



Trabajo Fin de Grado

Estudio de la influencia de la atmósfera de pirólisis
(nitrógeno o dióxido de carbono) en la producción
de biochar a partir de sarmientos de vid

Autora

Eva María Sáiz Medina

Directores

Manuel Azuara Medel

Joan J. Manyà Cervelló

Escuela Politécnica Superior de Huesca

2015

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo no podría haberse realizado sin la orientación y sugerencias de mis directores, el Dr. D. Manuel Azuara Medel y el Dr. D. Joan Manjà Cervelló, quienes siempre estuvieron atentos y dispuestos para resolver los problemas y las dudas que me surgieron.

Agradecer también su colaboración a José María Garcés Tebar y José Antonio Manso Alonso, en el montaje de la planta de pirólisis, y en el trabajo del laboratorio.

A Viñas del Vero SA, por el suministro de sarmientos, que fueron la materia prima de este trabajo.

Un agradecimiento especial a Carmela y ambientoaamigos, que me acompañaron por este camino.

Pero sobre todo a Dani, a mis padres y a mi hermana, y a mi familia de Huesca, por su apoyo incondicional.

RESUMEN

La producción de biochar a partir de la valorización de residuos vegetales puede ser una solución interesante para la gestión de desechos generados por las industrias agrícola, agroalimentaria y forestal. El biochar es un producto de alto valor añadido, ya que puede ser utilizado como estrategia de secuestro de carbono y/o como enmienda orgánica del suelo. Los sarmientos, biomasa residual lignocelulósica originada de la poda anual de las viñas, ha sido la materia prima de estudio en este trabajo.

El presente TFG se centra en la utilización de CO₂ en lugar de un gas inerte (generalmente N₂) y su viabilidad como atmósfera de pirólisis, estableciendo una comparativa entre el biochar obtenido. Experimentos previos se han llevado a cabo en una termobalanza para realizar un análisis termogravimétrico, con el fin de definir la temperatura de pirólisis más idónea para el trabajo en la planta, que ha sido de 600 °C. Posteriormente, se ha evaluado la influencia de la atmósfera de pirólisis (N₂ o CO₂) a presión atmosférica y a 1 MPa, en la planta de pirólisis de reactor de lecho fijo presurizado.

Como resultados más relevantes en la investigación, se ha obtenido que en ambiente de CO₂ y a presión atmosférica, baja el rendimiento a char. Sin embargo, se incrementa el rendimiento a carbono fijo, y descienden los ratios molares H:C y O:C, parámetros que dotan de estabilidad al char. Por otra parte, en los ensayos realizados a 1 MPa, se ha observado una mejora en los ratios molares y en los rendimientos y_{char} e y_{FC} en ambas atmósferas. Estos parámetros aumentan en atmósfera de CO₂ en ambas presiones, pero resultan más reseñables a presión atmosférica.

El CO₂ ha resultado ser un gas viable para sustituir al N₂ y realizar la valorización del sarmiento de vid mediante pirólisis lenta, obteniéndose un biochar estable a la acción microbiana.

PALABRAS CLAVE

Biochar, Sarmientos, Pirólisis, Secuestro de carbono.

ABSTRACT

Biochar production from vegetable waste recovery may be an interesting solution for the management of waste generated by the agricultural, food and forestry industries. Biochar is a product with high added value, as it can be used as a carbon sequestering agent or as an organic soil amendment. Vine shoots, residual lignocellulosic biomass produced by the annual pruning of the vines, were the raw materials which with the study was carried out.

This study focuses on the use of CO₂, instead of an inert gas (typically N₂), and its viability as a pyrolysis atmosphere. Preliminary studies have been carried out in thermoscales for a thermogravimetric analysis, in order to define the most suitable temperature pyrolysis for plant, which was 600 ° C. Subsequently, the influence of the pyrolysis atmosphere (N₂ or CO₂) was assessed at both atmospheric pressure and at 1 MPa, on a fixed bed pressurized reactor.

Low char yields were obtained under the CO₂ environment at atmospheric pressure where as its performance regarding fixed carbon increased and H:C and O:C molar ratios dropped. Said parameters provide stability to the char. Furthermore, in the tests performed at 1 MPa, it has been observed an improvement in the molar ratios and in y_{char} and y_{FC} yields in both atmospheres. These parameters increased in a CO₂ environment at both pressures. However they are most notable at atmospheric pressure.

CO₂ has proven to be a viable to replacement of N₂ for the valorization of vine shoot by slow pyrolysis, obtaining a stable biochar against microbial degradation.

KEYWORDS

Biochar, Grapevine, Pyrolysis, Carbon sequestration.

ÍNDICE GENERAL

1. Introducción	1
1.1. El concepto de biochar	1
1.2. La pirólisis como proceso termoquímico.....	2
1.3. Materia prima de estudio	6
1.4. Aspectos ambientales del biochar	8
2. Antecedentes	12
2.1. Producción de biochar mediante pirólisis lenta	13
2.2. La pirólisis en atmósfera de CO ₂	17
3. Objetivos.....	21
4. Material y métodos	22
4.1. Caracterización de los sarmientos	22
4.1.1. Procesamiento inicial del sarmiento	22
4.1.2. Análisis inmediato	23
4.1.3. Análisis elemental.....	24
4.2. Análisis termogravimétrico.....	25
4.3. Planta de pirólisis a presión	29
4.4. Procedimiento experimental	32
4.5. Métodos de análisis	35
4.5.1. Caracterización del char	35
4.5.2. Análisis del líquido de pirólisis con el método Karl-Fischer	36
4.5.3. Análisis de los gases mediante Cromatografía de Gases	38
5. Resultados y discusión	41
5.1. Resultados obtenidos en la termobalanza	41
5.2. Resultados de la planta de pirólisis presurizada.....	44
5.2.1. Rendimiento a productos.....	44
5.2.2. Análisis del biochar.....	46
5.2.3. Análisis de los líquidos	48
5.2.4. Análisis de los gases	49
6. Conclusiones	52

7. Nomenclatura	54
Siglas y acrónimos.....	54
Parámetros y variables	55
Símbolos griegos	56
8. Bibliografía.....	57
Anexos	62
I. Especificaciones técnicas de la planta de pirólisis presurizada.....	62
II. Resultados	65
II.1. Termobalanza.....	65
II.2. Planta de pirólisis presurizada	71
III. Legislación aplicable	80
Marco legal europeo	80
Marco legal estatal.....	81
Marco legal autonómico	85

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Distribución de productos según tipo de pirólisis (% en masa).....	3
Tabla 1.2. Reacciones secundarias en el reactor.....	5
Tabla 2.1. Procesos termoquímicos de pirólisis	13
Tabla 2.2. Superficie específica del char (S_{BET}) en diferentes atmósferas (Pilon & Lavoie, 2011).....	18
Tabla 4.1. Fracciones de sarmientos utilizadas	22
Tabla 4.2. Análisis inmediato de los sarmientos de vid (% en masa).....	24
Tabla 4.3. Análisis elemental de los sarmientos de vid	25
Tabla 4.4. Ensayos realizados en TGA	28
Tabla 4.5. Condiciones experimentales en la planta de pirólisis	34
Tabla 4.6. Calibrado del cromatógrafo	40
Tabla 5.1. Resultados TGA: y_{char} , y_{FC} ,%FC, en diferentes atmósferas (N ₂ y CO ₂) y temperaturas de 400, 500 y 600 °C	42
Tabla 5.2. Resultados y_{char} , y_{FC} , %FC, ratios molares, y S_{BET} , experimentos planta de pirólisis.....	47
Tabla 5.4. Contenido en cenizas del biochar (% masa)	48
Tabla 5.5. Rendimiento de las especies del gas de salida (mmol g ⁻¹ biomasa)	49
Tabla 5.6. Composición de salida del gas de pirólisis (% volumétrico)	51
Tabla I.1. Especificaciones técnicas del reactor	62
Tabla I.2. Especificaciones técnicas del horno	63
Tabla I.3. Especificaciones técnicas del PLC	64
Tabla II.1.1. Resultados del análisis inmediato (% masa) del biochar	65
Tabla II.2.1. Experimento N ₂ 0,1.....	71
Tabla II.2.2. Experimento N ₂ 1.....	73

Tabla II.2.3. Experimento CO ₂ 0,1.....	75
Tabla II.2.4. Experimento CO ₂ 1.....	77
Tabla II.2.5. Análisis BET del área de superficie (S_{BET}) y la porosidad del char.....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Descomposición térmica de la biomasa	5
Figura 2.1. Efectos de la temperatura y la velocidad de calentamiento en el rendimiento de los volátiles (Duan <i>et al.</i> , 2009)	20
Figura 4.1. Esquema del equipo TGA.....	26
Figura 4.2. Esquema de la planta de pirólisis presurizada	29
Figura 4.3. Vista general de la planta de pirólisis presurizada	31
Figura 4.4. Sistema de condensación y analizador de CO	32
Figura 4.5. Colocación de los termopares a diferentes alturas.....	34
Figura 4.6. Rampa de calentamiento del reactor	35
Figura 4.6. Viales de condensados para analizar.....	37
Figura 4.7. Aparato y reactivos para la titulación Karl-Fischer.....	37
Figura 4.8. Microcromatógrafo de gases.....	39
Figura 5.1. Pérdida de masa respecto a la temperatura, N ₂ vs CO ₂ a diferentes temperaturas (400, 500 y 600 °C).....	42
Figura 5.2. Curvas diferenciales de pérdida de masa en diferentes atmósferas (N ₂ vs CO ₂) y temperaturas (400, 500 y 600 °C).....	43
Figura 5.3. Rendimiento a productos (fracción en masa)	45
Figura 5.4. Rendimiento a agua y orgánicos del líquido de pirólisis	48
Figura I.1. Reactor y detalle de la tapa	62
Figura I.2. Horno radiante de alta temperatura	63
Figura I.3. Sistema de control y monitorización central (PLC)	64
Figura II.1. Curva de pérdida de masa respecto a tiempo, en atmósfera de N ₂ a temperaturas de 400, 500 y 600 °C	65
Figura II.2. Curvas diferenciales de pérdida de masa con N ₂ a diferentes temperaturas (400, 500 y 600 °C).....	66

Figura II.1.3. Análisis TG en atmósfera de N ₂ a 400 °C	66
Figura II.1.4. Análisis TG en atmósfera de N ₂ a 500 °C	67
Figura II.1.5. Análisis TG en atmósfera de N ₂ a 600 °C	67
Figura II.1.6. Curva de pérdida de masa respecto a tiempo, en atmósfera de CO ₂ a temperaturas de 400, 500 y 600 °C	68
Figura II.1.7. Curvas diferenciales de pérdida de masa con CO ₂ a diferentes temperaturas (400, 500 y 600 °C).....	68
Figura II.1.8. Análisis TG en atmósfera de CO ₂ a 400 °C.....	69
Figura II.1.7. Análisis TG en atmósfera de CO ₂ a 500 °C.....	69
Figura II.1.8. Análisis TG en atmósfera de CO ₂ a 600 °C.....	70
Figura II.2.1. Evolución del gas, experimento N ₂ 0,1.....	72
Figura II.2.1. Composición del gas libre de N ₂ en % volumen, experimento N ₂ 0,1.....	72
Figura II.2.3. Evolución del gas, experimento N ₂ 1.....	74
Figura II.2.4. Composición del gas libre de N ₂ en % volumen, experimento N ₂ 1.....	74
Figura II.2.4. Evolución del gas, experimento CO ₂ 0,1.....	76
Figura II.2.5. Composición del gas % volumen, experimento CO ₂ 0,1	76
Figura II.2.4. Evolución del gas, experimento CO ₂ 0,1.....	78
Figura II.2.5. Composición del gas % volumen, experimento CO ₂ 0,1	78

1. Introducción

En la presente memoria, se expone el contenido del Trabajo Fin de Grado (TFG) acerca de la valorización de un residuo agrícola como son los sarmientos de vid, mediante pirólisis en dos atmósferas distintas (N_2 y CO_2). Con este proceso, se persigue la formación de un biochar estable, capaz de retener el carbono en el suelo de forma prolongada. Además, el biochar por sus características intrínsecas, puede ser utilizado como enmienda de suelos; dicho uso requeriría de la realización de estudios del suelo adicionales.

1.1. El concepto de biochar

Según la International Biochar Initiative (IBI), el biochar es un material sólido, poroso, rico en carbono y de grano fino, obtenido mediante la degradación térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno, o pirólisis. Entre sus propiedades encontramos una alta capacidad de intercambio catiónico, alto contenido en carbono resistente a la degradación microbiana, y la posibilidad de mejorar la retención de nutrientes y de agua en el suelo (IBI, 2012). Se distingue del carbón vegetal en que el biochar puede usarse como enmienda en el suelo, mejorando sus características ambientales y agronómicas (Lehmann *et al.*, 2011).

El biochar tiene potencial en el suelo como enmienda, en forma de abono natural o bien como agente de retención de carbono (IBI, 2012). Además, se puede utilizar como un agente que modifica el suelo, ya que contiene gran parte de los nutrientes minerales, es un buen absorbente de nutrientes y productos químicos agrícolas, y también puede secuestrar carbono en formas aromáticas estables (Kim *et al.*, 2012).

El uso del biochar como enmienda para el suelo, deriva de las prácticas tradicionales de la Amazonía donde utilizan carbón procedente de la combustión de residuos orgánicos bajo condiciones pobres de oxígeno dando lugar a un tipo de suelo de color negro intenso denominado *terra preta*. Comparando estas tierras con los suelos rojos

propios de la selva amazónica (oxisoles), contienen un alto porcentaje de materia orgánica, y nutrientes como nitrógeno, fósforo, potasio y calcio (Glaser *et al.*, 2001).

En lo referente al carbono presente en la estructura del biochar, éste puede resistir la degradación y almacenarse en los suelos durante cientos de miles de años. Esto se debe a una propiedad clave del biochar, que es su estabilidad química y biológica aparente. Esta propiedad puede permitir que el biochar actúe como sumidero de carbono (McHenry, 2009). Al disponer el biochar en el suelo, el sistema puede secuestrar carbono y éste, convertirse en *carbono negativo* (IBI, 2012) debido a que las emisiones de biomasa se consideran igual a cero, al tomar el carbono las plantas del CO₂ de la atmósfera a través de la fotosíntesis. Por esta razón, el uso de biochar puede implicar una eliminación neta de carbono de la atmósfera (Lehmann *et al.*, 2009).

Por lo tanto, el biochar se puede aplicar al suelo con dos finalidades: la de mejorar la calidad del suelo, y por otra parte, la de reducir las emisiones de CO₂ que produce la biomasa al degradarse de forma natural, secuestrando este carbono en el suelo, y disminuyendo por tanto la emisión de Gases de Efecto Invernadero (GEI).

El biochar se produce mediante dos procesos termoquímicos como son la pirólisis y la gasificación, en este estudio se ha aplicado una pirólisis lenta.

1.2. La pirólisis como proceso termoquímico

La pirólisis es un proceso mayoritariamente endotérmico que consiste en la descomposición térmica de la materia orgánica en ausencia de oxígeno (Basu, 2010; Castells *et al.*, 2012). El calor necesario puede provenir de una combustión parcial del combustible en el reactor (sistemas autotérmicos), o bien de fuentes externas como otros combustibles o resistencias eléctricas (sistemas alotérmicos) (Sebastián *et al.*, 2010; Castells *et al.*, 2012), como en este caso de estudio. El uso de fuentes externas de calor, permite usar materias primas con un alto porcentaje de humedad (hasta un 30% en masa).

Desde el punto de vista operativo, los procesos de pirólisis pueden clasificarse como rápida (*fast pyrolysis*), intermedia (*intermediate pyrolysis*), o lenta (*slow pyrolysis*). En función de la temperatura y del tiempo de residencia de los gases de pirólisis en el proceso. Dependiendo del proceso, tanto los productos finales, como los gases de salida, tendrán composiciones diferentes (Di Blasi, 1999; Sebastián *et al.*, 2010).

En función de la materia prima y de la temperatura final del proceso, se obtendrán diferentes productos, en los cuales distinguimos tres fracciones: sólida o char, líquida y gaseosa. Estas fracciones son a su vez valorizadas, el char como *biochar* o carbón vegetal, el líquido como *bio-oil*, y el gas como combustible o gas de síntesis (*syngas*). En la Tabla 1.1 (IEA, 2007) pueden verse los rendimientos aproximados de cada fracción en función del método de pirólisis utilizado.

Tabla 1.1. Distribución de productos según tipo de pirólisis (% en masa)

Proceso	Sólido	Líquido	Gas
Pirólisis rápida • $T_a \sim 500 \text{ } ^\circ\text{C}$ • T_r corto (1 s)	12%	75% (25% agua)	13%
Pirólisis intermedia • $T_a \sim 500 \text{ } ^\circ\text{C}$ • T_r moderado (10-20 s)	20%	50% (50% agua)	30%
Pirólisis lenta • $T_a 400 - 600 \text{ } ^\circ\text{C}$ • T_r largo (>3 min)	35%	30% (70% agua)	35%

Durante el proceso de pirólisis hay que tener en cuenta los aspectos siguientes:

- Es necesaria una estanqueidad total del equipo de pirólisis, debido a la necesidad de ausencia de oxígeno.
- El material orgánico debe entrar en el reactor tras un proceso de desecación previa, aunque la pirólisis lenta permite que éste tenga un grado de humedad superior a otros métodos (hasta un 30% en masa). El agua contenida, se evaporará al inicio del proceso, provocando una pérdida de masa.

- Al aumentar la temperatura, la materia orgánica empieza a degradarse, las moléculas complejas de cadena larga se transforman en otras más sencillas y se forman los primeros gases como CO y CO₂, entre otros.
- La ausencia de oxígeno y las temperaturas moderadas (hasta 600 °C) favorecen que los componentes inorgánicos presentes no se volatilicen, sino que formen parte de la estructura carbonosa del char (Castells *et al.*, 2012; Arauzo *et al.*, 2014).

El conjunto de reacciones generadas en el proceso de pirólisis es de una complejidad importante. A ellos hay que añadir el efecto de las propiedades intrínsecas de cada biomasa utilizada. Si nos centramos en la celulosa (un polímero natural que constituye el componente mayoritario de la biomasa) la pirólisis de esta posee dos etapas principales:

- La primera a T^a ≤ 300 °C donde se produce una reducción del grado de polimerización y la ruptura de enlaces por reacciones de deshidratación para formar anhidrocelulosa, radicales libres y grupos funcionales carbonilo, carboxilo e hidroperóxido.
- La segunda a T^a > 300 °C donde la despolimerización por transglicosilación lleva a formar compuestos como levoglucosano, y varios oligosacáridos. También se producen reacciones de deshidratación, fusión y repolimerización que darán lugar a la estructura arómatica polinuclear del char (Castells *et al.*, 2012).

La formación de biochar a partir de biomasa es compleja debido a la cantidad de parámetros (materia prima, tamaño de partícula, atmósfera, temperatura, presión, tiempo residencia, velocidad de calentamiento, etc.) a tener en cuenta (Kim *et al.*, 2012). Multitud de estudios previos se han centrado en estimar los mecanismos de reacción de pirólisis de biomasa, y la formación de biochar en distintas etapas. La descomposición térmica de la biomasa (Figura 1.1) mediante procesos de pirólisis puede definirse en los siguientes pasos:

1. biomasa (sin reaccionar) + agua
2. biomasa (sin reaccionar) + volátiles + char primario
3. char primario + gases de pirólisis + char secundario.

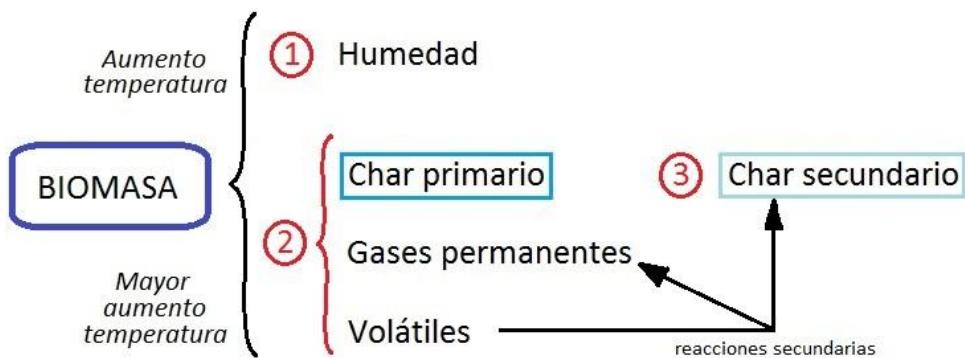


Figura 1.1. Descomposición térmica de la biomasa

De acuerdo con estos mecanismos, el biochar se produce a través de tres pasos de reacción. El biochar formado durante el segundo paso (char primario) descompone en sólidos ricos en carbono por el reordenamiento químico del char (Kim *et al.*, 2012). La estructura aromática de la lignina, constituye en gran parte la base de los productos sólidos de la carbonización (Castells *et al.*, 2012).

Los compuestos volátiles sufren diferentes reacciones de craqueo (Tabla 1.2), descomposición secundaria y polimerización (Chaiwat *et al.*, 2010; Efika *et al.*, 2012) en función de la temperatura y el tiempo de residencia en el reactor.

Tabla 1.2. Reacciones secundarias en el reactor

nº	Nombre	Reacción	Carácter
1	Intercambio	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Exotérmica
2	Boudouard	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C(s)}$	Endotérmica
3	Formación de coque	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	Exotérmica
4	Metanización I	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Exotérmica
5	Metanización II	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Exotérmica
6	Metanización III	$\text{C(s)} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$	Exotérmica

En el caso de la pirólisis lenta, una temperaturas moderada y una velocidad de calentamiento (β) muy baja (hasta 600 °C a 40 °C min⁻¹) provocan que la desvolatilización no sea muy intensa, pero sin embargo puede producirse una repolimerización de los productos formados (volátiles inestables) en reacciones secundarias, maximizando la producción de char (Castells *et al.*, 2012). Además, cuanto

más tiempo estén los volátiles en contacto con el char, más char secundario se generará. Es por ello, que el tiempo de residencia de la fase vapor, es un parámetro importante a la hora de explicar la cantidad final de biochar producido.

1.3. Materia prima de estudio

La *biomasa* en su contexto energético es el conjunto de la materia orgánica, de origen vegetal o animal, y los materiales que proceden de su transformación natural o artificial. En esta definición se incluyen aquellos residuos derivados de las actividades agrarias, forestales y ganaderas, y de los subproductos de la industria agroalimentaria, y de la transformación de la madera. También se pueden incluir los cultivos energéticos orientados a la producción de biomasa para combustión o gasificación (IDAE, 2007).

Por otra parte, el término *biomasa* se utiliza también en el campo de la ecología para denominar al conjunto de materia orgánica total que se encuentra en un ecosistema, y en microbiología industrial, a la cantidad de microorganismos presentes en un fermentador o cultivo (Sebastián *et al.*, 2010).

