en agua de una gran variedad de sustancias.

El método de Karl-Fischer se basa en la reacción estequiométrica entre el SO₂ y el I₂ en presencia de agua:



El reactivo utilizado ha sido HYDRANAL-COMPOSITE 5. Este reactivo tiene una titulación de 5 mg H₂O/ml y es muy estable, teniendo una vida útil de 3 años.

Históricamente aldehídos y cetonas han presentado problemas para la titulación Karl Fischer al reaccionar con algunos reactivos convencionales para producir acetales y cetales. Sin embargo, se han descubierto y patentado reactivos HYDRANAL que no producen ese tipo de reacciones.

De este modo, en el caso de que tuviéramos aldehídos y cetonas presentes en la muestra, no podríamos utilizar el reactivo HYDRANAL-COMPOSITE 5, sino que se debería emplear un reactivo formado por dos componentes, el denominado HYDRANAL-COMPOSITE 5 K y HYDRANAL-Working Medium K², HYDRANAL Medium K³ o HYDRANAL-KetoSolver.

Otro componente utilizado en la valoración Karl Fischer es el medio de trabajo. El medio de trabajo es un disolvente o una mezcla de disolventes en el que se disuelve la muestra y se lleva a cabo la titulación Karl Fischer. El medio de trabajo debe ser capaz de disolver la muestra y los productos de la reacción de valoración, además de permitir una correcta determinación del punto final (Scholz, 2006).

El metanol es la elección preferida como medio de trabajo y es el que hemos usado en nuestros experimentos. El metanol permite un proceso rápido y estequiométrico de la reacción Karl Fischer.

Un aspecto muy importante en la titulación KF es el pH. En el rango de pH ideal 5-7 la reacción KF tiene lugar de forma rápida y estequiométrica. A valores de pH alto, se produce una reacción secundaria que consume yodo (se puede observar por una reversión en el punto final).

En condiciones extremadamente ácidas, la constante de reacción disminuye y el transcurso de la titulación es más lento. En la práctica, un pH en el rango de 4 a 7 se considera aceptable (Scholz, 2006).

Materiales Karl-Fischer

Reactivo Karl-Fischer, metanol, bureta, micropipeta, placa calefactora agitadora, pipeta pasteur, matraz redondo, tapón formado por gel de sílice y fibra de vidrio, filtros jeringa de teflón.

Procedimiento

Se recoge el contenido de la trampa (agua más alquitranes formados en el proceso de pirólisis) en un vial y se deposita en la nevera para su conservación.

El día del análisis, es preciso filtrar la muestra líquida mediante filtros jeringa de teflón, obteniéndose el líquido que se va a analizar.

Posteriormente se preparan los materiales para comenzar con la prueba Karl Fischer. Se vierten 25 ml de metanol dentro del matraz redondo y lentamente se va añadiendo reactivo Karl-Fischer hasta viraje (color amarillo-naranja). Se considera que llega al punto de viraje cuando mantiene el color amarillo durante 10 segundos. Esta situación la consideramos como punto cero.

Una vez obtenido el denominado punto cero se añaden 20 µl de agua (patrón) y se deja caer lentamente reactivo hasta viraje. Anotamos los ml de reactivo gastado.

Repetimos los mismos pasos para la muestra de alperujo, es decir, se introducen 20 µl de muestra y se añade reactivo hasta viraje (anotar volumen de reactivo gastado).

Una vez terminado, y antes de analizar la siguiente muestra, se debe desechar el contenido del matraz redondo y volver a repetir el procedimiento desde el inicio.

Para calcular el contenido de agua presente en la muestra se aplica la siguiente fórmula:

$$\%H_2O = \frac{V_{\text{reactivo gastado muestra}}}{V_{\text{reactivo gastado agua}}} \cdot 100$$

Los resultados del contenido de agua de las diferentes muestras se muestran a continuación:

Muestra 1

	V _{inicial} (ml)	V _{final} (ml)	Diferencia (ml)
20 µl H ₂ O	10,7	14,5	3,8
20 µl ALP1	14,5	18,2	3,7
20 µl ALP1	18,2	21,9	3,7
20 µl ALP1	21,9	25,6	2,7

Tabla A4.1: Valoración Karl-Fischer muestra 1

$$\%H_2O = \frac{3,7 \text{ ml}}{3,8 \text{ ml}} \cdot 100 = 97,4\%$$

Muestra 2

	V _{inicial} (ml)	V _{final} (ml)	Diferencia (ml)
20 µl H ₂ O	31,55	35,6	4,05
20 µl ALP2	35,5	39,45	3,95
20 µl ALP2	39,45	43,4	3,95

Tabla A4.2: Valoración Karl-Fischer muestra 2

$$\%H_2O = \frac{3,95 \text{ ml}}{4,05 \text{ ml}} \cdot 100 = 97,53\%$$

Muestra 3

	V _{inicial} (ml)	V _{final} (ml)	Diferencia (ml)
20 µl H ₂ O	25,8	29,8	4
20 µl ALP3	29,95	33,85	3,9
20 µl ALP3	33,85	37,1	3,25
20 µl ALP3	37,1	41	3,9