Las fuentes de biomasa pueden tener diversos orígenes: natural, residual, excedentes agrícolas, cultivos energéticos, y residuos de cultivos entre otros (de Juana *et al.*, 2002).

En este caso, la biomasa de estudio es aquella denominada residual, que se divide en seca (BRS) o húmeda (BRH). La primera se compone de restos agrícolas, de poda o forestales; la segunda consta principalmente de lodos, purines o aceites, y se diferencia de otros residuos orgánicos, en que tiene una predominancia mayor en su contenido en agua respecto al de materia orgánica (MO) sólida en su peso total (Sebastián *et al.*, 2010). La pirólisis tiene la ventaja de poder tratar residuos con altos contenidos de humedad, pero en este caso, las materias primas utilizadas, sarmientos de vid, tienen un contenido en humedad del 7,5% como puede verse más adelante en la Tabla 4.2.

El sarmiento de vid, vástago o rama de cepa de vid, brota anualmente del tronco, dando lugar a hojas, zarcillos e inflorescencias, que a su madurez, serán los racimos de uva. Tras la vendimia, se efectúa la poda de la vid en el denominado *reposo invernal*, para limitar su crecimiento y mejorar la producción del año siguiente, por tanto, los sarmientos se clasifican como un residuo agrícola lignocelulósico.

El sector vitivinícola español es de gran importancia debido a la riqueza que genera económicamente, la población activa que mantiene y la conservación del medio ambiente, debido al manejo de las viñas. En el año 2013, España produjo 38,6 millones de hL de vino, sin contar zumo y mosto (MAGRAMA, 2015). En cuanto a exportaciones, España alcanzó en septiembre de 2014 el liderazgo mundial en la venta de vino en volumen (OEMV, 2014).

En la Comunidad Autónoma de Aragón, la superficie cultivada fue de 41.811 ha en 2008, que generaron un valor de la producción de 126,6 millones de euros en la transformación de la uva y la venta de vino, en 2009 (Gobierno de Aragón, 2010).

Por lo tanto, es de esperar que el mercado de la biomasa tenga en los sarmientos una interesante fuente de residuos para valorizar. Los usos actuales de éstos son variados, pueden usarse en forma de astillas como combustibles para calefacción, como carbón de brasa para barbacoa o enmienda orgánica para el suelo. En este último mes de octubre de 2014, se publicó una nota de prensa con la noticia de la próxima construcción de un nuevo centro energético para la producción de biomasa a partir de sarmientos de vid, de la Denominación de Origen (DO) Cariñena, al que se han unido catorce municipios de la comarca (EFE, 2014).

Por otra parte, existen estudios acerca de cómo la producción de biochar a partir de sarmientos de vid puede ser una herramienta para reducir las emisiones de CO₂, además de favorecer el medio rural y agrícola. Éstos sostienen que a partir de la producción de biochar, la huella de carbono en la producción de vino puede reducirse en 18 g por botella (Ubalde *et al.*, 2014). Sin embargo la huella de carbono puede variar en función del análisis realizado, pues diferentes autores dan resultados distintos para vinos de la D.O. Vinos de Madrid. Por una parte 5,96 kg eq CO₂ por botella (Cuadrat, 2011), y otra de 1,67 kg eq CO₂ por botella (Pósleman *et al.*, 2015).

Estos estudios vienen a optimizar el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) que se desarrollará en el punto 1.4.

Los sarmientos para la realización de este proyecto, fueron cedidos por la bodega Viñas del Vero SA, de Barbastro (Huesca). Actualmente, Viñas de Vero cuenta con 700 ha de viñedo propio, y tiene una capacidad de comercialización de 5 millones de botellas anuales, bajo la DO de Somontano.

1.4. Aspectos ambientales del biochar

La *biomasa* en su concepto ecológico, es el conjunto de materia orgánica total de un ecosistema; también es la forma de almacenamiento de energía primaria en los ecosistemas (Smith *et al.*, 2007).

La fotosíntesis es el proceso mediante el cual, las plantas toman la energía del Sol en forma de radiación de onda corta, y la aprovechan a través de una serie de reacciones químicas, para fijar CO₂ y liberar O₂ como subproducto. Esto hace que el dióxido de carbono se transforme en monosacáridos, que forman parte de la estructura vegetal (Smith *et al.*, 2007). La siguiente reacción (1.1) es una simplificación del proceso:



Por lo tanto, en su crecimiento las plantas realizan la fotosíntesis tomando luz y CO₂ de la atmósfera, y en consecuencia, al usar la biomasa como combustible y retornar el CO₂ a la atmósfera, se considera que el balance es igual a cero. Por ello también puede decirse que la biomasa constituye uno de los sistemas naturales de almacenamiento de energía, en concreto de energía solar en forma de energía química (González, 2009).

Por otra parte, debido a las diversas fuentes de biomasa, existe una gran cantidad de residuos orgánicos susceptibles de ser valorizados y aprovechados, y como se ha visto, la pirólisis es una alternativa interesante para valorizar parte de estos residuos.

En el caso de los sarmientos, éstos se producen por la poda y manejo de las vides, principalmente para la producción de vino. El desarrollo de maquinaria que posibilite una recogida competitiva de estos residuos es una vía importante para incrementar este tipo de biomasa en el mercado. En España los residuos de vides y olivares son muy abundantes motivo por el cual se está desarrollando diferente maquinaria para su recogida (IDAE, 2007).

Sin embargo, determinar beneficioso un aprovechamiento de la biomasa sin efectuar un análisis previo puede generar problemas ambientales en los ecosistemas como sobreexplotación, pérdida de biodiversidad, o erosión. Por estas razones, y desde el punto de vista ambiental, se incorpora el análisis de la viabilidad de cada proceso implicado en el aprovechamiento de biomasa, para la obtención de energía, u otras formas de valorización (Sebastián *et al.*, 2010).

El análisis de ciclo de vida (ACV), es el sistema a través del cual se analiza el ciclo completo que supone el aprovechamiento de un recurso, desde la obtención de la materia prima, hasta su retirada a vertedero. El ACV es una herramienta que permite comparar desde un punto de vista holístico, sistemático y científico los impactos producidos por el aprovechamiento, en este caso de la biomasa (Sebastián *et al.*, 2010). Permite conocer en qué fases del proceso se producen mayores impactos ambientales, para que de este modo pueden reducirse, comparando también con otras formas de aprovechamiento (Sebastián *et al.*, 2010).

El uso de la biomasa residual como materia prima para la obtención de biochar, es una interesante alternativa para minimizar los impactos producidos por el aprovechamiento de la biomasa. La producción de biochar, puede ser una herramienta para optimizar el proceso de ACV. Además en el caso de la producción de biochar a partir de sarmientos, existen estudios antes citados de Cuadrat (2011) y Ubalde *et al.* (2014) que ponen de manifiesto una reducción de la huella de carbono en la producción de vino y por tanto una mejora en el ACV del sector vitivinícola.

Como enmienda del suelo, cabe destacar que el presente año 2015, es el Año Internacional del Suelo, declarado por la FAO, Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. El suelo es un recurso natural limitado y frágil de

apenas dos metros de espesor, no renovable a escala humana. El suelo resulta de vital importancia como sustento para la vida y la seguridad alimentaria, por tanto resulta necesaria la sensibilización de la población mundial para su cuidado, calidad y conservación (FAO, 2015). Por todo esto, es muy importante conservar y conocer los suelos sobre los que se asientan tanto los cultivos, como los nuestros ecosistemas naturales.

El biochar, por su parte, tiene potencial para mejorar la calidad del suelo, ya que su estructura altamente porosa, es capaz de retener agua y nutrientes, para su disponibilidad tanto para las plantas, como para los microorganismos del suelo (FAO, 2015), lo cual también podría disminuir las necesidades de fertilizantes inorgánicos. Por otra parte, la retención de éstos, también disminuye la producción de lixiviados, evitando en parte la eutrofización de aguas subterráneas, ríos, y humedales. Además, la capacidad de retención del biochar, puede ser también una herramienta para la remediación de suelos contaminados.

El biochar presenta numerosos beneficios para el suelo, como por ejemplo los nutrientes contenidos en las cenizas del mismo. Estos minerales incluyen varios micronutrientes, macronutrientes y nutrientes esenciales para la captación biológica y, por lo tanto, representan valiosos recursos en la red alimentaria del suelo (Lehmann *et al.*, 2011).

La producción de biochar puede transformar la materia orgánica, en muchos casos procedente de residuos, en un promotor del suelo capaz de almacenar carbono, mejorar la calidad del suelo, aumentar la seguridad alimentaria y la biodiversidad del suelo, disminuir la erosión y evitar la eutrofización de las aguas (FAO, 2015).

A modo de resumen, la aplicación de biochar puede emplearse para mejorar la gestión ambiental mediante tres objetivos:

1. La mejora del suelo (tanto en su productividad, como evitando lixiviados y erosión).
2. La valorización de residuos (utilizando biomasa residual para este propósito).

3. La producción de energía (si la energía es capturada durante el proceso de producción de biochar) (Manyà, 2012).

En vista de ello, la producción de biochar a partir de biomasa residual parece ser una alternativa muy prometedora para integrar las medidas de secuestro de carbono, y la generación de energía renovable en la producción agrícola convencional (Lehmann *et al.*, 2009).

2. Antecedentes

Diversos estudios relacionados con la tecnología de la pirólisis de biomasa, se han llevado a cabo en la Escuela Politécnica Superior de Huesca (EPSH). El Grupo de Procesos Termoquímicos de la Universidad de Zaragoza (GPT) se encuentra vinculado a ellos.

Actualmente, se está ejecutando el proyecto de investigación “Desarrollo de catalizadores biomorficos obtenidos a partir de biomasa residual para producción de hidrógeno y refino de bio-oil” (Ref. ENE2013-47880-C3-1-R), proyecto concedido por el Ministerio de Economía y Competitividad en el marco del Plan Nacional de Proyectos de Investigación.

Dicho proyecto está coliderado por el Prof. Antonio Monzón Bescós —miembro del grupo de investigación “Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores” (CREG) de la Universidad de Zaragoza— y el Prof. Joan J. Manyà Cervelló, codirector de este TFG, y miembro del GPT.

La duración del proyecto es de cuatro años (2014-2017) y tiene como objetivo la producción de catalizadores metálicos y adsorbentes a partir de biochar, que a su vez ha sido obtenido mediante pirólisis de residuos agrícolas (alperujo de almazara, cañote de maíz y sarmiento de vid). El presente TFG se enmarca en el contexto de dicho proyecto.

En la actualidad sigue resultando necesario investigar acerca del proceso de descomposición térmica y su caracterización, ya que su complejidad hace difícil predecir cómo se comportará una biomasa dada en el proceso de pirólisis (Enders *et al.*, 2012). Por esto, el proceso de pirólisis debe abordarse específicamente para cada biomasa, y en función de la aplicación final del char (Brewer *et al.*, 2009; Keiluweit *et al.*, 2010; Manyà *et al.*, 2014). Además en este TFG se ha utilizado tanto N₂ como CO₂ como gas para realizar la pirólisis. El estudio de la reutilización de gases residuales obtenidos en combustión como el CO₂ en procesos de pirólisis a gran escala, es un aspecto innovador cuyo desarrollo resulta muy interesante.

2.1. Producción de biochar mediante pirólisis lenta

El biochar puede producirse a través de distintos procesos termoquímicos como pirólisis lenta, pirólisis rápida, carbonización *flash* o gasificación (Gaunt & Lehmann, 2008; Manyà, 2012). En la Tabla 2.1., puede verse un resumen de los diferentes procesos (IEA, 2007; Manyà, 2012).

Tabla 2.1. Procesos termoquímicos de pirólisis

Proceso	Condiciones	Fracción optimizada
Pirólisis lenta	400 – 600 °C T _r largo (> 3 min)	Sólida (char)
Pirólisis rápida	~ 500 °C T _r corto (10 – 20 s)	Líquida (<i>bio-oil</i>)
Carbonización <i>flash</i>	~ 600 °C; T _r muy corto (1 s) 1 – 2 MPa	Sólida (char)
Gasificación	> 800 °C 1 – 2 MPa	Gas (<i>syngas</i>)

Para optimizar la producción de biochar, la pirólisis lenta es la tecnología más adecuada, pues puede llegar a transformar hasta el 50% de la materia prima en biochar. La pirólisis lenta se caracteriza por velocidades de calentamiento bajas, y tiempo de residencia de la fase vapor elevados, que llevada a cabo a presión y temperatura moderadas, puede aumentar el rendimiento de la fracción de char (Antal & Grønli, 2003; Gaunt & Lehmann, 2008; Sebastián *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2010; Manyà, 2012).

El rendimiento a char (y_{char}) (ecuación 2.1) es un índice que proporciona información acerca de la cantidad de char producida respecto a la biomasa inicial, donde m_{char} corresponde a la masa seca de char obtenida tras la pirólisis, y m_{bio} a la masa de biomasa utilizada en base seca.

$$y_{char} = \frac{m_{char}}{m_{bio}} \quad (2.1)$$

El índice de carbono fijo (y_{FC}) (ecuación 2.2) además tiene en cuenta la composición del biochar producido, ya que relaciona el porcentaje de carbono fijo (%FC) presente en el biochar en relación al carbono inicial presente en la muestra, en base libre de cenizas (daf) (Antal *et al.*, 2000; Manyà *et al.*, 2014). Se define a continuación:

$$y_{FC} = \frac{m_{char}}{m_{bio}} \frac{\% FC}{100 * \% ceniza} \quad (2.2)$$

Donde %FC y %ceniza denotan el porcentaje de carbono fijo contenido en el carbón y el porcentaje de cenizas en la materia prima, respectivamente.

Se han identificado variables y factores que juegan un papel crítico durante el proceso de pirólisis: temperatura final (máxima temperatura alcanzada), tiempo de mantenimiento a la temperatura final, presión, tiempo de residencia del vapor, y la velocidad de calentamiento, además de otros parámetros que tiene que ver con la materia prima como contenido de humedad, el tamaño de partícula, el contenido de lignina y la composición de la materia mineral, pueden desempeñar un papel crítico en la eficiencia de producción del char (Antal *et al.*, 2000; Antal & Grønli, 2003; Manyà *et al.*, 2014).

De forma general, el rendimiento de carbón disminuye a medida que aumenta la temperatura final de pirólisis (Antal & Grønli, 2003). Sin embargo, el aumento de la temperatura final, produce un aumento del contenido de carbono fijo en el biochar, especialmente en el rango de temperatura de 300 a 500 °C (Antal *et al.*, 2000; Antal & Grønli, 2003; Manyà, 2012).

La presión es otro parámetro operacional con influencia en la formación de char. Al aumentar la presión en el proceso desde presión atmosférica a 0,5 – 3 MPa, aumentan el rendimiento del char y el contenido de carbono fijo (Mok & Antal, 1983; Pindoria *et al.*, 1998). El aumento de la presión puede mejorar el rendimiento de biochar, debido al aumento del tiempo de residencia del vapor, y en consecuencia, al aumento del tiempo de contacto con la matriz sólida a nivel de intra e inter partícula (Antal & Grønli, 2003; Manyà, 2012). Por otra parte, la presión puede influir negativamente en la porosidad, ya que el char secundario es poco poroso y la deposición de éste puede

producir la obstrucción de los poros del char primario (Melligan *et al.*, 2011; Manyà, 2012).

Sin embargo, a día de hoy no se conoce realmente cuál es el efecto intrínseco de la presión. En otras palabras, si un aumento de la presión va acompañado de un aumento del tiempo de residencia de la fase vapor (por ejemplo, manteniendo constante el caudal de gas inerte), se estará evaluando dos factores. Es por ello que el efecto de la presión, debe estudiarse manteniendo constante el tiempo de residencia de la fase vapor mediante el correspondiente ajuste del caudal de gas inerte. Adoptando esta metodología, Manyà *et al.* (2014) estudiaron el efecto de la presión y la temperatura final durante la pirólisis de sarmientos. En este estudio, se observó que la presión absoluta no influyó en la estabilidad potencial del biochar producido, pero sí el aumento de la temperatura final de pirólisis, que elevó significativamente la aromaticidad del biochar. Este efecto positivo de la temperatura en el rendimiento a carbono fijo fue menos pronunciado, y sólo significativo cuando se utilizaron partículas más grandes de sarmientos (Manyà, *et al.*, 2014).

En el caso de los sarmientos, un tamaño de partícula de sarmiento mayor, produce un aumento simultáneo en el rendimiento a carbono fijo, el porcentaje de carbono aromático, y el pH. Por ello, la estabilidad potencial del biochar derivado de sarmientos se determina principalmente por el tamaño de partícula. Estas conclusiones resultan interesantes desde las perspectivas operacional y económica, ya que el triturado previo puede simplificarse o eliminarse (Manyà *et al.*, 2014).

La cantidad de masa utilizada en el proceso, influye en el mecanismo de pirólisis de forma que el peso de la muestra influye sobre la transferencia de calor en la materia del reactor. Un aumento de la masa puede limitar la difusión de volátiles, y aumentar así las reacciones secundarias de producción de char (Antal *et al.*, 1980).

Las principales variables asociadas a la estabilidad del char en el suelo son los ratios molares $H:C$ y $O:C$, y el grado de aromaticidad del carbono.

Los ratios $H:C$ y $O:C$ se relacionan con la estabilidad del char, donde el carbono que se encuentra en el denominador se refiere al carbono orgánico presente (Enders *et al.*,

2012). El ratio $H:C$ se relaciona con la fracción de carbono lábil (que se descompone fácilmente), de forma que cuanto más reducido es su valor, mayor estabilidad. El porcentaje de carbono aromático del biochar también está directamente correlacionado con la estabilidad del char: a mayor valor, mayor estabilidad. El porcentaje de C aromático está correlacionado normalmente con el ratio $H:C$. Por ello, para evitar costes elevados asociados a los análisis por Resonancia Magnética Nuclear (RMN C¹³), se suele utilizar el ratio $H:C$ como variable indicativa. Los ratios de $H:C$ y $O:H$ también se relacionan con el porcentaje de volátiles del char. La materia volátil por encima del 80% (en base seca libre de cenizas o *daf*) puede indicar carbonos sin capacidad de secuestro de CO₂; una materia volátil por debajo del 80% en masa, y un ratio $O:C$ por encima de 0,2 o $H:C$ por encima de 0,4 puede indicar una capacidad de secuestro moderada; y una materia volátil por debajo del 80% en masa, y un ratio $O:C$ por debajo de 0,2 o $H:C$ por debajo de 0,4 puede indicar un alto potencial de secuestro de CO₂ (Enders *et al.*, 2012).

Por otra parte, se ha relacionado el grado de aromaticidad del carbono con la temperatura de pirólisis, donde un incremento de la temperatura final de pirólisis de 350 a 600 °C, aumentó el grado de aromaticidad del carbono presente en el biochar, incrementándose en un 15% de carbono (% en masa) en anillos aromáticos (Nguyen *et al.*, 2010).

El biochar, puede utilizarse también como enmienda del suelo debido a que proporciona al suelo un gran contenido en carbono, y con ello de materia orgánica. Esto otorga al suelo propiedades que le permiten una mayor facilidad para la germinación de las plantas, exploración de las raíces y movimiento de la micro fauna del suelo. Además, el pH de carácter básico del biochar — óptimo entre 6 y 8 —, es capaz de corregir en parte la acidez del sustrato edáfico (Van Zwieten *et al.*, 2010; Lehmann *et al.*, 2011).

El biochar tiene potencial para mejorar las características intrínsecas del suelo (Enders *et al.*, 2012). Debido a su porosidad, puede aumentar la capacidad de suelo para retener agua y nutrientes, además de mejorar la capacidad de intercambio catiónico (CIC) y el pH del mismo (Lehmann *et al.*, 2003; Ayodele *et al.*, 2009; Laird *et al.*, 2010;

Van Zwieten *et al.*, 2010). Por otra parte, el biochar puede disminuir la erosión evitando la escorrentía superficial, y reducir la lixiviación, lo cual resulta de interés para absorber y retener pesticidas o metales pesados en el suelo, por lo que se ha utilizado en restauración de suelos contaminados (Major *et al.*, 2010).

2.2. La pirólisis en atmósfera de CO₂

Además de favorecer el secuestro de carbono y propiciar una disminución de GEI, el reciclaje de CO₂ de los gases residuales en el proceso de pirólisis es algo que podría ser económicamente beneficioso. Esto supone una ventaja añadida al proceso de pirólisis de biomasa para la producción de biochar.

De forma general, los gases utilizados en la pirólisis son nitrógeno o argón. En los últimos años, se está introduciendo el uso de dióxido de carbono, sin embargo su utilización, especialmente a bajas temperaturas se ha estudiado poco, por lo que la literatura que cubre la pirólisis en un ambiente de CO₂ a temperaturas bajas, es muy escasa (Pilon & Lavoie, 2013).

En estudios de pirólisis de biomasa realizados en atmósfera de CO₂, mediante un proceso térmico de tipo discontinuo y análisis gravimétrico térmico diferencial (*dTG*), las curvas obtenidas presentaban dos etapas en las reacciones, y por tanto, dos pasos de descomposición:

1. las primeras reacciones se aceleran significativamente,
2. las reacciones secundarias se desplazaban a temperatura más baja en presencia de CO₂ (Jindarom *et al.*, 2007).

Por otra parte, en una atmósfera de CO₂ se encontró que éste tiene una clara influencia en el proceso de pirólisis. Esto puede deberse principalmente a dos aspectos:

1. disminución en el rendimiento del char, y cambio en sus propiedades; y

- en el aumento del rendimiento del gas de pirólisis, y su composición (Guizani *et al.*, 2014).

Por lo tanto puede decirse que a temperaturas moderadas de pirólisis (300-600 °C) bajan los rendimientos de char y se favorece el aumento de líquidos, así como de los gases no condensables (Pilon & Lavoie, 2013; Guizani *et al.*, 2014).

En ensayos realizados con cañote de maíz, el char ha disminuido en presencia de CO₂ (Zang *et al.*, 2011). Aunque por otra parte, el char producido en atmósfera de CO₂ tiene una mayor superficie específica en comparación con el obtenido bajo atmósfera de N₂ (Boateng *et al.*, 2007; Jindarom *et al.*, 2007; Brewer *et al.*, 2009; Duan *et al.*, 2009; Guizani *et al.*, 2014). El char obtenido tuvo un aumento de su superficie específica (S_{BET}) de hasta unas 20 veces en entornos de CO₂ con respecto a N₂ (Tabla 2.2)(Pilon & Lavoie, 2011; Pilon & Lavoie, 2013).

Tabla 2.2. Superficie específica del char (S_{BET}) en diferentes atmósferas (Pilon & Lavoie, 2011)

Condiciones	η_{char} (kg kg ⁻¹ base seca)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)
500 °C N ₂ 1 atm	15,9	82
500 °C CO ₂ 1 atm	13,6	189

El rendimiento a líquido y su composición, dependen de la composición del gas de arrastre (Zhang *et al.*, 2011; Guizani *et al.*, 2014). El CO₂ influye en el producto líquido mediante el aumento de los compuestos oxigenados, disminuyendo así los compuestos alifáticos a través de la inserción de CO₂ en los compuestos alifáticos insaturados, resultando en la formación de carboxílicos y cetonas (Jindarom *et al.*, 2006).

Con respecto a la distribución del producto líquido, en los ensayos realizados por Zang *et al.* (2011) con cañote, se observó una ligera disminución en los líquidos condensables acompañado de un ligero aumento del contenido de agua, y menor fracción de orgánicos en el líquido de pirólisis. Por otra parte, la utilización de una atmósfera de CO₂ ha llevado a un aumento de producción de ácido acético en comparación con las otras atmósferas. Los compuestos ácidos obtenidos con N₂ fueron

del 9% (en masa del líquido), mientras que se incrementaron a 16% utilizando CO₂. Para ello se presentan dos mecanismos posibles: o bien el CO₂ reacciona con los compuestos volátiles activos, o con el char de la biomasa. La primera hipótesis parece ser más plausible en vista de la temperatura de pirólisis (Zhang *et al.*, 2011).

En cuanto a la composición del gas, el uso de CO₂ parece aumentar la concentración de CO (Guizani *et al.*, 2014). El contenido de CO en atmósfera de N₂ es del 35,4% del total del gas, mientras que en atmósfera de CO₂ es del 42,8% (Pilon & Lavoie, 2013). Esto puede ser debido a reacciones homogéneas y heterogéneas entre el CO₂ con otros gases y el char (Guizani *et al.*, 2014). El rendimiento a CO₂ se ha observado que disminuye en comparación con el rendimiento obtenido en una atmósfera de N₂ (Guizani *et al.*, 2014).

Sin embargo a temperatura bajas (300 °C) el contenido de dióxido de carbono fue también menor en el entorno de CO₂ que en N₂, lo que sería coherente con la posible promoción de la reacción de Boudouard inversa (Pilon & Lavoie, 2013). La reacción de Boudouard inversa (ecuación 2.3), es una reacción química empleada para gasificar el carbón con dióxido de carbono, y obtener monóxido de carbono.



La reacción se ve favorecida termodinámicamente a temperaturas más elevadas (ya que es endotérmica). Sin embargo, un entorno de CO₂ podría favorecer la reacción inversa aun a bajas temperaturas. Este hecho explicaría, entre otras cosas, el descenso en el char producido, y el aumento del contenido de CO en el gas de pirólisis (Pilon & Lavoie, 2013).

Por otra parte, en una atmósfera de CO₂ y con carbón como materia prima, los volátiles aumentan su rendimiento cuando la temperatura se incrementa, y disminuye a medida que aumenta la velocidad de calentamiento (Duan *et al.*, 2009). Los resultados de este trabajo se muestran en la Figura 2.1 donde los porcentajes expresan en rendimiento del gas frente a los productos totales.

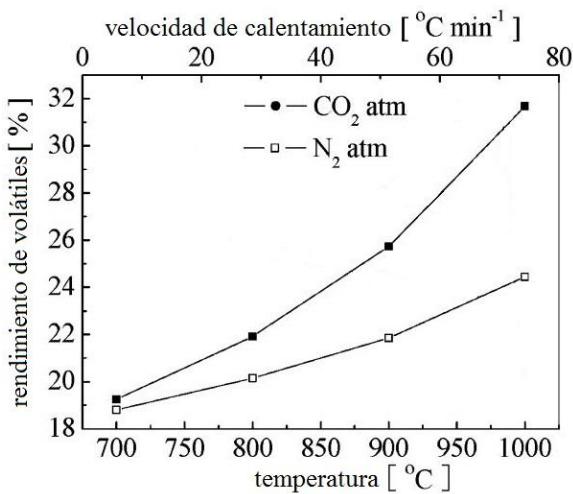


Figura 2.1. Efectos de la temperatura y la velocidad de calentamiento en el rendimiento de los volátiles (Duan *et al.*, 2009)

Respecto al contenido en cenizas del char, éste fue significativamente menor a 500 °C en atmósfera de CO₂ lo que podría ser el resultado de la interacción del CO₂ con los minerales presentes en la biomasa. Otros estudios señalan que el contenido inorgánico presente en la biomasa, puede tener un efecto catalítico sobre los mecanismos de la pirólisis de la biomasa (Di Blasi *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2014). En general, eso podría significar que el CO₂ inhibe la acción catalítica de algún contenido inorgánico de la biomasa. Esta hipótesis podría verificarse con análisis del contenido inorgánico del char (Pilon & Lavoie, 2013).

3. Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo es comparar el efecto de la atmósfera de pirólisis (N_2 o CO_2) en el rendimiento y las propiedades del biochar obtenido. Entre las propiedades del biochar, cabe destacar las que están relacionadas con la estabilidad potencial del carbono presente en el mismo: el rendimiento a carbono fijo (y_{FC}), el contenido de carbono fijo (%FC) en el char, y los ratios molares $H:C$ y $O:C$. Se persigue la formación de un biochar estable, resistente a la actividad microbiana, para utilizarse como sumidero de carbono en el suelo.

El objetivo principal no podría llevarse a cabo sin la consecución de los siguientes objetivos secundarios:

- Montaje y puesta a punto de la planta de pirólisis.
- Establecer un protocolo para la realización de los experimentos
- Preparación de los materiales y los métodos que harán posible el análisis y caracterización de los productos obtenidos en la pirólisis: cuantificación de la composición del gas por cromatografía, titulación para conocer el contenido en agua del líquido, y los análisis inmediato y elemental de la biomasa inicial y del char obtenido.

4. Material y métodos

En este apartado se describen los aspectos relacionados con los materiales empleados y la metodología experimental adoptada para la elaboración de los experimentos. Se incluye la descripción de los métodos utilizados para la caracterización de la materia prima, la descripción de los equipos utilizados, y los métodos de caracterización de los productos.

4.1. Caracterización de los sarmientos

4.1.1. Procesamiento inicial del sarmiento

Para que el material sea lo más homogéneo posible, se ha procedido al cribado del mismo, preparándose tres fracciones diferentes (Tabla 4.1). Todas ellas provienen del sarmiento obtenido en una poda convencional en Viñas del Vero, el cual se trituró posteriormente mediante una picadora industrial.

Este sarmiento ya picado, se ha separado con un tamiz de luz de *ca.* 1 cm² de las cuales, la fracción gruesa se reserva, la media se ha usado en el reactor, y la fina se somete a un segundo cribado para los análisis termogravimétricos (TGA) en termobalanza. Para el segundo cribado, se utilizaron dos tamices de 203 mm de diámetro, uno con malla de 0,85 mm de luz y el otro con malla de 0,425 mm de luz, de manera que la fracción a utilizar sea la comprendida entre esas medidas.

Tabla 4.1. Fracciones de sarmientos utilizadas

Fracción

Gruesa	$\emptyset < 10 \text{ mm}$
Media	$0,85 \text{ mm} < \emptyset < 10 \text{ mm}$
Fina	$0,425 \text{ mm} < \emptyset < 0,85 \text{ mm}$

Para obtener mayores rendimientos, tanto en la producción de char (y_{char}) como en la retención de carbono (y_{FC}), se requieren tamaños de partículas grandes ($>1\text{cm}$) (Antal *et al.*, 2003), es por ello que se decidió trabajar con la fracción media, expuesta en la Tabla 4.1.

4.1.2. Análisis inmediato

Con la granulometría media seleccionada (Tabla 4.1), se realizó el análisis inmediato para determinar el contenido en humedad, compuestos volátiles, carbono fijo y cenizas. El procedimiento que se siguió, está basado en procedimientos estandarizados ASTM (D3173 para la humedad, D3174 para las cenizas, y D3175 para la materia volátil), y es el siguiente:

- Las muestras se colocan en un crisol (previamente tarado, la masa del crisol se denomina m_0 , crisol más muestra m_1), se someten a una temperatura de 105 °C durante dos horas en estufa, y se dejan enfriar en un desecador, este paso corresponde al parámetro m_2 . La pérdida de masa en esta parte se atribuye a la humedad.
- Seguidamente las muestras se introducen en un horno de mufla a 750 °C, con el crisol tapado, durante 7 minutos. Transcurrido ese tiempo se sacan, se dejan enfriar sin destaparse en el desecador. Se pesan para determinar el contenido en materia volátil, ahora la masa correspondiente será m_3 .
- Ya con el crisol destapado, se introduce de nuevo en la mufla a una temperatura de 750 °C durante 90 minutos. El residuo final en cada crisol (m_4), corresponde a las cenizas y, por diferencia, se calcula el carbono fijo.

Los cálculos realizados se corresponden a las siguientes fórmulas (4.1) para la humedad, (4.2) para los volátiles, (4.3) para las cenizas, y (4.4) para el carbono fijo, que se obtiene por diferencia.

$$\%_{humedad} = (m_1 - m_2) / m_0 * 100 \quad (4.1)$$

$$\%_{volátiles} = (m_2 - m_3) / m_0 * 100 \quad (4.2)$$

$$\%_{cenizas} = (m_3 - m_4) / m_0 * 100 \quad (4.3)$$

$$\%_{humedad} + \%_{volátiles} + \%FC + \%_{cenizas} = 100 \quad (4.4)$$

En la fórmula 4.4, los parámetros se corresponden con:

- $\%_{humedad}$ es porcentaje de humedad
- $\%_{volátiles}$ es porcentaje de compuestos volátiles
- $\%FC$ es porcentaje de carbono fijo
- $\%_{cenizas}$ es porcentaje de cenizas

Los resultados obtenidos del análisis inmediato del sarmiento se expresan en porcentaje en masa, se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Análisis inmediato de los sarmientos de vid (% en masa)

	Humedad %	Volátiles %	Cenizas %	Carbono fijo %
	7,49	67,26	0,96	24,29
σ (n=3)	0,683	1,119	0,042	1,918

4.1.3. Análisis elemental

Se ha llevado a cabo mediante un analizador elemental LECO micro CHNS en los laboratorios del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) perteneciente a la Universidad de Zaragoza. Se realiza mediante una técnica donde la muestra se oxida completa e instantáneamente mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000 °C. Los diferentes productos de combustión (CO₂, H₂O y NO₂) se transportan por medio del gas portador (He) a través de un tubo de reducción, y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorvidos térmicamente. Por último, los gases son cuantificados mediante un detector de conductividad térmica (TCD) que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla. El análisis

elemental del sarmiento, se muestra en la Tabla 4.3. (en porcentaje másico, y en base seca libre de cenizas). El oxígeno se calcula por diferencia.

Tabla 4.3. Análisis elemental de los sarmientos de vid

	C%	H%	O%	N%	S%
	47,08	5,295	46,39	0,666	0,568
σ (n=3)	0,140	0,900	-	0,056	0,129

4.2. Análisis termogravimétrico

Se han llevado los análisis termogravimétricos (TGA) con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura en el proceso de pirólisis. Se ha utilizado una termobalanza de la marca CI Electronics Ltd., modelo MK2, con precisión de 0,1 μ g. El esquema puede verse en la Figura 4.1.

La temperatura de pirólisis más favorable para el sarmiento ya fue evaluada previamente en un Trabajo Fin de Máster, Ortigosa (2013). Dicho estudio se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo de menores dimensiones al utilizado en este TFG, determinándose que a la temperatura de 600 °C se obtenía un mayor y_{FC} en el rango de estudio entre 400 y 600 °C. El presente estudio se centra en analizar el efecto del N₂ y CO₂ en la pirólisis, por ello, es conveniente volver a estudiar el efecto de la temperatura.

El gas de pirólisis se alimenta por la entrada de inertización de la termobalanza con un caudal de 200 mL min⁻¹, y por la entrada de reactantes con un caudal de 200 mL min⁻¹, ambos constantes (Figura 4.1). El nitrógeno utilizado es de pureza 5.0, y el dióxido de carbono tiene una pureza de 4.5.

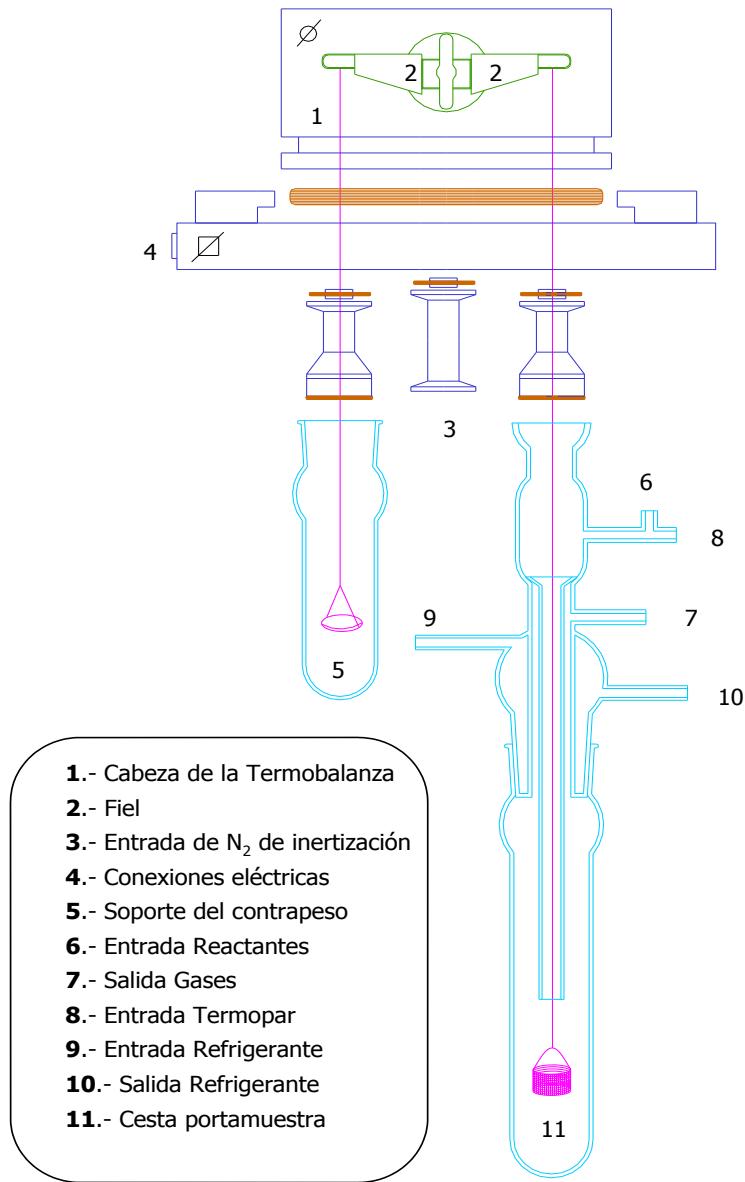


Figura 4.1. Esquema del equipo TGA

Para conocer el efecto de las corrientes de gas, denominado *efecto boyo* que altera el peso registrado por la balanza, se realizó un blanco (masa de muestra nula manteniendo invariables el resto de parámetros), el cual dio un valor de 1,07 mg a corregir de los experimentos realizados.

El *efecto boyo* se produce debido a que el aumento de la temperatura, provoca el aumento del volumen del gas (N_2 o CO_2), aunque este se introduce con un caudal constante durante todo el ensayo (200 mL min^{-1}), esto hace que se aumente a su vez el

efecto de empuje sobre la cestilla de la termobalanza, provocando un falseo en los resultados ya que este empuje hace que se registre un aumento de masa en el termograma.

La termobalanza registra una señal que corresponde a la pérdida de masa a lo largo del tiempo pero que no se corresponde con la masa real colocada en la cesta porta muestra. Para corregir esa señal se utiliza la siguiente ecuación 4.5:

$$m_t = m_i - (L_0 - L_t) \quad (4.5)$$

donde:

- m_i es la masa inicial
- m_t es la masa en el tiempo t
- L_0 es la señal inicial de la termobalanza
- L_t es la señal de la termobalanza en el tiempo t

El valor de masa obtenido se ha normalizado respecto a la masa inicial, utilizando la expresión:

$$m = m_t / m_i \quad (4.6)$$

donde m_t es el valor de la masa en cada instante de tiempo t.

De la curva obtenida, puede calcularse el rendimiento de la masa a material carbonoso, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$y_{char} = m_{char} / m_{bio} \quad (4.7)$$

donde:

- y_{char} es el rendimiento de producción de material carbonoso (kg kg^{-1} de biomasa en base seca)
- m_{char} es la masa final de material carbonoso
- m_{bio} es la masa inicial en base seca

Cada experimento se realizó con una masa inicial de ca. 40 mg. Los ensayos realizados se resumen en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Ensayos realizados en TGA

código	atm	T^a (°C)	P (MPa)	Q_{gas} (mL min ⁻¹)	rampa (°C min ⁻¹)
1	N ₂	400	0,1	200	5
2	N ₂	500	0,1	200	5
3	N ₂	600	0,1	200	5
4	CO ₂	400	0,1	200	5
5	CO ₂	500	0,1	200	5
6	CO ₂	600	0,1	200	5

Los parámetros de la Tabla 4.4 se corresponden con:

- código, es el nombre para denominar cada experimento
- atm, atmósfera de pirólisis
- T^a , temperatura final alcanzada en el experimento
- P , presión alcanzada en el experimento
- rampa, es la velocidad de calentamiento del horno
- Q_{gas} , caudal de gas de pirólisis introducido en el reactor

Posteriormente, se realizó un análisis inmediato de cada char, a partir de los cuales, se calculó el rendimiento a carbono fijo mediante la ecuación 4.8.

$$y_{FC} = y_{char} \frac{\% FC}{100 - \% ceniza} \quad (4.8)$$

donde:

- y_{FC} es el rendimiento del carbono fijo del char (kg kg⁻¹ de biomasa en base seca)
- y_{char} es el rendimiento de producción de material carbonoso (kg kg⁻¹ de biomasa en base seca)
- %FC es el porcentaje de carbono fijo del char
- %ceniza es el porcentaje de cenizas presente en la biomasa

4.3. Planta de pirólisis a presión

En este apartado, se exponen los componentes de la instalación de pirólisis (Figura 4.2) así como las tareas llevadas a cabo para su montaje. También se describe el procedimiento experimental. Para mayor detalle de la instalación, ver Anexo I.

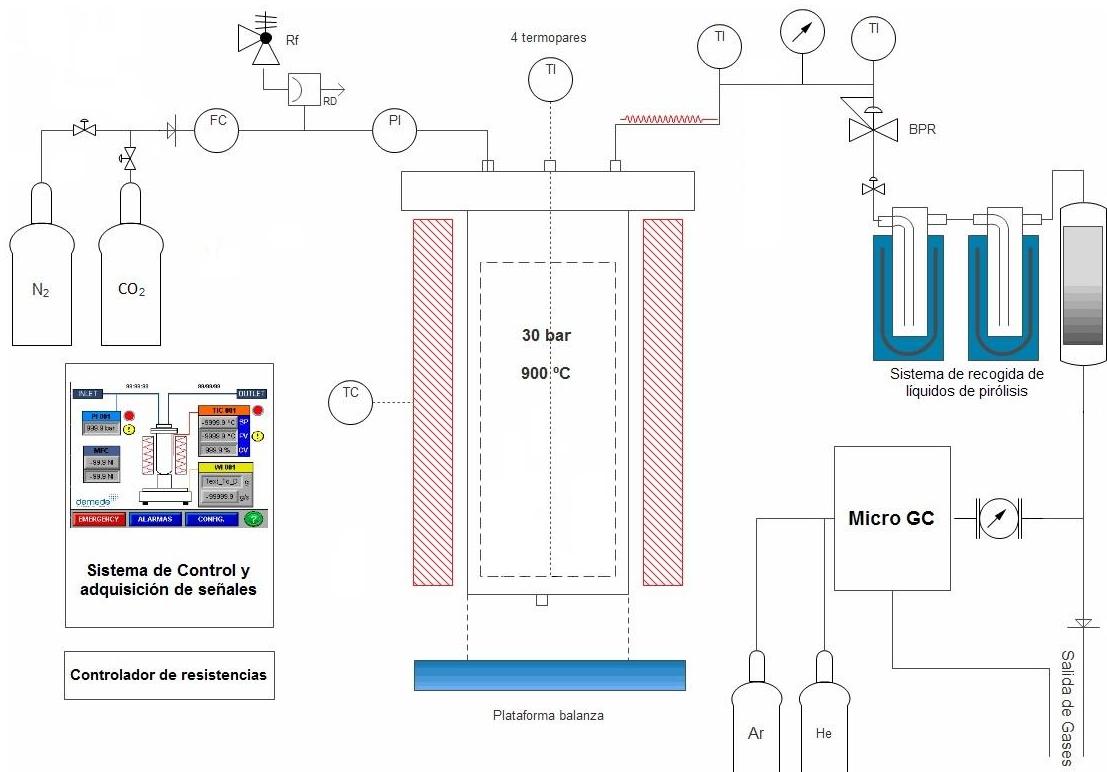


Figura 4.2. Esquema de la planta de pirólisis presurizada

El equipo se compone de los siguientes sistemas: reactor de alta presión y temperatura, horno radiante de alta temperatura, elevador, sistema de pesaje y sistema de control y adquisición de señales (Figura 4.3).

Reactor de pirólisis de alta presión y temperatura

El reactor se compone de un cuerpo cilíndrico con fondo semiesférico, construido en aleación Avesta 253MA (acero inoxidable refractario). El volumen es aproximadamente

de 6 litros totales, y cuenta con cesta de soporte para el material a pirolizar de 4 litros de capacidad, construida en malla de aleación Monel. Las condiciones de diseño y operación máximas del equipo son 3,0 MPa y 900°C.

En la tapa del reactor se encuentran entradas y salidas del mismo. La línea de entrada de 8 mm donde se ubica el sensor de presión, disco de ruptura tarado a 4,0 MPa, y válvula de seguridad tarada a 3,2 MPa. La salida es en tubo de 10 mm y cuenta con válvula de alta temperatura. También cuenta con un termopozo para la inserción de termopares que permitan visualizar la temperatura en el interior del reactor a distintas alturas.

El reactor cuenta con una camisa aislante para su tapa para disminuir las pérdidas de calor. Ésta debe colocarse de forma que su peso no influya en la balanza, por lo que debe quedar apoyada directamente en el horno, sin estar en contacto con el reactor.

Horno radiante de alta temperatura

Es el equipo de calentamiento para el reactor. El horno radiante alcanza una temperatura máxima de operación 1000 °C en superficie. Cuenta con dos aperturas, una superior, de 200 mm para el paso del reactor; y una inferior de 125 mm para el paso del tubo cerámico que hace de apoyo al reactor. El horno lleva asociado un sistema de control de temperatura. Éste permite la configuración de rampa de temperatura de diferente velocidad.

Sistema de control y monitorización central

Se trata del equipo que permite el control y supervisión de la planta, y la adquisición de datos del ensayo. El equipo de control y monitorización está basado en PLC (*Programmable Logic Controller*). El cuadro de control cuenta con una interfaz táctil, para actuación y supervisión directa, una seta de emergencia en su frontal, y un interruptor de encendido y apagado.