Tabla A4.3: Valoración Karl-Fischer muestra 3

$$\%H_2O = \frac{3,9 \text{ ml}}{4 \text{ ml}} \cdot 100 = 97,5\%$$

Muestra 4

	V _{inicial} (ml)	V _{final} (ml)	Diferencia (ml)
20 µl H ₂ O	19	22,85	3,85
20 µl ALP4	22,85	26,7	3,85
20 µl H ₂ O	28,75	32,6	3,85
20 µl ALP4	32,65	36,35	3,7

Tabla A4.4: Valoración Karl-Fischer muestra 4

$$\%H_2O = \frac{(3,7 \text{ ml} + 3,85 \text{ ml})/2}{3,85 \text{ ml}} \cdot 100 = 98,05\%$$

Muestra 5

Muestra	V _{inicial} (ml)	V _{final} (ml)	Diferencia (ml)
20 µl agua	15,5	19,3	3,8
20 µl ALP5	19,3	23	3,7
20 µl ALP5	23	26,45	3,45

Tabla A4.5: Valoración Karl-Fischer muestra 5

$$\%H_2O = \frac{(3,7ml + 3,45ml)/2}{3,8ml} \cdot 100 = \mathbf{94,07\%}$$

Muestra 6

Muestra	V _{inicial} (ml)	V _{final} (ml)	Diferencia (ml)
20 µl agua	35,7	39,6	3,9
20 µl ALP6	39,6	43,45	3,85
20 µl ALP6	43,45	46,9	3,45

Tabla A4.6: Valoración Karl-Fischer muestra 6

$$\%H_2O = \frac{(3,85ml + 3,45ml)/2}{3,9ml} \cdot 100 = \mathbf{93,59\%}$$

Muestra 7

Muestra	V _{inicial} (ml)	V _{final} (ml)	Diferencia (ml)
20 µl agua	8,8	12,7	3,9
20 µl ALP7	12,7	16,6	3,9
20 µl ALP7	16,6	19,7	3,1
20 µl ALP7	19,7	23,5	3,8

Tabla A4.7: Valoración Karl-Fischer muestra 7

$$\%H_2O = \frac{(3,9ml + 3,1ml + 3,8ml)/3}{3,9ml} \cdot 100 = \mathbf{92,3\%}$$

Muestra 8

Muestra	V _{inicial} (ml)	V _{final} (ml)	Diferencia (ml)
20 µl agua	28,75	32,85	4,1
20 µl ALP8	32,85	36,25	3,4
20 µl ALP8	36,25	39,85	3,6
20 µl ALP8	39,85	43,25	3,4

Tabla A4.8: Valoración Karl-Fischer muestra 8

$$\%H_2O = \frac{(3,4ml + 3,6ml + 3,4ml)/3}{4,1ml} \cdot 100 = \mathbf{84,55\%}$$

Muestra 9

Muestra	V _{inicial} (ml)	V _{final} (ml)	Diferencia (ml)
20 µl agua	12,5	16,2	3,7
20 µl ALP9	16,2	19,7	3,5
20 µl ALP9	19,7	23,2	3,5
20 µl ALP9	23,2	25,75	3,55

Tabla A4.9: Valoración Karl-Fischer muestra 9

$$\%H_2O = \frac{(3,5ml + 3,5ml + 3,55ml)/3}{3,7ml} \cdot 100 = \mathbf{95,04\%}$$

Muestra 10

Muestra	V _{inicial} (ml)	V _{final} (ml)	Diferencia (ml)
20 µl agua	11,35	15,4	4,05
20 µl ALP10	15,4	19,25	3,85
20 µl ALP10	19,25	23,1	3,85
20 µl ALP10	23,1	26,95	3,85

Tabla A4.10: Valoración Karl-Fischer muestra 10

$$\%H_2O = \frac{3,85ml}{4,05ml} \cdot 100 = \mathbf{95\%}$$

Muestra 11

Muestra	V _{inicial} (ml)	V _{final} (ml)	Diferencia (ml)
20 µl agua	31,9	36,15	4,25
20 µl ALP11	36,15	40,15	4
20 µl ALP11	40,15	44,3	4,15
20 µl ALP11	44,3	48,35	4,05

Tabla A4.11: Valoración Karl-Fischer muestra 11

$$\%H_2O = \frac{(4ml + 4,15ml + 4,05ml)/3}{4,25ml} \cdot 100 = \mathbf{95,68\%}$$

Muestra 12

Muestra	V _{inicial} (ml)	V _{final} (ml)	Diferencia (ml)
20 µl agua	19,7	24	4,3
20 µl ALP12	24	27,6	3,6
20 µl ALP12	27,6	31	3,4
20 µl ALP12	31	34,6	3,6

Tabla A4.12: Valoración Karl-Fischer muestra 12

$$\%H_2O = \frac{(3,6ml + 3,4ml + 3,6ml)/3}{4,3ml} \cdot 100 = \mathbf{82,17\%}$$