Figura 4.3. Vista general de la planta de pirólisis presurizada

La planta de pirólisis se completa con los siguientes componentes auxiliares:

- **Controladores de caudal mísico (Mass Flow Controller, MFC).** Una unidad controla el caudal de gas a la entrada al sistema, y otra mide el caudal de gas generado, ambos en un rango entre $0,4\text{--}20\text{ L min}^{-1}$ en CN.
- **Regulador de presión aguas arriba (Back Pressure Regulator, BPR).** Válvula de alivio para controlar la presión a la que está sometido el sistema.
- **Sistema de limpieza del gas a la salida.** Serie de trampas de condensados compuesta por dos condensadores dispuestos en sendos recipientes Dewar con hielo, más un filtro de algodón, donde se retienen el agua y la fracción líquida condensable o alquitranes, y por último en el filtro los aerosoles (Figura 4.4).
- **Campana extractora.** Los gases a la salida de las trampas que no son analizados en el cromatógrafo, salen al exterior por medio de la campana extractora.
- **Analizador de CO.** Marca MSA Ultima XE, con un rango de medición de 0–100 ppmv de CO. Se trata de un elemento de seguridad colocado en la pared del laboratorio que funciona las 24 horas del día (Figura 4.4).



Figura 4.4. Sistema de condensación y analizador de CO

4.4. Procedimiento experimental

En este punto se describe el protocolo de trabajo seguido en la planta de pirólisis presurizada. No se van a dar nociones de seguridad en laboratorios, aunque para estos experimentos, es necesario tomar ciertas precauciones, como el uso de bata de laboratorio, gafas de seguridad, guantes, y mascarilla de gas. El montaje de la planta para cada experimento, se realiza a través de los siguientes pasos:

- La cesta del reactor deberá estar desprovista de cualquier residuo, por lo que se deberá limpiarse antes de ser pesada. Anotar el peso de la cesta vacía.
- Introducir *ca.* 400 g de sarmiento, pesar y anotar el valor. La cesta llena, deberá introducirse en el reactor de forma que quede lo más recta posible sobre la base.
- Comprobar el estado de la junta del reactor, colocar la tapa del reactor cuidadosamente, y asegurarse que el termopozo atraviese correctamente el lecho de biomasa.
- Disponer la brida que se atornilla al reactor, de forma que las marcas entre el reactor y brida coincidan. Colocar los tornillos previamente engrasados y bien apretados para garantizar la estanqueidad del sistema.

- Introducir el reactor en el horno con ayuda del elevador, cuidando que no roce ni se apoye en las paredes del mismo.
- Conectar la entrada y salida de gas del reactor. Introducir los termopares en el reactor a través del termopozo. Colocarlos a diferentes alturas (Figura 4.5).
- Hacer una prueba de estanqueidad introduciendo un flujo constante de gas al sistema.
- Colocar la camisa aislante al reactor.
- Encender la campana extractora.
- Comprobar que el lector de CO funciona.
- Dar paso a la rampa de calentamiento (Figura 4.6) desde el sistema de monitorización central e iniciar el experimento. Presurizar el sistema a la presión de trabajo.
- Alcanzada la temperatura final, se detiene el programa de calentamiento, a causa de la inercia térmica, la temperatura final de pirólisis puede mantenerse hasta 30 min.
- Al finalizar el ensayo, se esperará a que el sistema baje de temperatura, para parar el flujo del gas utilizado y proceder a la pesada del líquido obtenido. Posteriormente almacenamiento del líquido en nevera. Limpieza del sistema de condensación.
- Finalmente con el reactor frío, destapar el mismo y extraer la cesta con el char, para su pesada. Una vez pesado, se guarda en una bolsa para su análisis posterior.

En la Figura 4.5 muestra gráficamente la colocación de los termopares en el reactor. Se colocan 4 termopares denominados TC0, TC1, TC2 y TC3. La cestilla tiene 36,5 cm de alto. El lecho de sarmiento ocupa *ca.* 27 cm. Los termopares se colocan de forma que TC0 se encuentre en el fondo del lecho, TC1 se sitúe en su mitad, el TC2 justo en la superficie del mismo, y el TC3 fuera del lecho.

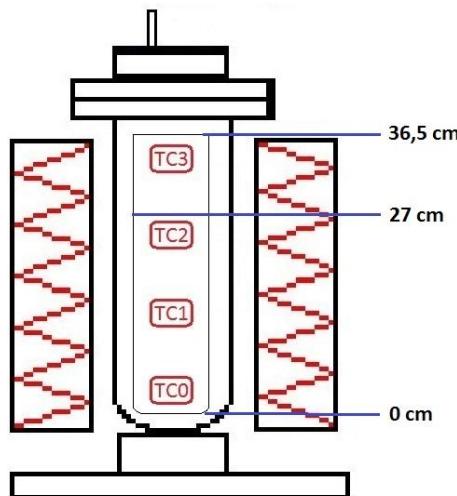


Figura 4.5. Colocación de los termopares a diferentes alturas

En el presente TFG se realizaron cuatro experimentos en la planta de pirólisis presurizada, cuyas condiciones experimentales se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Condiciones experimentales en la planta de pirólisis

código	atm	T^a (°C)	P (MPa)	t (s)	Q_{gas} (LCN min ⁻¹)
N₂ 0,1	N ₂	600	0,1	174	0,6
N₂ 1	N ₂	600	1	174	5,7
CO₂ 0,1	CO ₂	600	0,1	174	0,6
CO₂ 1	CO ₂	600	1	174	4,0

Los parámetros de la Tabla 4.5 se corresponden con:

- código, es el nombre para denominar cada experimento
- atm, atmósfera de pirólisis
- T^a , temperatura final alcanzada en el experimento
- P , presión alcanzada en el experimento
- t , tiempo de residencia del gas en el reactor
- Q_{gas} , caudal de gas de pirólisis introducido en el reactor

La Figura 4.6 muestra una rampa cuya temperatura máxima es de 720 °C. Ésta es la temperatura de consigna que se establece para alcanzar la temperatura final en el centro del lecho, que será de 600 °C. La rampa de temperatura ha sido la misma en

todos los experimentos modificándose únicamente el caudal de gas que entra en el sistema, $5,7 \text{ l min}^{-1}$ en los experimentos a $1,0 \text{ MPa}$ y $0,6 \text{ l min}^{-1}$ a $0,1 \text{ MPa}$, con el objetivo de determinar el efecto intrínseco de la presión manteniendo constante el tiempo de residencia del gas (Tabla 4.5).

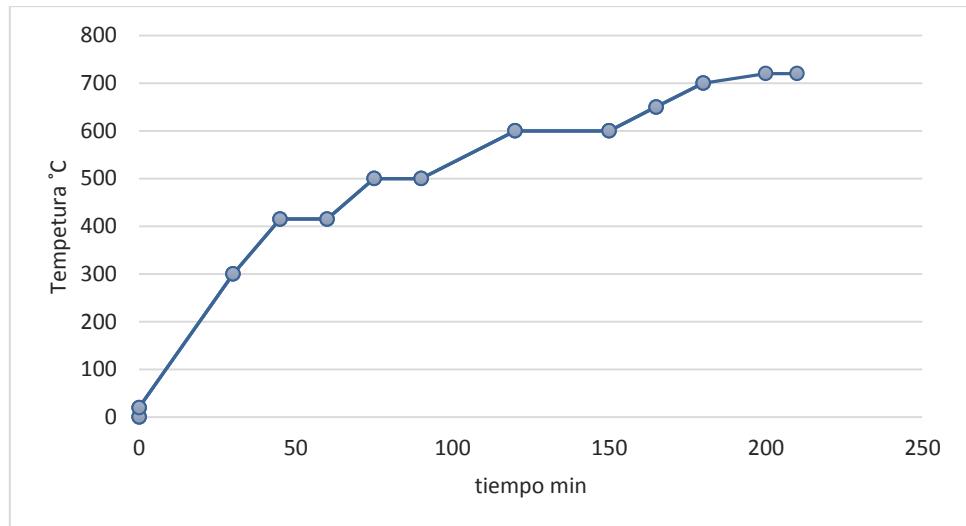


Figura 4.6. Rampa de calentamiento del reactor

4.5. Métodos de análisis

4.5.1. Caracterización del char

Las propiedades objeto de estudio han sido el rendimiento a carbono fijo (y_{FC}), los ratios molares $H:C$ y $O:C$, la superficie específica (S_{BET}) y el diámetro medio de poro (D_{AVG})

Para los análisis inmediato y elemental del biochar, se seguirá el mismo procedimiento que el realizado para la materia prima bruta, y que se encuentra descrito en el punto 4.1.

Ratios molares

Como se ha comentado en el punto 2.1, los ratios molares $H:C$ y $O:C$ son indicadores de la estabilidad del biochar. Se calculan a partir de los análisis elementales del biochar. En este sentido, estudios previos sostienen que un ratio molar $H:C$ inferior a 0,4 y un ratio molar $O:C$ inferior a 0,2 puede indicar un alto potencial para secuestrar carbono (Enders *et al.*, 2012).

Superficie específica

Por último, se ha llevado a cabo el análisis del área de superficie (S_{BET}) del biochar en los laboratorios del grupo de investigación de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) perteneciente a la Universidad de Zaragoza.

Se llevó a cabo por medio de adsorción física de N_2 a -196 °C, en un analizador de adsorción de gas TriStar 3000 (Micromeritics, EE.UU.), usando el modelo de Brunauer-Emmet-Teller (BET), a partir de datos obtenidos de adsorción a bajas presiones relativas (0,05-0,02). El volumen total de poros (V_t) se determinó a partir de la adsorción específica de N_2 a $p/p_0 = 0,99$. El diámetro medio de poro (D_{AVG}) se calculó a partir de los parámetros V_t y S_{BET} .

4.5.2. Análisis del líquido de pirólisis con el método Karl-Fischer

La masa final del líquido obtenido, se calcula por diferencia de pesada de todos los elementos que constituyen el sistema de recogida del líquido (condensador, borboteador, filtro de algodón y conexiones). La muestra se conserva en nevera para que mantenga sus propiedades.

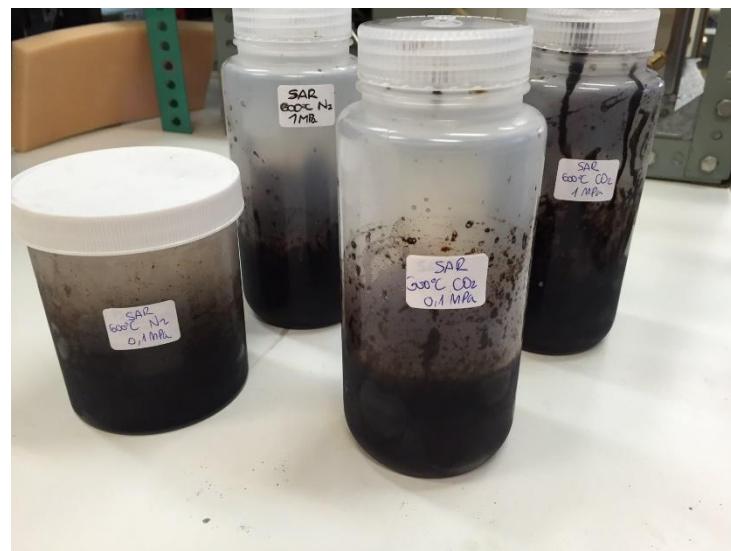


Figura 4.6. Viales de condensados para analizar

El contenido en agua del líquido de pirólisis se calcula mediante el método de valoración de Karl Fischer. El análisis se realiza con un aparato marca Methohm, modelo 870 KF tritino plus, que lleva adosado el matraz modelo 801 Stirrer (Figura 4.7). Para la valoración se requiere de un reactivo HYDRANAL-COMPOSITE 5 en metanol como medio de trabajo en el que se diluye la muestra, agua destilada para determinar el blanco, y la muestra (Scholz, 2006).



Figura 4.7. Aparato y reactivos para la titulación Karl-Fischer

Pasos para realizar el análisis Karl-Fischer:

- Comenzar la valoración vertiendo *ca.* 25 cm³ de metanol dentro del matraz. Se selecciona el método de análisis *KFT Ipol* en el *display* y se inicia.
- Proseguir añadiendo agua destilada con una jeringuilla. Ésta se pesa antes y después de añadir el agua. El aparato añade y agita automáticamente el medio de trabajo y la muestra hasta cuantificarla. Se anota el valor del reactivo tomándolo como valor patrón o blanco.
- Se realiza el mismo proceso, vertiendo la muestra de los condensados con una jeringuilla limpia, y se anota el volumen de reactivo gastado.

Puede repetirse el proceso hasta que el matraz se llene, en este momento habrá de vaciarse y limpiarse. Para calcular el contenido de agua presente en la muestra se aplica la fórmula 4.9:

$$\% H_2O = \frac{V_{reactivo}/ m_{muestra}}{V_{reactivo}/ m_{blanco}} * 100 \quad (4.9)$$

En la fórmula 4.9, los parámetros se corresponden con:

- $V_{reactivo}$, es el reactivo gastado, en mg mL⁻¹
- $m_{muestra}$, es la masa de muestra analizada, en mg
- m_{blanco} , es la masa de agua utilizada para realizar el blanco, en mg

4.5.3. Análisis de los gases mediante Cromatografía de Gases

Para el análisis de la composición de los gases de salida, se ha utilizado un micro Cromatógrafo de Gases (μ GC) Varian CP-4900, con dos canales en paralelo, ambos con detectores de conductividad térmica (TCD)(Figura 4.8). Dicho μ GC se conecta en línea con la planta y analiza los gases de salida a tiempo real cada tres minutos.

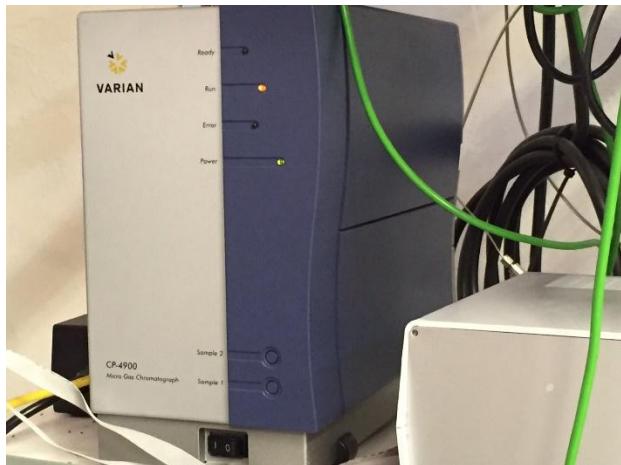


Figura 4.8. Microcromatógrafo de gases

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 5A), donde se separa: hidrógeno (H_2), nitrógeno (N_2), metano (CH_4), monóxido de carbono (CO).

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 analizadas por el cromatógrafo, por lo que se suele emplear nitrógeno, helio y/o 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, lo cual alteraría la composición de los gases. Para ello es necesario que el microcromatógrafo reúna unas condiciones experimentales iniciales de temperatura y presión que serán en el caso del canal del helio la columna debe tener una temperatura de 80 °C, y de 110 °C para la columna del canal de argón. Ambos inyectores tendrán una temperatura de 110 °C, y la presión necesaria para ambos canales será de 150 KPa.

En estas condiciones el gas de pirólisis es introducido durante cuarenta y cinco segundos siendo retenido en un *loop* que precede al inyector. Una vez, adquirido el

volumen de muestra, se abre el *loop* inyectándose durante 60 ms toda la muestra junto con el gas portador. Es muy importante trabajar a presión constante ya que una variación en la misma provocaría alteraciones en los picos de los analitos obtenidos. La muestra de gas se calienta hasta la temperatura deseada en el horno circulando por la fase estacionaria, formada por una columna en la que en función de la temperatura cada analito saldrá con diferente tiempo de retención.

El micro GC ha sido calibrado con una mezcla de gas patrón cuya composición viene determinada en la Tabla 4.6. El calibrado permite conocer el tiempo de retención de cada gas en la columna, y su cuantificación en las posteriores muestras de gas a analizar.

Tabla 4.6. Calibrado del cromatógrafo

gas	concentración (%vol)	gas portador	área	tiempo de retención (min)	factor respuesta
H ₂	5	Argón	3689000	0,438	1,35E-06
CO ₂	5	Helio	5647429	0,544	8,85E-07
C ₂ H ₂	0,5	Helio	581638	0,631	8,59E-07
C ₂ H ₄	0,5	Helio	482695	0,638	1,04E-06
N ₂	78,5	Argón	5121746	0,666	1,53E-05
C ₂ H ₆	0,5	Helio	649910	0,685	7,69E-07
CH ₄	5	Argón	737203	1,018	6,78E-06
CO	5	Argón	313007	1,291	1,59E-05

Los resultados de los ensayos realizados se exponen en el punto 5.2.4. Se realiza un análisis de los gases CO₂, C₂H₆, H₂, N₂, CH₄ y CO (C₂H₆ comprende la suma de C₂H₂, C₂H₄ y C₂H₆). El gas de pirólisis se analiza libre del gas de arrastre empleado. En los experimentos en atmósfera de CO₂ debido a no ser inerte, se ha optado por cuantificar el CO₂ obtenido a la salida y restarle el alimentado, siendo la diferencia el considerado como CO₂ obtenido en la pirólisis. La posible reactividad del CO₂ alimentado con la biomasa de partida, pueda falsear estos resultados por reacciones entre éste, y los gases generados en la pirólisis.

5. Resultados y discusión

A continuación se exponen los resultados más significativos, todos ellos obtenidos con la metodología expuesta en el apartado 4. El total de los resultados obtenidos en este TFG se presentan en el Anexo II.

5.1. Resultados obtenidos en la termobalanza

En los experimentos realizados en la TGA se puede observar que el mayor rendimiento de biochar (y_{char}) se encuentra a 400 °C, siendo menor al aumentar la temperatura. En relación a la atmósfera de trabajo, el y_{char} y el rendimiento a carbono fijo han sido inferiores utilizando una atmósfera de CO₂ para cualquiera de las temperaturas evaluadas (Pilon & Lavoie, 2013; Guizani *et al.*, 2014). Analizando el porcentaje en carbono fijo (%FC) se observa que tiene valores similares para ambas atmósferas, aumentando para una mayor temperatura final de pirólisis dentro del rango estudiado. A la temperatura final de pirólisis de 600 °C, las variables de estudio y_{char} e y_{FC} aumentan respecto a los valores obtenidos a 500 °C para los dos atmósferas de trabajo (Tabla 5.1). Este incremento de la carbonización podría deberse a un aumento en las reacciones secundarias en el mecanismo de pirólisis (Chaiwat *et al.*, 2010; Efika *et al.*, 2012).

Los ratios molares H:C y O:C, son un parámetro que proporciona información acerca de la estabilidad del biochar, siendo deseable que sean inferiores a 0,4 y 0,2, respectivamente (Enders *et al.*, 2012). Los valores de ambos ratios disminuyen con la temperatura. Excepto a 500 °C, son menores en atmósfera de CO₂. A la temperatura de 600 °C presentan su valor más óptimo para las atmósferas de N₂ y CO₂. Estos valores indican que el biochar producido a 600 °C tiene una mayor estabilidad y potencial de secuestro de carbono.

Tabla 5.1. Resultados TGA: y_{char} , y_{FC} , %FC, en diferentes atmósferas (N_2 y CO_2) y temperaturas de 400, 500 y 600 °C

	400 °C	500 °C	600 °C			
	N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2
y_{char}	0,396	0,334	0,396	0,334	0,312	0,314
y_{FC}	0,215	0,196	0,190	0,171	0,195	0,191
%FC	53,7	58,0	62,5	57,0	61,9	60,1
H:C	0,909	0,691	0,459	0,638	0,390	0,305
O:C	0,318	0,274	0,097	0,203	0,113	0,047

En los ensayos realizados con la termobalanza se han observado dos etapas de descomposición. La primera tiene que ver con la pérdida de agua que sucede cuando la temperatura llega aproximadamente a 100 °C. En la segunda etapa se observa la etapa de descomposición, que se produce a partir de los 250 °C en el caso del CO_2 y 300 °C en el del N_2 . (Figura 5.2). Esto corrobora lo observado por otros autores que al utilizar una atmósfera de CO_2 vieron una aceleración en la descomposición de la biomasa (Jindarom et al. 2007).

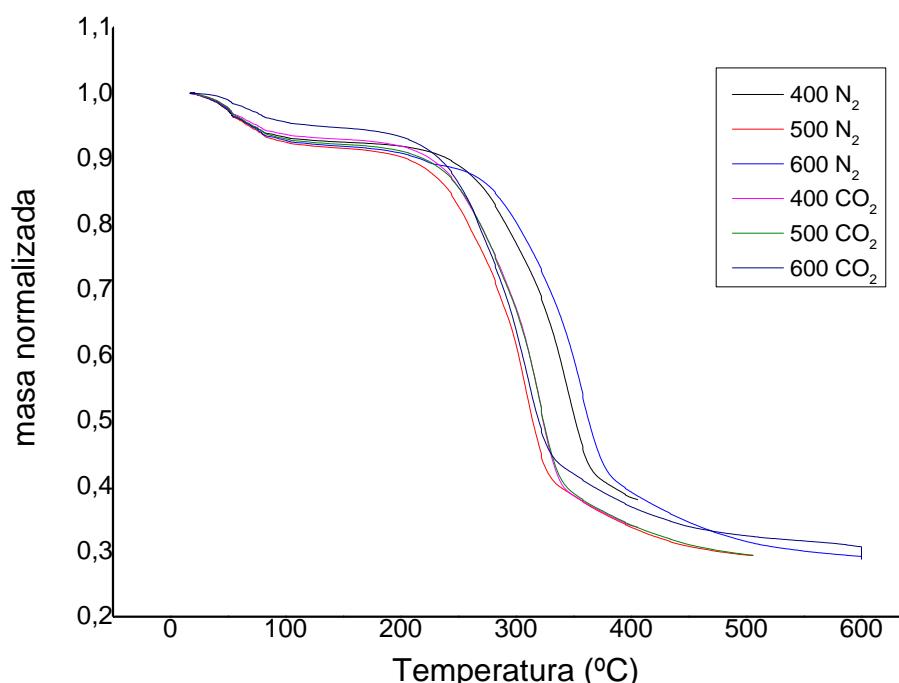


Figura 5.1. Pérdida de masa respecto a la temperatura, N_2 vs CO_2 a diferentes temperaturas (400, 500 y 600 °C)

Las condiciones experimentales entre los ensayos fueron idénticas, a excepción de la atmósfera de pirólisis utilizada, y las curvas de pérdida de masa mostraron repetitividad entre ellas.

Por otra parte, en la Figura 5.3 se representan las curvas diferenciales de pérdida de masas de los ensayos en termobalanza, donde $-dTG$ es la derivada de la masa normalizada respecto al tiempo. Se puede observar que el proceso de descomposición se adelanta con la pirólisis de los sarmientos en atmósfera de CO_2 en relación a la utilización de N_2 (Jindarom *et al.*, 2007).

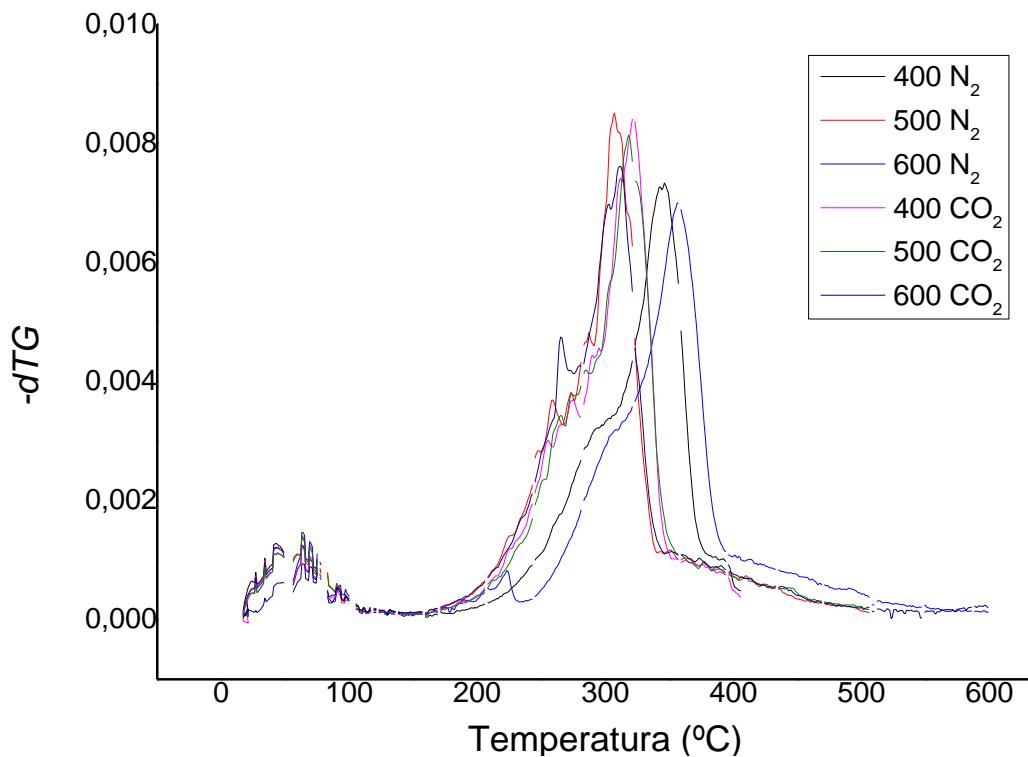


Figura 5.2. Curvas diferenciales de pérdida de masa en diferentes atmósferas (N_2 vs CO_2) y temperaturas (400, 500 y 600 °C)

A modo de conclusión, aunque el mayor y_{char} se encuentra a 400 °C, es a 600 °C donde se obtiene un mayor %FC utilizando CO_2 , y muy similar al %FC obtenido a 500 °C al usar N_2 . Se observa un repunte en el y_{char} e y_{FC} a 600 °C utilizando tanto N_2 como CO_2 . Los resultados obtenidos para y_{char} e y_{FC} a 600 °C, junto con la disminución en los valores

de los ratios $H:C$ y $O:C$, hacen que se determine esta temperatura como la más apta para la producción de un biochar estable.

Con los resultados mencionados y los conocidos de estudios previos (Ortigosa, 2013) y el hecho de que en atmósfera de CO_2 se obtengan a 600 °C los mejores valores de los parámetros estudiados, hace que se elija dicha temperatura para profundizar en el estudio de la pirólisis de sarmiento en el reactor de lecho fijo a presión.

5.2. Resultados de la planta de pirólisis presurizada

A continuación, se va a proceder a exponer y discutir los resultados que se han considerado más significativos relacionados con el balance de materia del proceso, y las propiedades de los productos obtenidos en la planta de pirólisis.

5.2.1. Rendimiento a productos

En este apartado se muestran los resultados acerca de los productos obtenidos de los experimentos en la planta de pirólisis presurizada, siendo el cierre de balance en todos los casos superior al 95% en masa. En la Figura 5.4 se exponen las fracciones de productos: char, líquido y gas, obtenidos tras la pirólisis.

En los ensayos a presión atmosférica y en ambiente de CO_2 , el rendimiento a char (η_{char}) disminuye respecto a la utilización de N_2 . Esta disminución de producción de char se traduce en un mayor rendimiento a líquido (η_{liq}) y a gas (η_{gas}). Este resultado concuerda con lo observado en otros estudios que señalan que en atmósfera de CO_2 y a temperaturas moderadas de pirólisis (300-600 °C), bajan los rendimientos de char y se favorece el aumento de líquido, así como de gases no condensables (Jindarom *et al.*, 2007; Pilon & Lavoie, 2011; Zang *et al.*, 2011; Pilon & Lavoie, 2013; Guizani *et al.*, 2014).

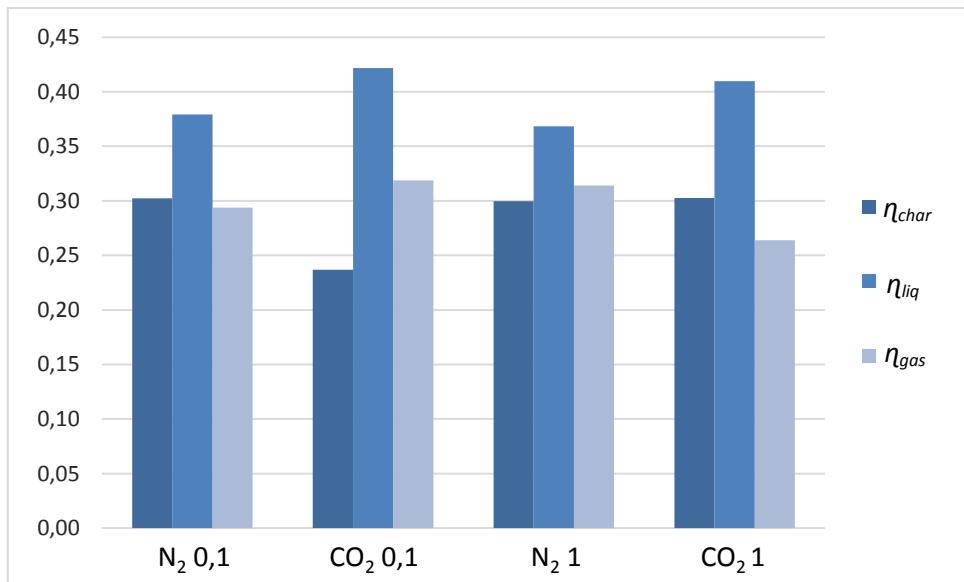


Figura 5.3. Rendimiento a productos (fracción en masa)

En los experimentos realizados a presión, se modificó el caudal de gas de arrastre (N_2 o CO_2) para que el tiempo de residencia del gas en el reactor fuera constante, y poder observar el efecto de la presión. Como se puede observar, el aumento de la presión no supuso variación en el rendimiento a char, influyendo eso sí, en la distribución de productos aumentando la producción de gas y disminuyendo la del líquido. En otros estudios se sostiene que en atmósfera de N_2 , un aumento de la presión en el proceso favorece las reacciones secundarias, aumentando el rendimiento del char y el rendimiento de gases permanentes; sin embargo, en los mismos se aumentó el tiempo de residencia del gas en el reactor al aumentar la presión (Mok & Antal, 1983; Pindoria *et al.*, 1998; Antal & Grønli, 2003; Manyà, 2012). En otras palabras, el efecto observado en estos estudios pudo deberse más al efecto del tiempo de residencia que a la presión.

Analizando la influencia de la presión en los experimentos utilizando CO_2 , se ha observado que el aumento de la presión sí que ha supuesto en este caso una mayor producción de char, probablemente a causa de un incremento en las reacciones secundarias de repolimerización y recondensación.

5.2.2. Análisis del biochar

En este apartado, se hace un análisis de los resultados obtenidos para la fracción sólida de los productos de pirólisis: el biochar.

En la Tabla 5.2, puede verse como los valores de y_{char} se mantienen similares en atmósfera de N_2 , independientemente de la presión. En ambiente de CO_2 , este parámetro se incrementa de 0,257 a presión atmosférica, hasta 0,329 a 1 MPa de presión. La atmósfera de CO_2 puede inhibir las reacciones secundarias a presión atmosférica; sin embargo, la presión favorece que la desvolatilización no sea muy intensa, incrementando las reacciones secundarias de repolimerización de los productos formados (Castells *et al.*, 2012), maximizando la producción de char en atmósfera de CO_2 .

Tanto el y_{FC} como el contenido a carbono fijo (%FC), aumentan cuando se encuentran sometidos a presión (Mok & Antal, 1983; Pindoria *et al.*, 1998; Antal & Grønli, 2003; Manyà, 2012), tal y como sucede tanto en atmósfera de N_2 como de CO_2 . En ambiente de N_2 , la reducción de la presión parcial de CO_2 y el aumento de la presión absoluta pueden favorecer la producción de CO_2 y de coque, y por tanto un aumento en el y_{FC} . En ambiente de CO_2 resulta llamativo el aumento en el %FC de 65,9% en ambiente de N_2 , a 85,6% con CO_2 a presión atmosférica. El incremento del %FC se puede atribuir a que la menor producción de char recoja un mayor porcentaje de carbono fijo, puesto que el y_{FC} permanece similar en ambos ambientes.

Los ratios molares $H:C$ y $O:C$ disminuyen al aumentar la presión en ambos ambientes, presentando menores valores en los experimentos realizados con CO_2 . Los bajos ratios $H:C$ y $O:C$ (inferiores a 0,4 y 0,2 respectivamente; Enders *et al.*, 2012) en los ensayos realizados a 1 MPa (Tabla 5.2), indican que se trata de un biochar estable, con un alto potencial de secuestro de CO_2 (Enders *et al.*, 2012). Los valores de ambos ratios son menores en los experimentos realizados con CO_2 , tanto a presión atmosférica, como a 1 MPa.

Tabla 5.2. Resultados y_{char} , y_{FC} , %FC, ratios molares, y S_{BET} , experimentos planta de pirólisis

	y_{char}	y_{FC}	%FC	H:C	O:C	S_{BET} (m ² g ⁻¹)
N₂ 0,1	0,328	0,218	65,9	0,402	0,0675	113,9
CO₂ 0,1	0,257	0,216	83,3	0,306	0,0612	69,3
N₂ 1	0,326	0,282	85,6	0,376	0,0544	87,6
CO₂ 1	0,329	0,287	86,4	0,290	0,0573	196,5

El área de superficie específica (S_{BET}) ha tenido tendencias contrapuestas según la atmósfera utilizada, disminuyendo con la presión al utilizar N₂ y aumentando en ambiente de CO₂. El comportamiento observado al utilizar N₂ concuerda con otros estudios preliminares que señalaron que la presión puede influir negativamente en la porosidad, ya que el char secundario es poco poroso, y la deposición de éste puede producir la obstrucción de los poros del char primario (Melligan *et al.*, 2011; Manyà, 2012).

En lo que respecta a los experimentos utilizando CO₂, el aumento de porosidad puede deberse a que la reacción inversa de Boudouard incrementa la producción de CO ($2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$). Esta reacción no se encuentra favorecida termodinámicamente al aumentar la presión; no obstante, al tener una rápida cinética —por un aumento de la presión absoluta y la presión parcial del CO₂— se produce un incremento de CO, acompañado de una mayor S_{BET} del char debida a la conversión de C, lo que se traduce en un mayor desarrollo poroso, sobre todo a altas temperaturas como la de 600 °C (Butterman & Castaldi, 2010; Pilon & Lavoie, 2011; Pilon & Lavoie, 2013; Guizani *et al.*, 2014).

Finalmente, se ha analizado el contenido en cenizas del biochar obtenido (Tabla 5.3). El contenido en cenizas fue ligeramente menor utilizando CO₂ para los dos casos evaluados respecto al uso de N₂. Esto podría deberse a la interacción del CO₂ con el contenido inorgánico de la biomasa, lo que podría conllevar un descenso de la actividad catalítica de los metales alcalinos y alcalinotérreos en los mecanismos de pirólisis (Di Blasi *et al.*, 2009; Fryda *et al.*, 2010; Pilon & Lavoie, 2013; Li *et al.*, 2014).

Tabla 5.4. Contenido en cenizas del biochar (% masa)

	N₂ 0,1	CO₂ 0,1	N₂ 1	CO₂ 1
%ceniza	9,094	9,001	8,671	8,318
σ (n=3)	0,559	0,399	0,596	0,625

5.2.3. Análisis de los líquidos

En este apartado se exponen los resultados obtenidos para el líquido de pirólisis. En este estudio tal y como se ha visto en el apartado 5.2.1 la producción de líquido aumenta con el uso de CO₂, como apuntan estudios previos (Pilon & Lavoie, 2011; Pilon & Lavoie, 2013; Guizani *et al.*, 2014).

Como puede verse en la Figura 5.4, el líquido de pirólisis obtenido en el proceso está constituido mayoritariamente por agua, y una menor cantidad de compuestos orgánicos. La formación de agua respecto a orgánicos se ha visto favorecida en ambos casos utilizando CO₂, aspecto coincidente con otros estudios realizados a la temperatura de pirólisis de 600 °C (Jindarom *et al.*, 2006).

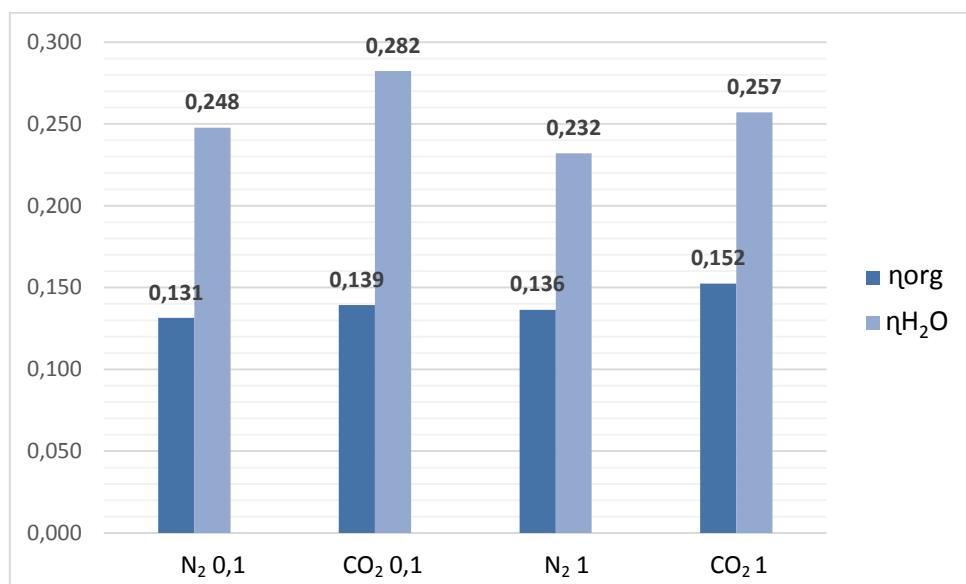


Figura 5.4. Rendimiento a agua y orgánicos del líquido de pirólisis

Respecto a la comparativa entre los experimentos realizados a diferente presión para ambas atmósferas se observa como ese aumento de presión supone una disminución del contenido en agua, aspecto que ha supuesto un leve aumento en la producción de orgánicos (Jindarom *et al.*, 2006). Esta disminución del contenido en agua se podría relacionar con una mayor producción de H₂ en el gas según la reacción de intercambio.

5.2.4. Análisis de los gases

En el siguiente apartado se va a mostrar el porcentaje volumétrico de cada especie (CO₂, C₂Hx, H₂, N₂, CH₄ y CO) en el gas obtenido en las diferentes condiciones de pirólisis evaluadas, así como el rendimiento obtenido de cada una de ellas expresado en milimoles por gramo de biomasa alimentado (mmol g⁻¹). Para los experimentos realizados con N₂, la composición se expresa en base libre de dicho gas. En los experimentos con CO₂, el CO₂ producido en el proceso de pirólisis se ha obtenido tal y como se ha expuesto en el apartado 4.5.3.

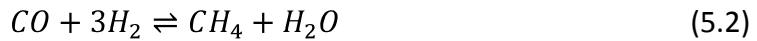
En atmósfera de N₂ a presión atmosférica decrece el número de reacciones secundarias, con lo que el rendimiento de los gases CH₄, H₂ y CO es menor. Con el aumento de presión a 1 MPa, se puede favorecer la reacción directa de intercambio o *Water-Gas Shift Reaction* (rWGS) (ecuación 5.1), produciendo una mayor cantidad de H₂ y CO₂, en decremento de CO.



Tabla 5.5. Rendimiento de las especies del gas de salida (mmol g⁻¹biomasa)

	CO ₂	C ₂ Hs	H ₂	N ₂	CH ₄	CO
N₂ 0,1	4,604	2,80	0,765	0	1,231	2,236
N₂ 1	6,066	2,52	1,208	0	1,318	1,744
CO₂ 0,1	6,002	1,39	0,733	0,115	0,924	1,887
CO₂ 1	4,432	1,72	0,532	0,020	0,859	2,323

Con el aumento de la presión en los ensayos realizados con N₂ se incrementa la producción de metano. Este aumento podría ser debido a un desplazamiento del equilibrio en las reacciones de metanización (ecuaciones 5.2, 5.3 y 5.4).



A mayor presión y en atmósfera de CO₂, la reacción de intercambio (5.1) cobra mayor relevancia debido a un exceso de moles de CO₂ (aumenta la presión parcial de CO₂ lo cual desplaza la reacción en sentido inverso), con lo que disminuye la producción de H₂ en favor de la de CO.

Además, la reacción inversa de Boudouard (5.5) puede ser más significativa en ambiente de CO₂ a presión de 1MPa. Aunque termodinámicamente no se encuentre favorecida, la cinética es más rápida (por un aumento de la presión absoluta y la presión parcial del CO₂), lo cual también incrementa la producción de CO. El incremento en la producción de CO redonda en un aumento de la porosidad del biochar y en su *S_{BET}*, como se expuso en el apartado 5.2.2.



Por su parte, el N₂ analizado en el gas de pirólisis en los ensayos en atmósfera de CO₂ se ha podido generar a partir del propio nitrógeno presente en los sarmientos.

En la Tabla 5.6 se pueden observar los valores de la composición del gas de pirólisis en porcentaje volumétrico. La visión de esta tabla puede aclarar la correspondencia entre la composición de salida y la producción en moles de cada especie de estudio.

La calidad del gas de pirólisis se refleja en los valores de poder calorífico inferior o PCI (Tabla 5.6). Los valores de PCI descienden en ambiente de CO₂ en relación con los de atmósfera de N₂; esto puede deberse a la disminución de las reacciones secundarias, ya que decrece la formación de H₂, CH₄ y CO. Esta diferencia se más acusada a presión atmosférica, ya que los valores obtenidos en los gases evaluados descienden con la presión en ambos ambientes.

Tabla 5.6. Composición de salida del gas de pirólisis (% volumétrico)

	CO₂	C₂Hs	H₂	N₂	CH₄	CO	PCI (KJ Nm⁻³)
N₂ 0,1	50,65	2,801	8,412	0	13,54	24,60	10605,2
N₂ 1	57,21	2,515	11,389	0	12,43	16,45	9333,8
CO₂ 0,1	61,26	1,394	7,484	1,176	9,43	19,26	7240,0
CO₂ 1	53,34	1,722	6,405	0,238	10,34	27,96	9000,6

6. Conclusiones

En el presente TFG se ha comparado la influencia de la atmósfera de pirólisis (N_2 o CO_2) en el rendimiento de los productos de la pirólisis de sarmientos, así como en las propiedades del biochar obtenido. De los resultados experimentales obtenidos se extraen las siguientes conclusiones.

- El CO_2 como atmósfera de pirólisis puede sustituir al N_2 para la producción de un biochar estable a la acción microbiana. Mediante la utilización de una atmósfera de CO_2 se obtiene un biochar ligeramente más estable respecto al obtenido utilizando N_2 , ya que los rendimientos obtenidos para el char (y_{char}) y el FC (y_{FC}) son superiores a ambas presiones, pero el aumento es más reseñable en el caso de 0,1 MPa. Además, los ratios molares $H:C$ y $O:C$ presentan valores más bajos al utilizar CO_2 .
- La atmósfera de CO_2 influye positivamente en la formación de poros y en el aumento de la superficie específica respecto al N_2 , beneficio que se ve incrementado por la presión.
- Las reacciones secundarias de pirólisis pueden verse inhibidas en atmósfera de CO_2 , resultando esta observación más evidente en los ensayos a presión atmosférica.
- Precisamente por la inhibición de las reacciones secundarias, el gas de salida en atmósfera de CO_2 posee un PCI menor debido a un descenso en la concentración de CH_4 e H_2 . Esta inhibición de las reacciones secundarias de descomposición de volátiles también se ha traducido en un aumento del rendimiento a líquido en atmósfera de CO_2 .

En resumen, las muestras de char obtenidas se pueden clasificar como un biochar estable en todos los casos evaluados. Además el biochar obtenido utilizando CO_2 ha resultado ser más estable, y por tanto, este compuesto podría ser un sustituto adecuado del N_2 . Sin embargo, es conveniente que se realicen nuevos estudios debido a la complejidad del proceso de pirólisis. Por ello, se proponen los siguientes trabajos futuros:

- Realizar nuevos estudios con diferentes biomasas, para estudiar su comportamiento en un ambiente de CO₂.
- Realizar un diseño de experimentos y análisis estadístico que permita validar objetivamente lo observado en el presente estudio, con la realización de las réplicas necesarias y la adición de puntos centrales para, entre otras cosas, analizar el efecto de la presión a niveles intermedios.
- Estudiar el efecto de otros factores (como el tiempo de residencia de la fase vapor y el tamaño de partícula del sarmiento) y analizar otras variables respuesta como el porcentaje de carbono aromático en el biochar y el pH del mismo.

7. Nomenclatura

Siglas y acrónimos

ACV	análisis de ciclo de vida
AI	análisis inmediato
AE	análisis elemental
bio-oil	fracción líquida obtenida durante la pirólisis
BPR	<i>back pressure regulator</i> , válvula reguladora de presión aguas arriba
BRH	biomasa residual húmeda
BRS	biomasa residual seca
CIC	capacidad de intercambio catiónico
CN	Condiciones normales (0 °C y 1 atm)
<i>daf</i>	<i>dry ash free</i> , o base libre de cenizas
DO	Denominación de Origen, referido a la producción de vino
FAO	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
FC	<i>flow control</i> , controlador de flujo
GC	cromatógrafo de gases
ha	hectárea, unidad de superficie (1 ha = 10000 m ²)
MFC	<i>mass flow controller</i> o controlador de flujo
MO	materia orgánica
n.d.	no detectado, para análisis cuantitativos
PCI	poder calorífico inferior
PI	<i>pressure indicator</i> o indicador de presión
Rf-RD	válvula de seguridad
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SA	Sociedad Anónima, forma jurídica de empresa
TC	<i>temperature controlator</i> o termopar (temperatura de control del reactor que corresponde a la zona calentada)
TCD	detectores de conductividad térmica

TG	curva termogravimétrica
TGA	análisis termogravimétrico
TI	<i>temperature indicator</i> o termoindicador

Parámetros y variables

d_{AVG}	diámetro medio de poro
$-dTG$	Reactividad en termobalanza, calculada con la derivada de la pérdida de masa normalizada respecto al tiempo.
FC	<i>fixed carbon</i> o carbono fijo
$H:C$	ratio molar de hidrógeno frente a carbono en el char
kg eq CO ₂	unidad de medición que indica el potencial de calentamiento global de cada uno de los gases de efecto invernadero, en comparación con el dióxido de carbono, como dióxido de carbono equivalente (CO ₂ eq)
m_0	peso del crisol vacío para el análisis inmediato
m_1	peso del crisol con la muestra de biomasa
m_2	peso del crisol más la biomasa sin humedad
m_3	peso del crisol más la biomasa sin humedad ni volátiles
m_4	peso del crisol más las cenizas
m_{bio}	masa inicial de biomasa (en base seca) para planta presurizada
m_i	masa inicial de biomasa (en base seca) para termobalanza
m_{char}	masa final de material carbonoso
m_{norm}	masa normalizada. Pérdida de masa en función de la masa inicial respecto al tiempo
mmol	milimol, unidad de masa molecular
ms	milisegundos
$O:C$	ratio molar oxígeno frente a carbono
P	presión absoluta
Q	caudal de gas

S_{BET}	<i>surface área</i> , área de superficie o superficie específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
t	tiempo
$T_{\text{máx}}$	temperatura máxima alcanzada en el proceso de pirólisis
V_t	volumen total
γ_{FC}	rendimiento del carbono fijo del char (kg kg^{-1} de biomasa en base seca)
γ_{char}	rendimiento de producción de material carbonoso (kg kg^{-1} de biomasa en base seca)
η_{char}	rendimiento a char en tanto por 1
η_{gas}	rendimiento a gas en tanto por 1
η_{H2O}	rendimiento a agua en el líquido de pirólisis en tanto por 1
η_{liq}	rendimiento a líquido de pirólisis en tanto por 1
η_{org}	rendimiento a orgánicos del líquido de pirólisis en tanto por 1
$\%ceniza$	porcentaje de cenizas en la biomasa inicial
$\%volátiles$	porcentaje de compuestos volátiles
$\%FC$	<i>fixed carbon</i> , porcentaje de carbono fijo en el char
$\%humedad$	porcentaje de humedad
$\%vol$	porcentaje volumétrico, aplicado al análisis del gas

Símbolos griegos

β	velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$)
σ	desviación típica
η	rendimiento

8. Bibliografía

- Antal, M., Friedman, H.R., Rogers, F.E. (1980) Kinetics of cellulose pyrolysis in nitrogen and steam. *Combustion Science And Technology*, 21, pp. 141-152.
- Antal, M. J., Allen, S. G., Dai, X., Shimizu, B., Tam, M. S., & Grønli, M. (2000). Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. *Industrial & engineering chemistry research*, 39(11), pp. 4024-4031.
- Antal, M. J., & Grønli, M. (2003). The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8), pp. 1619-1640.
- Arauzo, J., Bimbel, F., Ábrego, J., Sánchez, J. L., & Gonzalo, A. (2014). Introducción a las tecnologías de aprovechamiento de biomasa. *Boletín del Grupo Español del Carbón*, 33, pp. 2-6.
- Ayodele, A., Oguntunde, P., Joseph, A., Junior, D., & de Souza, M. (2009). Numerical analysis of the impact of charcoal production on soil hydrological behavior, runoff response and erosion susceptibility. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33(1), pp. 137-146.
- Basu, P. (2010). *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Academic press. Burlington, USA.
- Boateng, A. A., Daugaard, D. E., Goldberg, N. M., & Hicks, K. B. (2007). Bench-scale fluidized-bed pyrolysis of switchgrass for bio-oil production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(7), pp. 1891-1897.
- Brewer, C. E., Schmidt-Rohr, K., Satrio, J. A., & Brown, R. C. (2009). Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28(3), pp. 386-396.
- Bruice, P. Y. (2008). *Química orgánica*. 5º edición. 1440 pp. Pearson Educación, México.
- Butterman, H. C., & Castaldi, M. J. (2010). Biomass to fuels: impact of reaction medium and heating rate. *Environmental Engineering Science*, 27(7), pp. 539-555.
- Castells, X. E. & Velo, E. (2012). *La pirólisis*, en *Tratamiento y valorización energética de residuos*. pp. 479–537. Colección Monografías. Serie: Energía, Medioambiente, Tratamiento de residuos. Ediciones Díaz de Santos. Madrid.
- Chaiwat, W., Hasegawa, I., & Mae, K. (2010). Alternative reforming methods of primary tar released from gas treatment of biomass at low temperature for development of pyrolysis/gasification process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(8), pp. 3577-3584.
- Cuadrat, S. (2011). Huella de carbono en la industria vitivinícola. EOI, Escuela de Organización Industrial. Disponible en: http://api.eoi.es/api_v1_dev.php/fedora/asset/eoi:67287/componente67285.pdf [consultado 11/07/2015]

De Juana, J. M.; de Francisco García, A.; Fernández González, J.; Santos García, F.; Herrero García, M. Á.; Macías Miranda, M. (2002). *Energías renovables para el desarrollo*. Paraninfo. Madrid.

Di Blasi, C., Signorelli, G., Di Russo, C., & Rea, G. (1999). Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(6), pp. 2216-2224.

Di Blasi, C., Galgano, A., & Branca, C. (2009). Effects of potassium hydroxide impregnation on wood pyrolysis. *Energy & Fuels*, 23(2), pp. 1045-1054.

Duan, L., Zhao, C., Zhou, W., Qu, C., & Chen, X. (2009). Investigation on coal pyrolysis in CO₂ atmosphere. *Energy & Fuels*, 23(7), pp. 3826-3830.

Efika, C. E., Wu, C., & Williams, P. T. (2012). Syngas production from pyrolysis–catalytic steam reforming of waste biomass in a continuous screw kiln reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, pp. 87-94.

Enders, A., Hanley, K. , T. Whitman, S. Joseph, & J. Lehmann. (2012). Characterization of biochars to evaluate recalcitrance and agronomic performance. *Bioresource Technology*, 114, pp. 644-653.

Fryda, L., Sobrino, C., Cieplik, M., & Van de Kamp, W. L. (2010). Study on ash deposition under oxyfuel combustion of coal/biomass blends. *Fuel*, 89(8), pp. 1889-1902.

Gaunt, J. L., & Lehmann, J. (2008). Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production. *Environmental Science & Technology*, 42(11), pp. 4152-4158.

Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., & Zech, W. (2001). The “Terra Preta” phenomenon: A model for sustainable agriculture in the humid tropics. *Naturwissenschaften*, 88(1), pp. 37–41.

Gobierno de Aragón (2010). Análisis del sistema productivo agroalimentario de Aragón. El sector vitivinícola. Disponible en: http://www.aragon.es/estaticos/GobiernoAragon/docs/Areas/Estadisticas_agrarias/Estudios/sector-vitivinicola2.pdf [consultado 11/07/2015]

González Velasco, J. (2009). *Energías renovables*. 670 pp. Reverté. Barcelona.

Guizani, C., Escudero Sanz, F. J., & Salvador, S. (2014). Effects of CO₂ on biomass fast pyrolysis: Reaction rate, gas yields and char reactive properties. *Fuel*, 116, pp. 310–320.

IBI, International Biochar Initiative (2012). What is biochar? Disponible en: <http://www.biochar-international.org/biochar> [consultado 15/04/2015]

IEA, International Energy Agency (2007). Biomass Pyrolysis. *IEA Bioenergy publications*.

IDAE. (2007). *Biomasa: Maquinaria Agrícola y forestal*. Gobierno de España. Madrid.

- Jindarom, C., Meeyoo, V., Rirksomboon, T., Kitiyanan, B., & Rangsuvigit, P. (2006). The production of bio-oil by oxidative pyrolysis of sewage sludge in rotating fixed bed reactor. *Asian J. Energy Environ*, 7(4), pp. 401-409.
- Jindarom, C., Meeyoo, V., Rirksomboon, T., & Rangsuvigit, P. (2007). Thermochemical decomposition of sewage sludge in CO₂ and N₂ atmosphere. *Chemosphere*, 67(2007), pp. 1477-1484.
- Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., & Kleber, M. (2010). Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology*, 44(4), pp. 1247-1253.
- Kwon, E. E., Jeon, Y. J., & Yi, H. (2012). New candidate for biofuel feedstock beyond terrestrial biomass for thermo-chemical process (pyrolysis/gasification) enhanced by carbon dioxide (CO₂). *Bioresource Technology*, 123, pp. 673-677.
- Laird, D., Fleming, P., Wang, B., Horton, R., & Karlen, D. (2010). Biochar impact on nutrient leaching from a midwestern agricultural soil. *Geoderma*, 158(3), pp. 436-442.
- Lehmann, J., da Silva Jr, J. P., Steiner, C., Nehls, T., Zech, W., & Glaser, B. (2003). Nutrient availability and leaching in an archaeological anthrosol and a ferralsol of the central amazon basin: fertilizer, manure and charcoal amendments. *Plant and soil*, 249(2), pp. 343-357.
- Lehmann, J., & Joseph, S. (2009). *Biochar for environmental management: science and technology*. 448 pp. Routledge. London
- Lehmann, J., Rillig, M. C., Thies, J., Masiello, C. a., Hockaday, W. C., & Crowley, D. (2011). Biochar effects on soil biota - A review. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(9), pp. 1812-1836.
- Li, F., Cao, X., Zhao, L., Ding, Z., & Wang, J. (2014). Effects of mineral additives on biochar formation: Carbon retention, stability, and properties. *Environmental Science and Technology*, 48(19), pp. 11211-11217.
- MAGRAMA. Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente (2015). Balande del vino. Disponible en: <http://www.magrama.gob.es/es/estadistica/temas/estadisticas-agrarias/agricultura/balance-del-vino/> [consultado 11/07/2015]
- Major, J.; Rondon, M.; Molina, D.; Riha, S. J.; Lehmann, J. (2010) Maize yield and nutrition during 4 years after biochar application to a Colombian savanna oxisol. *Plant Soil*, 333, pp. 117-128.
- Manyà, J. J. (2012). Pyrolysis for biochar purposes: a review to establish current knowledge gaps and research needs. *Environmental science & technology*, 46(15), pp. 7939-7954.
- Manyà, J. J., Laguarta, S., Ortigosa, M. A., & Manso, J. A. (2014). Biochar from slow pyrolysis of two-phase olive mill waste: Effect of pressure and peak temperature on its potential stability. *Energy and Fuels*. 27(10), pp. 5931-5939.

Manyà, J. J., Ortigosa, M. A., Laguarta, S., & Manso, J. A. (2014). Experimental study on the effect of pyrolysis pressure, peak temperature, and particle size on the potential stability of vine shoots-derived biochar. *Fuel*, 133(2014), pp. 163-172.

McBeath, A. V.; Smernik, R. J.; Schneider, M. P. W.; Schmidt, M. W. I.; Plant, E. L. (2011). Determination of the aromaticity and the degree of aromatic condensation of a thermosequence of wood charcoal using NMR. *Organic Geochemistry*, 42(10), pp. 1194-1202.

McHenry, M. P. (2009). Agricultural bio-char production, renewable energy generation and farm carbon sequestration in Western Australia: Certainty, uncertainty and risk. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 129(1-3), pp. 1-7.

Melligan, F.; Aucaise, R.; Novotny, E. H.; Leahy, J. J.; Hayes, M. H. B.; Kwapinski, W. (2011). Pressurised pyrolysis of Miscanthus using a fixed bed reactor. *Bioresource Technology*, 102, pp. 3466-3470.

Mok, W. S. L., & Antal, M. J. (1983). Effects of pressure on biomass pyrolysis. II. Heats of reaction of cellulose pyrolysis. *Thermochimica Acta*, 68(2), pp. 165-186.

Nguyen, B. T.; Lehmann, J.; Hockaday, W. C.; Joseph, S.; Masiello, C. A. (2010). Temperature sensitivity of black carbon decomposition and oxidation. *Environmental Science and Technology*, 44, pp. 3324-3331.

OEMV. Observatorio Español del Mercado del Vino (2014). El vino en cifras - Año 2014. Diponible en: <http://www.winesfromspain.com/icex/cma/contentTypes/common/records/mostrarDocumento/?doc=4779156> [consultado 11/07/2015]

Ortigosa Arteaga, M. A. (2013). Biochar a partir de sarmientos de vid: Estudio de la influencia de las condiciones de operación del proceso de pirólisis lenta (diámetro de partícula, temperatura final y presión). Universidad de Zaragoza.

Pilon, G., & Lavoie, J. M. (2011). Biomass char production at low severity conditions under CO₂ and N₂ environments, in *Biomass to Biofuels*, pp. 67-78, WIT Press. Southampton, UK.

Pilon, G., & Lavoie, J. M. (2013). Pyrolysis of switchgrass (*Panicum virgatum* L.) at low temperatures within N₂ and CO₂ environments: product yield study. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(1), pp. 198-204.

Pindoria, R. V., Megaritis, A., Messenböck, R. C., Dugwell, D. R., & Kandiyoti, R. (1998). Comparison of the pyrolysis and gasification of biomass: effect of reacting gas atmosphere and pressure on Eucalyptus wood. *Fuel*, 77(11), pp. 1247-1251.

Pósleman, E., Nievas, C., Andrada, B., & Zolfagharian, N. (2015). Calculation of carbon print in the wine industry: the study case of Franalco SA wine cellar-production of bottled and bulk wine. *Synthesis*, 15, pp. 191 - 195.

Sebastián, F.; Garcia, D.; Rezeau, A. (2010). *Energía de la biomasa (volumen II)*. Prensas universitarias de Zaragoza. Zaragoza.

- Scholz, E. (2006). Hydralal-Manual. Reactivos para la titulación Karl Fischer. Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K. Y., Downie, A., Rust, J. & Cowie, A. (2010). Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and soil*, 327(1-2), pp. 235-246.
- Smith, T. M. & Smith R. L. (2007). *Ecología* 6^a edición. 776 pp. Pearson Educación. Madrid.
- Ubalde, J.M.; Crivillés, E.; Payán, E.; Rosas, J.G.; Gómez, N.; Cara, J., Martínez, O.; Sánchez, M.E.; Morán, A.; Martínez, A.; López, O.; Camps, M. (2014). Producción de biochar para la reducir la huella de carbono del vino. Universidad de León.
- Van Zwieten, L., Kimber, S., Morris, S., Chan, K. Y., Downie, A., Rust, J. & Cowie, A. (2010). Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and soil*, 327(1-2), pp. 235-246.
- YuTing Tang, X. M. (2013). Char characteristics of municipal solid waste prepared under N₂ and CO₂ atmospheres. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (101), pp. 193-198.
- Zhang, L., Xu, C. C., & Champagne, P. (2010). Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, 51(5), pp. 969-982.
- Zhang, H., Xiao, R., Wang, D., He, G., Shao, S., Zhang, J., & Zhong, Z. (2011). Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres. *Bioresource Technology*, 102(5), pp. 4258-4264.
- .

Anexos

I. Especificaciones técnicas de la planta de pirólisis presurizada

Tabla I.1. Especificaciones técnicas del reactor

Reactor	
Presión máxima:	30 bar
Temperatura máxima:	900 °C
Cierre:	Embridado
Dimensiones:	
➤ Ø int:	140 mm
➤ Ø ext:	200 mm
➤ Altura:	465 mm
Volumen total:	6 l
Volumen cesta soporte material:	4 l
Material Reactor:	Aleación 253MA
Material cesta soporte:	Monel
Conexiones:	4 x 1/4" NPT h
➤ Entrada reactor:	8 mm
➤ Salida reactor:	10 mm



Figura I.1. Reactor y detalle de la tapa

Tabla I.2. Especificaciones técnicas del horno

Características del Horno	
Dimensiones exteriores:	
➤ Ø:	450 mm
➤ Altura:	450 mm
Salidas:	
➤ Superior:	Ø200mm
➤ Inferior:	Ø125mm
Material carcasa:	SS30
Cámara de calefacción	
Tipo:	2 módulos de fibra cerámica con resistencia embebida
Diámetro:	254 mm
Longitud:	305 mm
Potencia:	2 x 2100W
Alimentación:	240 V
Temperatura máxima:	1000 °C



Figura I.2. Horno radiante de alta temperatura

Tabla I.3. Especificaciones técnicas del PLC

PLC	
Tipo:	Unitronics – V570
Tensión de entrada:	24 VDC
Snap-in I/Os:	V200-18-E3XB ➤ DI: 18 entradas digitales pnp/npn ➤ AI: 4 entradas analógicas/termopar/PT100 ➤ RO: 15 salidas de relé ➤ DO: 2 salidas digitales pnp/npn ➤ AO: 4 salidas analógicas
Comunicación:	Ethernet
Módulos de Expansión:	➤ IO-ATC8: 8 entradas analógicas/termopar



Figura I.3. Sistema de control y monitorización central (PLC)

II. Resultados

II.1. Termobalanza

Tabla II.1.1. Resultados del análisis inmediato (% masa) del biochar

	400 °C		500 °C		600 °C	
	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂
volátiles	37,66	35,76	22,66	34,78	21,91	21,58
cenizas	8,60	6,20	14,83	8,19	16,16	18,30
FC	53,74	58,04	62,51	57,02	61,93	60,12

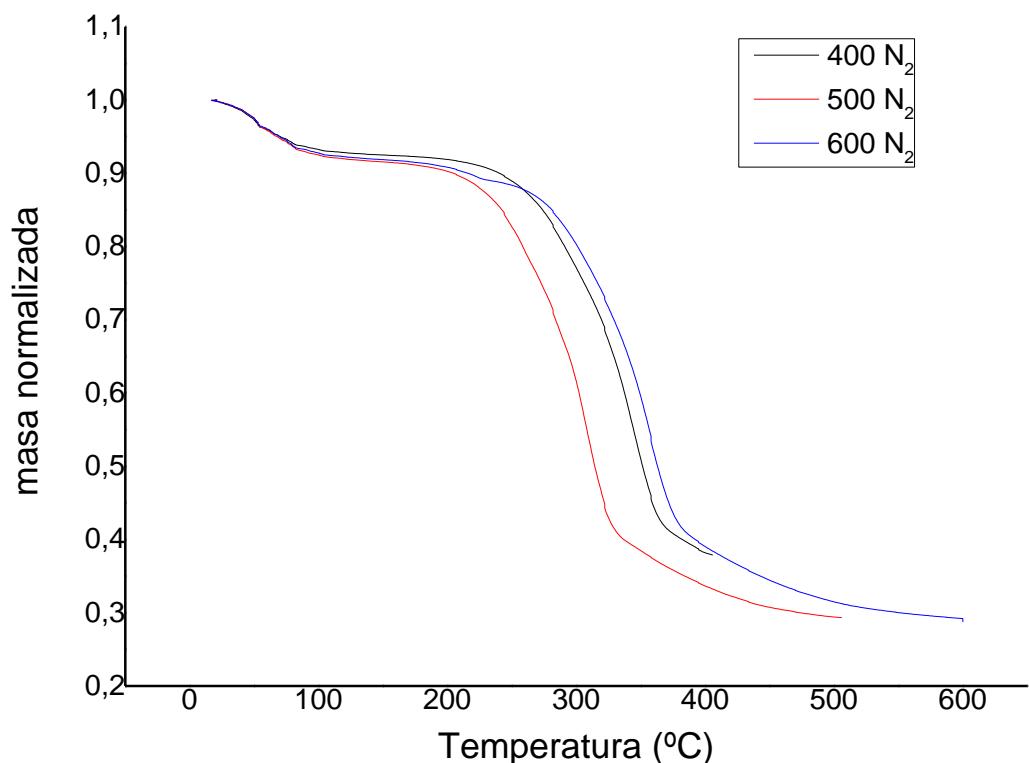


Figura II.1. Curva de pérdida de masa respecto a tiempo, en atmósfera de N₂ a temperaturas de 400, 500 y 600 °C

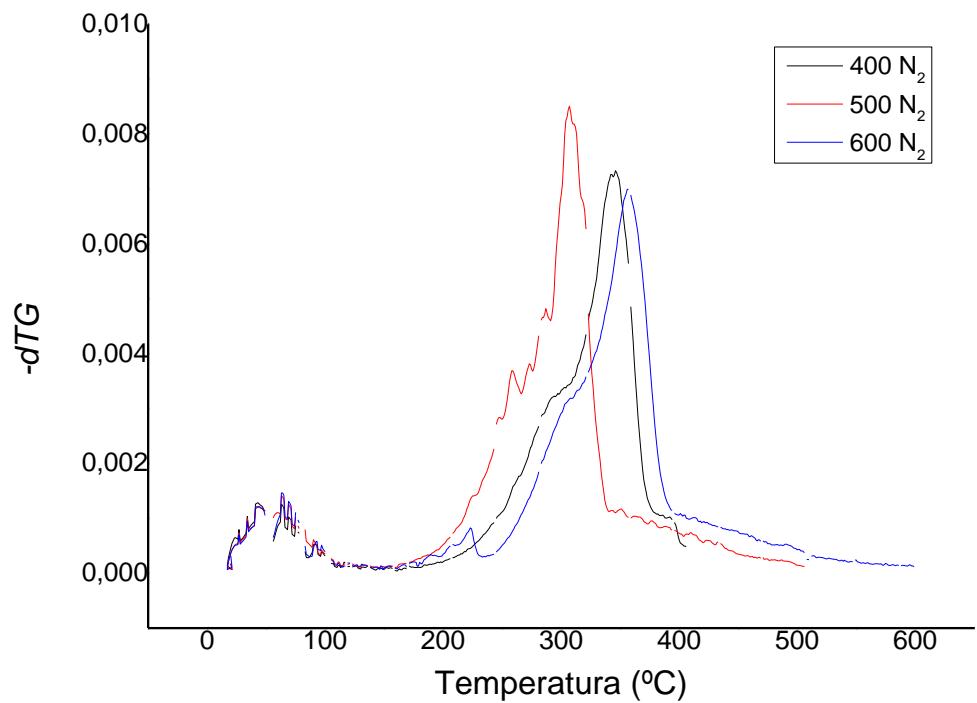


Figura II.2. Curvas diferenciales de pérdida de masa con N_2 a diferentes temperaturas (400, 500 y 600 °C)

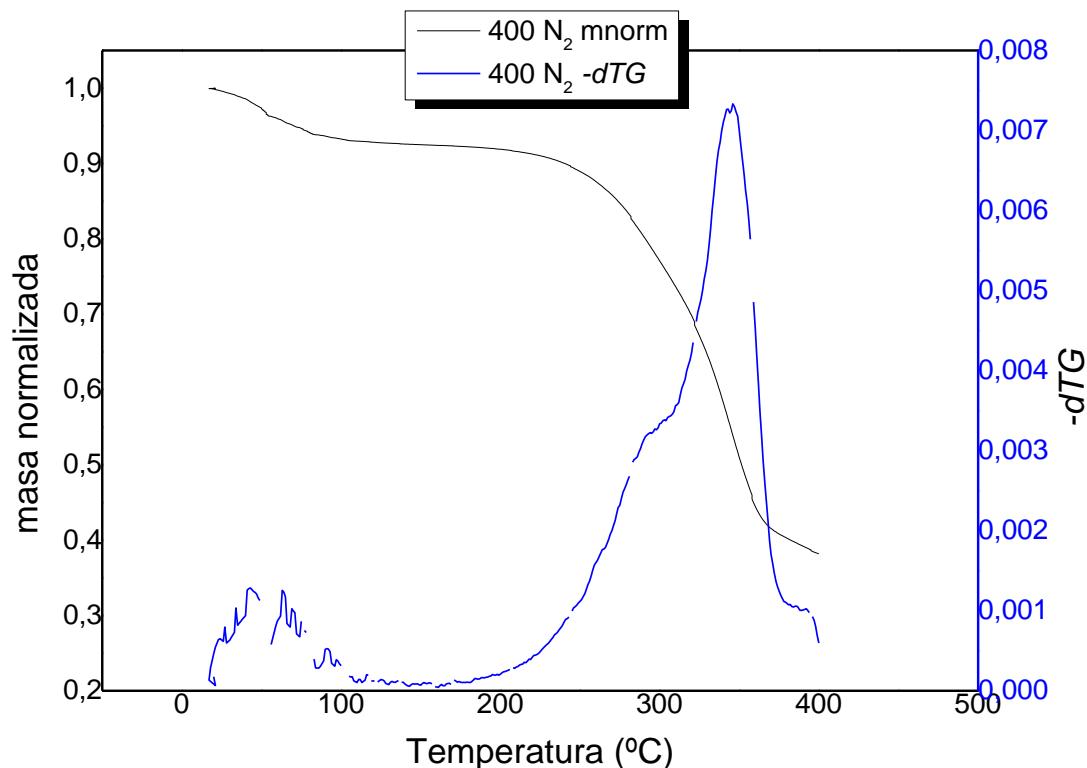


Figura II.1.3. Análisis TG en atmósfera de N_2 a 400 °C

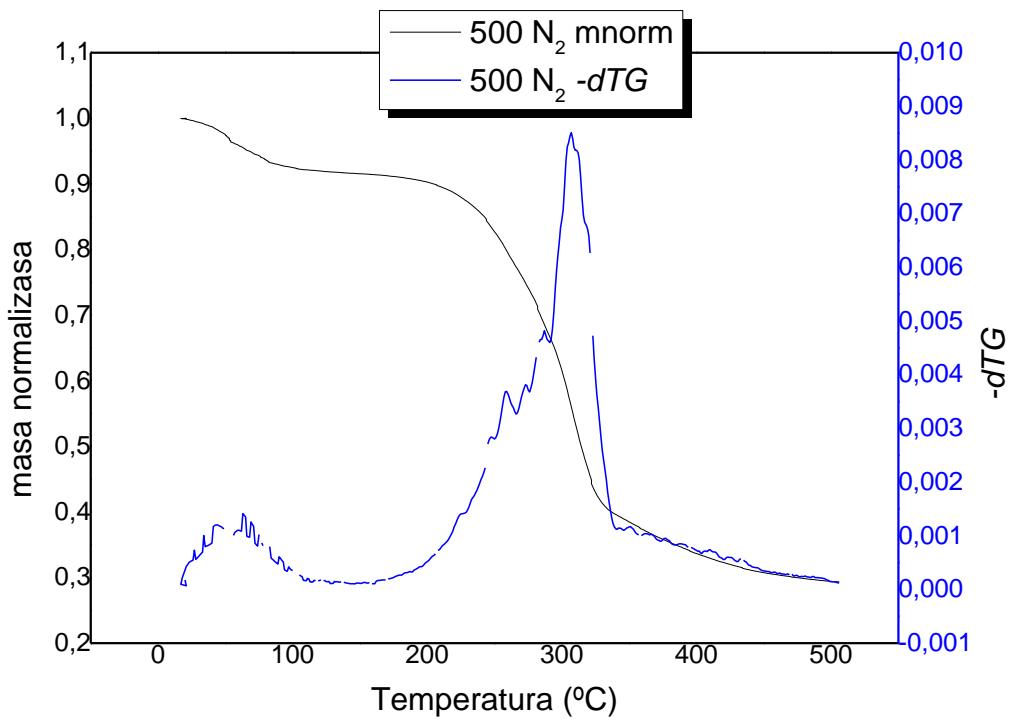


Figura II.1.4. Análisis TG en atmósfera de N_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$

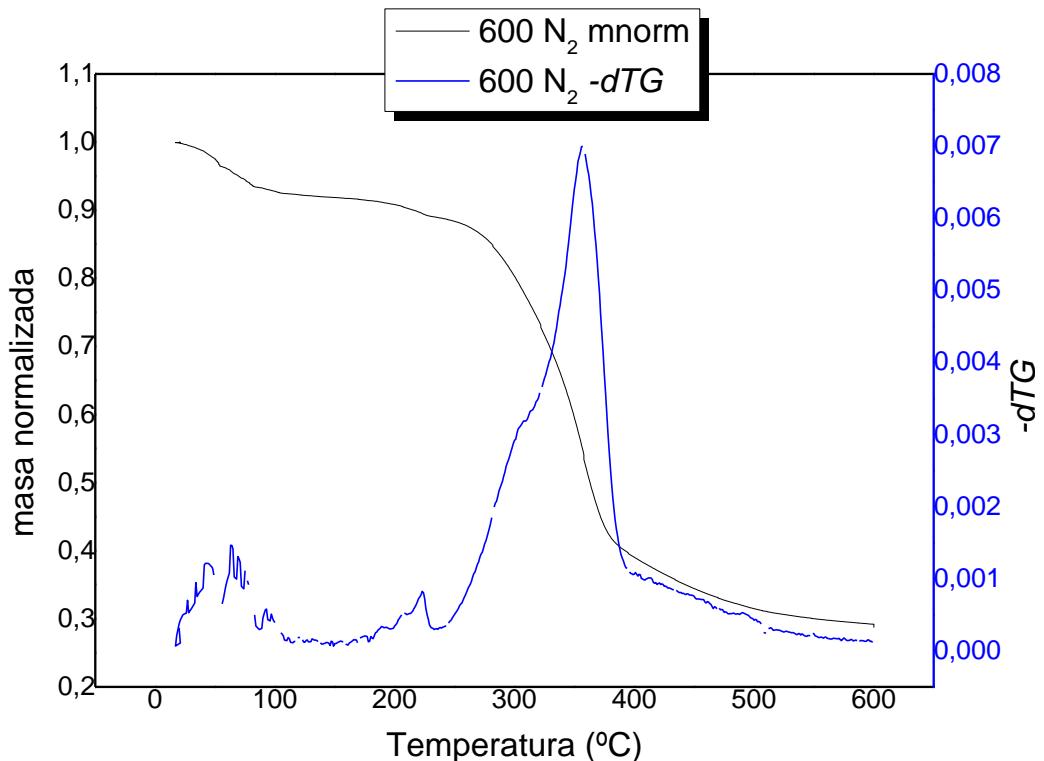


Figura II.1.5. Análisis TG en atmósfera de N_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$

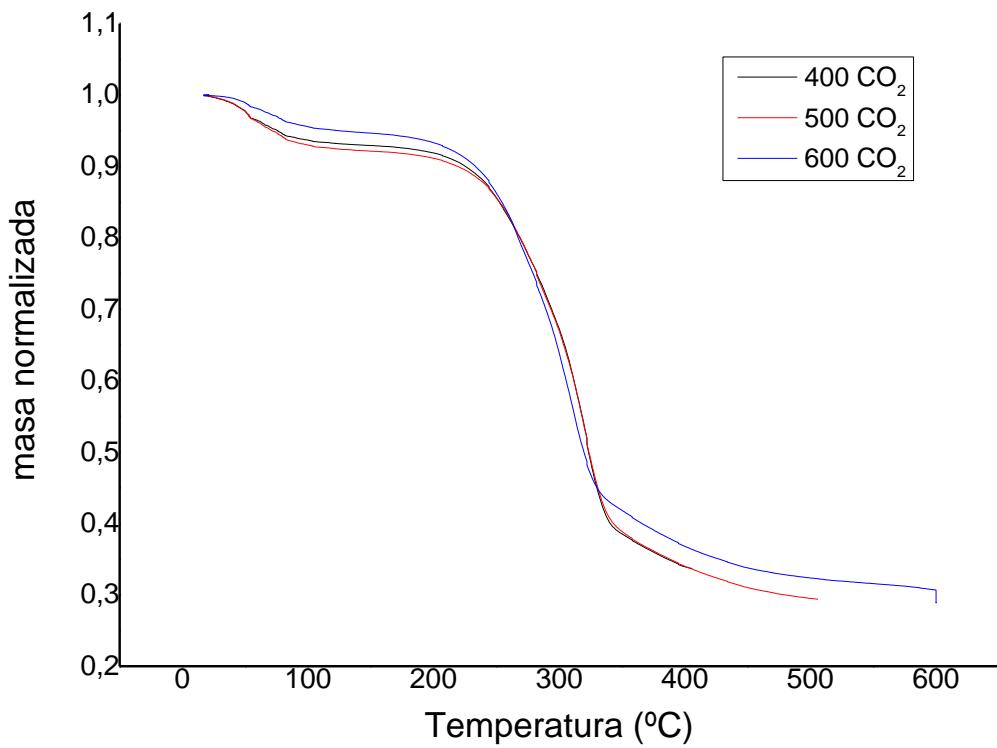


Figura II.1.6. Curva de pérdida de masa respecto a tiempo, en atmósfera de CO_2 a temperaturas de 400, 500 y 600 °C

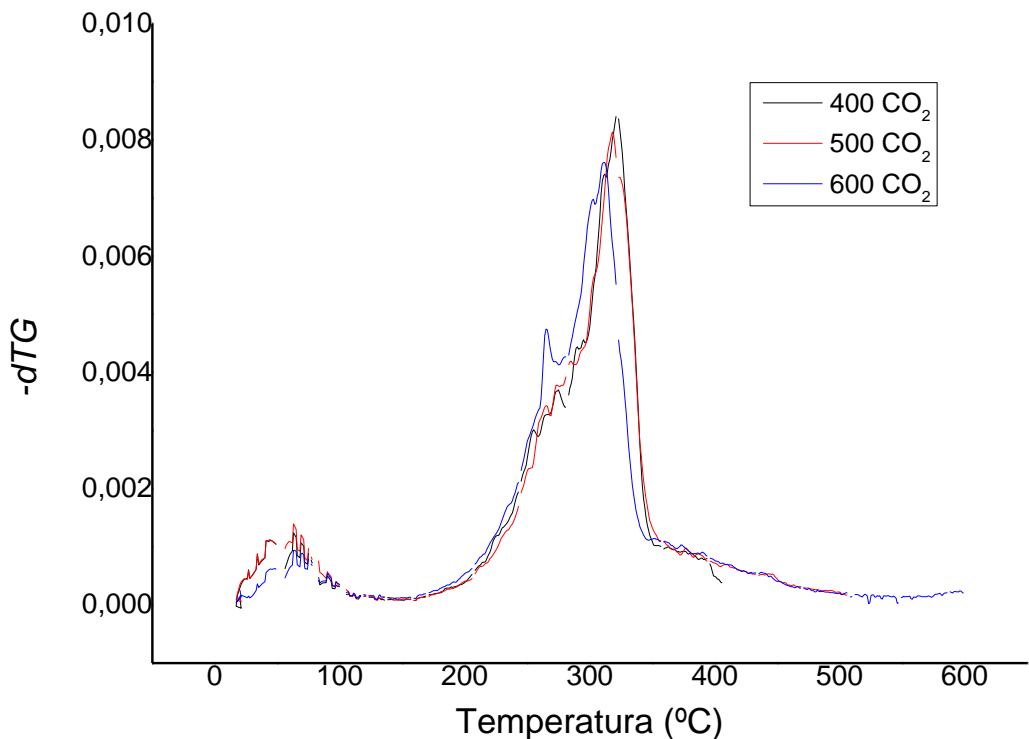


Figura II.1.7. Curvas diferenciales de pérdida de masa con CO_2 a diferentes temperaturas (400, 500 y 600 °C)

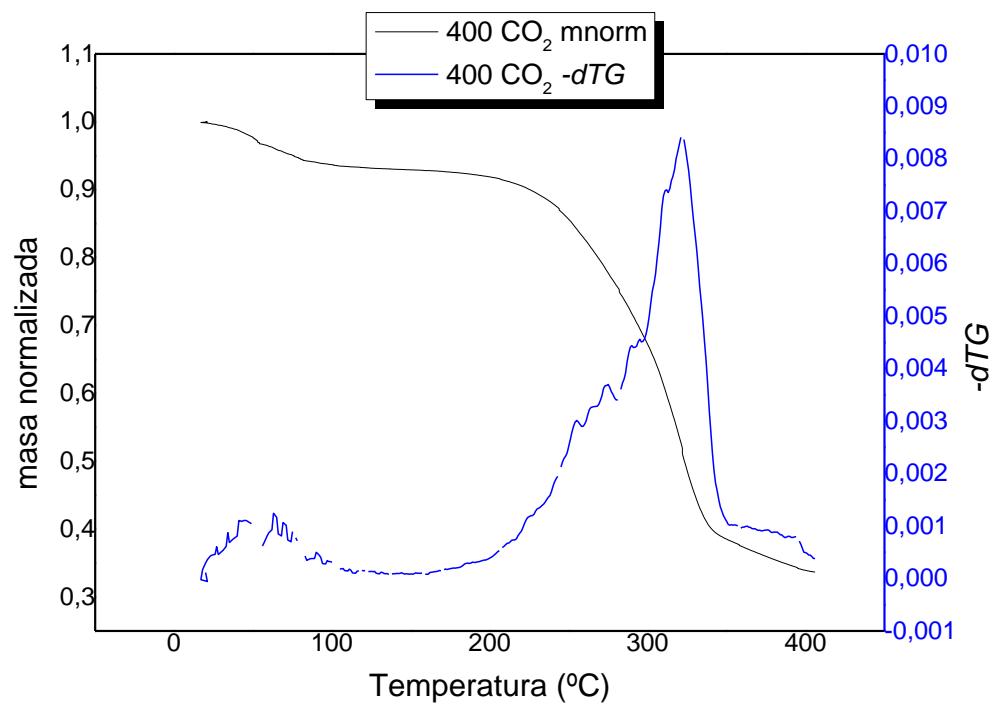


Figura II.1.8. Análisis TG en atmósfera de CO_2 a $400\text{ }^\circ\text{C}$

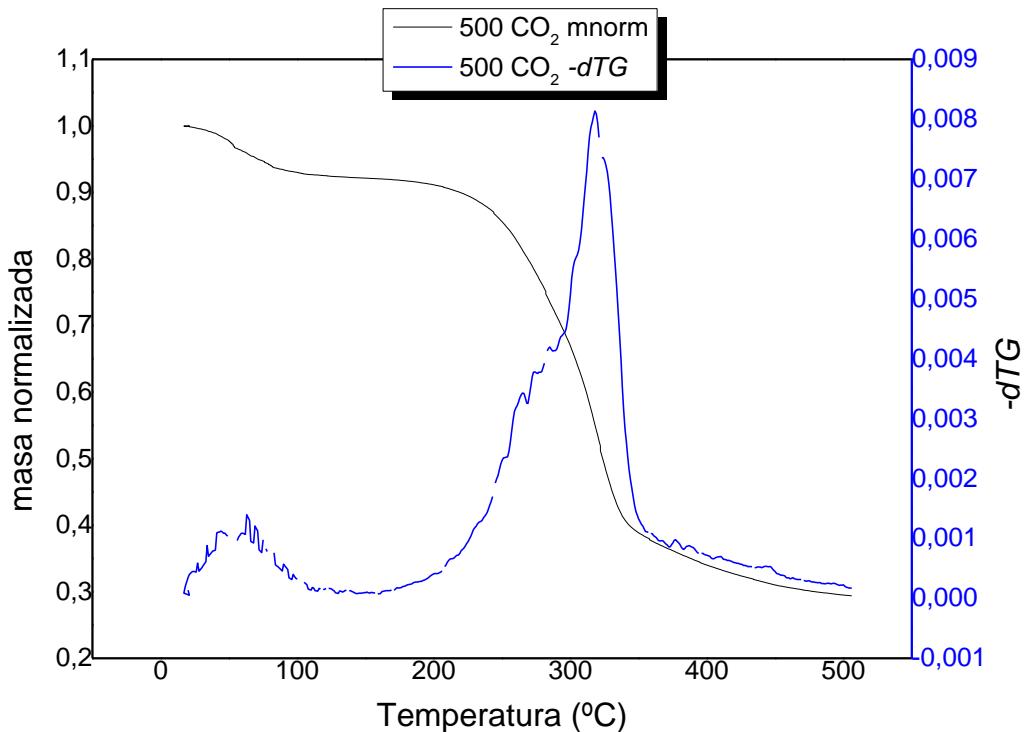


Figura II.1.7. Análisis TG en atmósfera de CO_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$

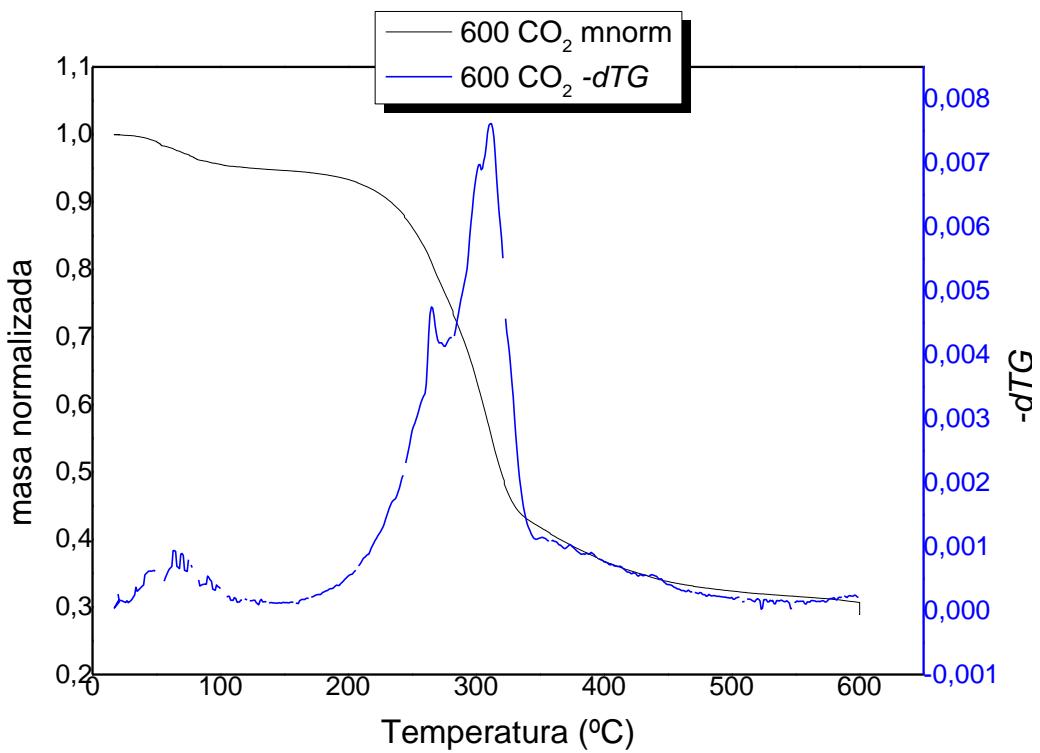


Figura II.1.8. Análisis TG en atmósfera de CO₂ a 600 °C

II.2. Planta de pirólisis presurizada

Tabla II.2.1. Experimento N₂ 0,1

Condiciones experimentales					
fecha	T ^a (°C)	P (MPa)	Q _{gas} (mL min ⁻¹)	atm	m _i (g)
11/05/2015	600	0,1	0,6 L CN	N ₂	411
Distribución de productos (%) másico)					
char		30,22		γ_{char}	0,328
líquido	H ₂ O	24,77		γ_{FC}	0,218
	orgánicos	13,14		H:C	0,402
gas		27,37		O:C	0,067
total		97,49		SA m ² g ⁻¹	113,90
Composición del gas (% base libre de N ₂)					
CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
50,6	0,744	2,057	8,412	13,543	24,598
Rendimiento del gas (mmol g ⁻¹ biomasa)					
CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
4,604	0,068	0,187	0,765	1,231	2,236
			PCI gas	KJ nm ⁻³	10605,2
Análisis Inmediato					
% volátiles	% cenizas	% CF			
25,039	9,094	65,868			
σ (n=3)	4,405	0,559	3,978		
Análisis Elemental <i>daf</i> (O calculado por diferencia)					
C	H	O	N	S	
88,08	2,95	7,93	1,04	n.d.	
σ (n=3)	0,666	0,052	-	0,141	-

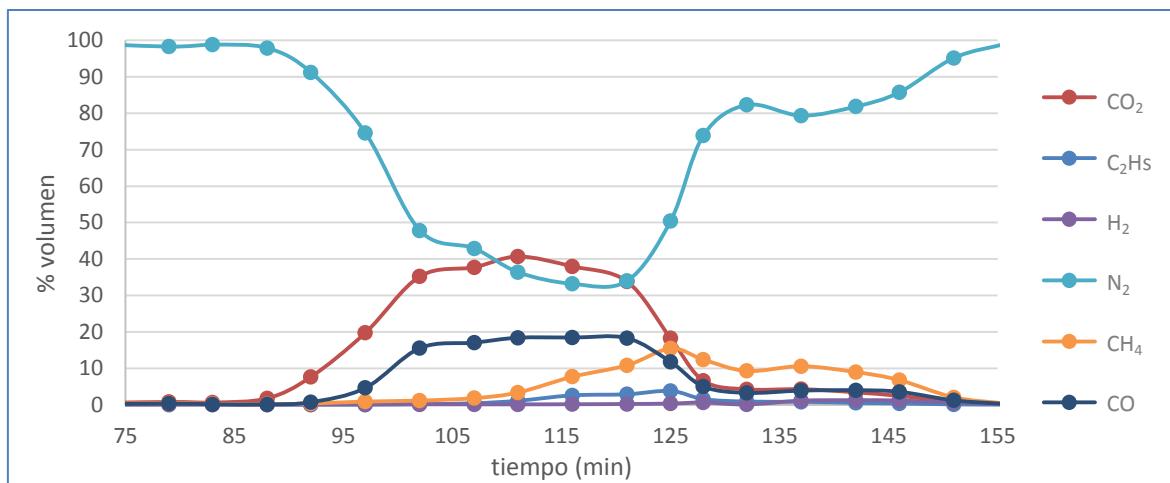


Figura II.2.1. Evolución del gas, experimento N₂ 0,1

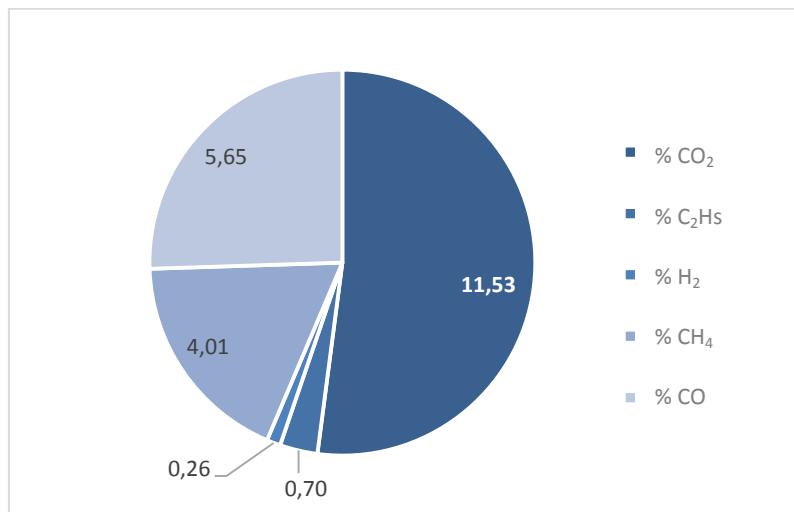


Figura II.2.1. Composición del gas libre de N₂ en % volumen, experimento N₂ 0,1

Tabla II.2.2. Experimento N₂ 1

Condiciones experimentales					
fecha	T ^a (°C)	P (MPa)	Q _{gas} (mL min ⁻¹)	atm	m _i (g)
30/06/2015	600	1	5,7 L CN	N ₂	400,5
Distribución de productos (% másico)					
char		29,96		γ _{char}	0,326
líquido	H ₂ O	23,19		γ _{FC}	0,282
	orgánicos	13,63		H:C	0,306
gas		31,41		O:C	0,061
total		98,20		SA m ² g ⁻¹	87,6
Composición del gas (% base libre de N ₂)					
CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
50,647	0,744	2,057	8,412	13,543	24,598
Rendimiento del gas (mmol g ⁻¹ biomasa)					
CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
6,066	0,050	0,217	1,208	1,318	1,744
			PCI gas	KJ nm ⁻³	9333,8
Análisis Inmediato					
% volátiles	% cenizas	% CF			
25,039	9,094	65,868			
σ (n=3)	4,405	0,559	3,978		
Análisis Elemental daf (O calculado por diferencia)					
C	H	O	N	S	
89,22	2,28	7,28	1,23	n.d.	
σ (n=3)	0,666	0,052	-	0,141	-

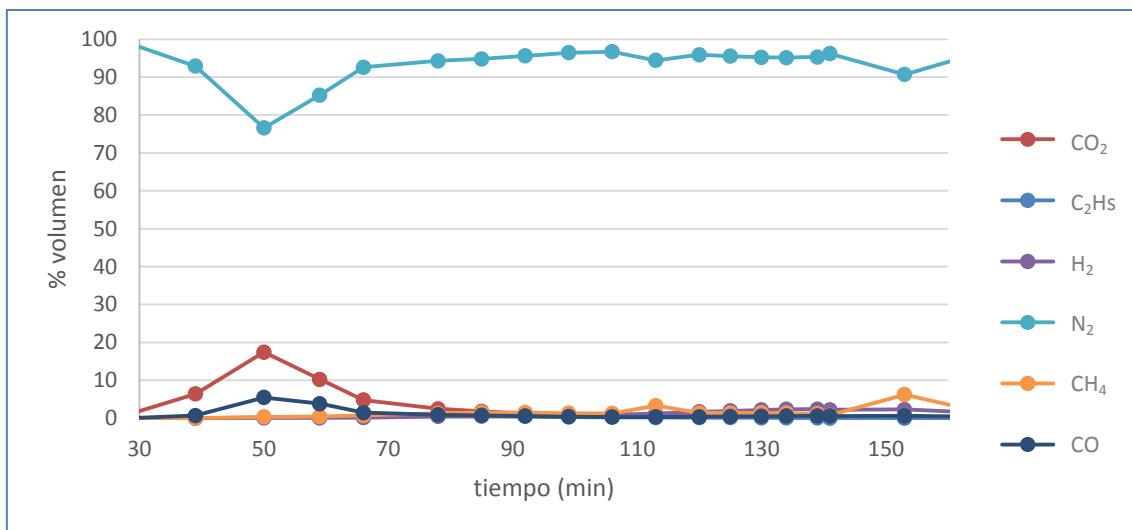


Figura II.2.3. Evolución del gas, experimento N₂ 1

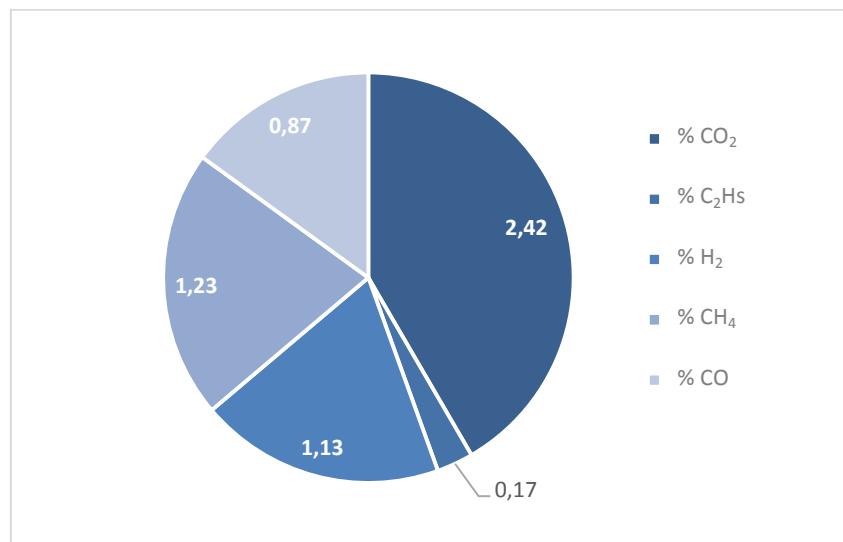


Figura II.2.4. Composición del gas libre de N₂ en % volumen, experimento N₂ 1

Tabla II.2.3. Experimento CO₂ 0,1

Condiciones experimentales					
fecha	T ^a (°C)	P (MPa)	Q _{gas} (mL min ⁻¹)	atm	m _i (g)
06/07/2015	600	0,1	0,6 L CN	CO ₂	413,6
Distribución de productos (% másico)					
char		23,67	y_{char}	0,257	
líquido	H ₂ O	28,23	y_{FC}	0,216	
	orgánicos	13,93	H:C	0,376	
gas		31,86	O:C	0,054	
total		97,69	SA m ² g ⁻¹	69,3	
Composición del gas (%)					
CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
61,260	0,302	1,092	7,484	1,176	9,429
					19,257
Rendimiento del gas (mmol g ⁻¹ biomasa)					
CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO
6,002	0,030	0,107	0,733	0,115	0,924
				PCI gas	KJ nm ⁻³
					7240,0
Análisis Inmediato					
	% volátiles	% cenizas	% CF		
	25,039	9,094	65,868		
σ (n=3)	4,405	0,559	3,978		
Análisis Elemental <i>daf</i> (O calculado por diferencia)					
	C	H	O	N	S
	89,34	2,80	6,48	1,37	n.d.
σ (n=3)	0,666	0,052		0,141	

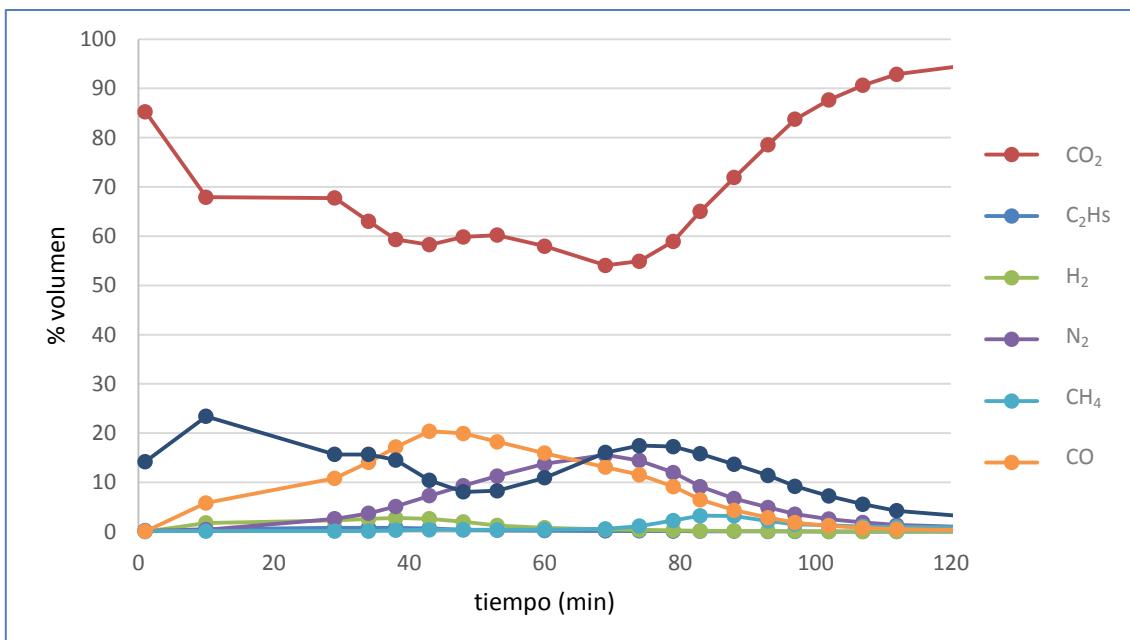


Figura II.2.4. Evolución del gas, experimento CO₂ 0,1

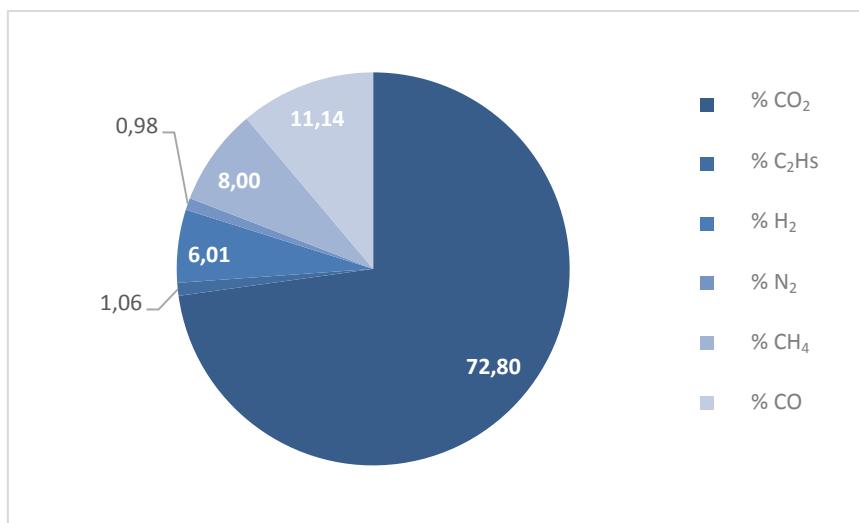


Figura II.2.5. Composición del gas % volumen, experimento CO₂ 0,1

Tabla II.2.4. Experimento CO₂ 1

Condiciones experimentales						
fecha	T ^a (°C)	P (MPa)	Q _{gas} (mL min ⁻¹)	atm	m _i (g)	
02/07/2015	600	1	4 L CN	CO ₂	400,6	
Distribución de productos (% másico)						
char		30,25		y _{char}	0,329	
líquido	H ₂ O	25,72		y _{FC}	0,287	
	orgánicos	15,25		H:C	0,290	
gas		26,38		O:C	0,057	
total		97,58		SA m ² g ⁻¹	196,5	
Composición del gas (%)						
CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO	CO
53,339	0,245	1,477	6,405	0,238	10,337	27,958
Rendimiento del gas (mmol g ⁻¹ biomasa)						
CO ₂	C ₂ H ₂ +C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	H ₂	CH ₄	CO	CO
4,432	0,020	0,123	0,532	0,020	0,859	2,323
			PCI gas	KJ nm ⁻³	9000,6	
Análisis Inmediato						
	% volátiles	% cenizas		% CF		
	25,039	9,094		65,868		
σ (n=3)	4,405	0,559		3,978		
Análisis Elemental daf (O calculado por diferencia)						
	C	H	O	N	S	
	89,68	2,17	6,85	1,30	n.d.	
σ (n=3)	0,666	0,052		0,141		

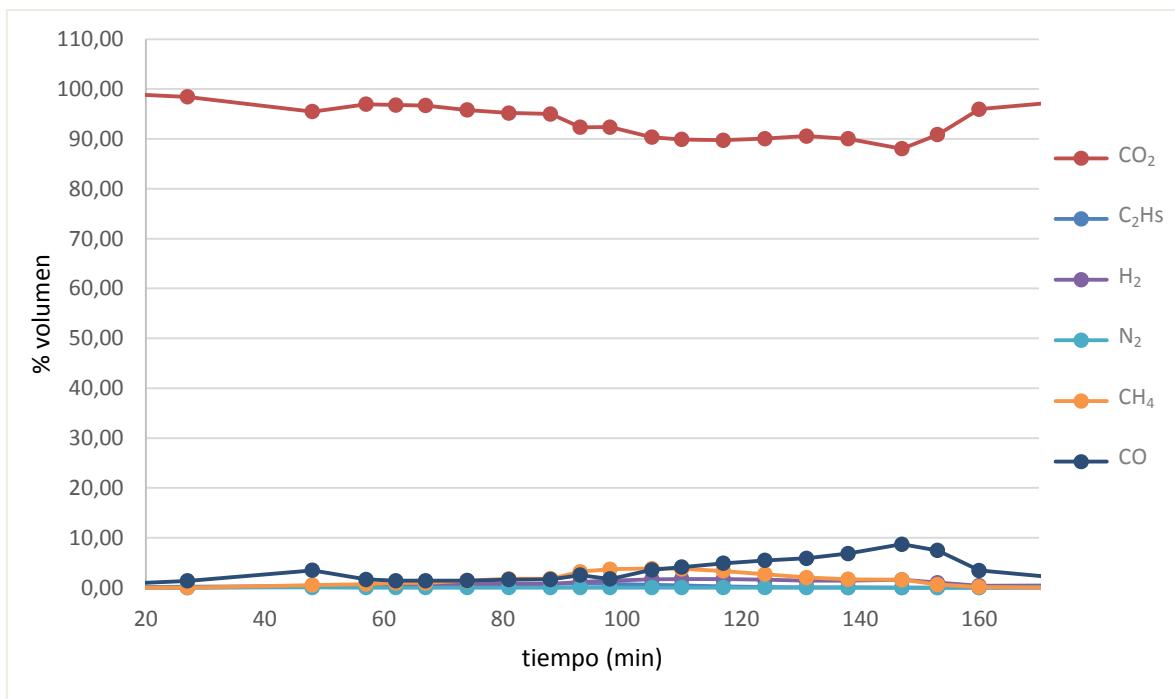


Figura II.2.4. Evolución del gas, experimento CO₂ 0,1

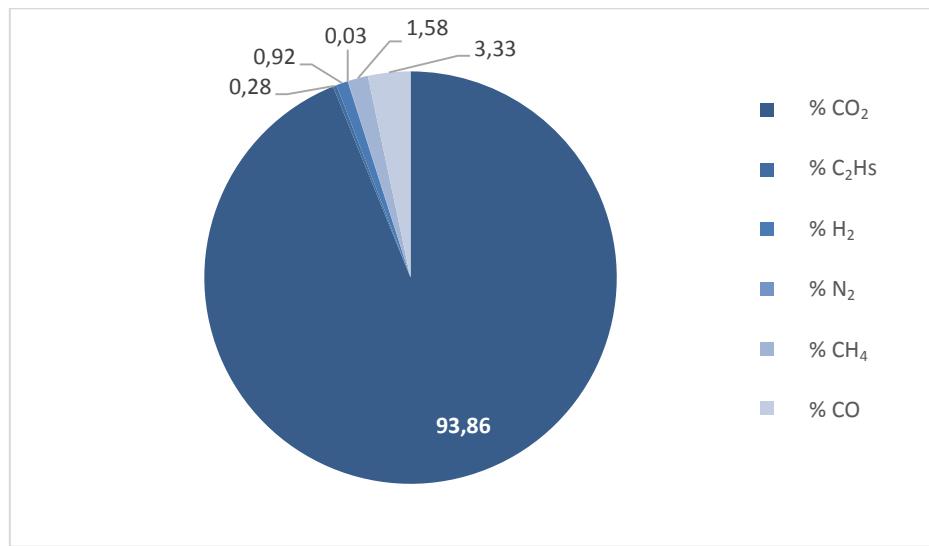


Figura II.2.5. Composición del gas % volumen, experimento CO₂ 0,1

Tabla II.2.5. Análisis BET del área de superficie (S_{BET}) y la porosidad del char

	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	tamaño poro (nm)	volumen poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
N₂ 0,1	113,9	1,195	0,0347
CO₂ 0,1	69,3	1,897	0,0351
N₂ 1	87,6	1,816	0,0385
CO₂ 1	196,5	1,953	0,0889

III. Legislación aplicable

Marco legal europeo

Aplicable a residuos, emisiones y suelo

- **Directiva 2008/98/CE**, del Parlamento Europeo y del Consejo de 19 de noviembre de 2008, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas relativa a las emisiones a la atmósfera y al ruido. (Directiva Marco de Residuos)
- **Reglamento (CE) Nº 166/2006**, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de Enero de 2006, relativo al establecimiento de un Registro Europeo de Emisiones y Transferencias de contaminantes (PRTR)
- **Directiva 2010/75/UE**, de 24 de noviembre, sobre las emisiones industriales (prevención y control integrados de la contaminación)
- **Directiva 2008/50/CE**, que ha sustituido a las Directivas 96/62/CE, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente, Directiva 1999/30/CE, relativa a los valores límite de dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno y óxidos de nitrógeno, partículas y plomo en el aire ambiente, la Directiva 2000/69/CE, sobre los valores límite para el benceno y el monóxido de carbono en el aire ambiente, y la Directiva 2002/3/CE, relativa al ozono en el aire ambiente
- **Decisión 97/101/CE**, por la que se establece un intercambio recíproco de información y datos de las redes y estaciones aisladas de medición de la contaminación atmosférica en los Estados Miembros

Aplicable a aguas

- **Directiva 80/68/CEE**, del Consejo, de 17 de Diciembre de 1979, relativa a la protección de las aguas subterráneas contra la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas
- **Directiva 91/271/CEE** del Consejo, de 21 de mayo de 1991, relativa al tratamiento de las aguas residuales urbanas

- **Directiva 2000/60/CE** del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de octubre de 2000, por la que se establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas
- **Directiva 2006/11/CE**, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de febrero de 2006, relativa a la contaminación causada por determinadas sustancias peligrosas vertidas en el medio acuático de la Comunidad
- **Directiva 2008/105/CE**, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008 relativa a las normas de calidad ambiental en el ámbito de la política de aguas, por la que se modifican y derogan ulteriormente las Directivas 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE y 86/280/CEE del Consejo, y por la que se modifica la Directiva 2000/60/CE

Aplicable a fertilización orgánica

- **Reglamento (CE) 2003/2003**, del Parlamento Europeo y del consejo, de 13 de octubre de 2003, relativo a los abonos
- **Reglamento (CE) 1774/2002**, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 3 de octubre de 2002, por el que se establecen las normas sanitarias aplicables a los subproductos animales no destinados al consumo humano
- **Decisión de la comisión**, de 28 de agosto de 2001 por la que se establecen los criterio ecológicos para la concesión de la etiqueta ecológica comunitaria a las enmiendas del suelo y los sustratos de cultivo
- **Directiva 91/676/CEE**, relativa a la protección contra la contaminación producida por nitratos utilizados en agricultura
- **Resolución**, de 25 de mayo de 1998 por la que se declaran las zonas sensibles en las cuencas hidrográficas intercomunitarias

Marco legal estatal

Normativa relativa a los residuos y el suelo

- **Ley 22/2011**, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados
- **Ley 5/2013**, de 11 de junio, por la que se modifica la Ley 16/2002 y la ley 22/2011
- **Real Decreto 833/1988**, de 20 de julio por el que se aprueba el reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, básica de residuos tóxicos y peligrosos
- **Real Decreto 952/1997**, de 20 de junio por el que se modifica el reglamento para la ejecución de la Ley 20/1986, de 14 de mayo, básica de residuos tóxicos y peligrosos
- **Real Decreto 9/2005**, de 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados
- **Real Decreto 208/2005**, sobre aparatos eléctricos y electrónicos y gestión de sus residuos
- **Real Decreto 1310/1990** de 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario
- **Orden MAM/304/2002**, de 8 de febrero, por la que se publican las operaciones de valorización y eliminación de residuos y la lista europea de residuos

Normativa relativa a aguas y a los vertidos a las aguas

- **Real Decreto 849/1986** de 11 de abril, por el que se aprueba el Reglamento del Dominio Público Hidráulico, que desarrolla los títulos Preliminar, I, IV, V, VI y VII de la Ley de Aguas y Real Decreto 1315/1992, de 30 de octubre, Real Decreto 419/1993, de 14 de abril, Real Decreto 1771/1994, de 5 de agosto que lo modifican
- **Real Decreto 927/1988**, de 29 de julio, por el que se aprueba el Reglamento de la Administración Pública del Agua y de la Planificación Hidrológica, en desarrollo de los títulos II y III de la Ley de Aguas y RD 1541/1994, de 8 de julio que lo modifica

- **Real Decreto 1138/1990**, de 14 de septiembre, que aprueba la Reglamentación Técnico-Sanitaria para el abastecimiento y calidad de aguas para consumo público
- **Real Decreto 1315/1992**, de 30 de octubre, que modifica parcialmente el Reglamento del Dominio Público Hidráulico
- **Real Decreto 484/1995**, de 7 de abril, sobre regularización y control de vertidos
- **Real Decreto-Ley 11/1995**, de 28 de diciembre, por el que se establecen las normas aplicables al tratamiento de las aguas residuales urbanas
- **Real Decreto Legislativo 1/2001**, de 20 de julio, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Aguas que deroga la Ley 29/1985, de 2 de agosto, de Aguas y la Ley 46/1999 que la modificaba
- **RD 995/2000**, de 2 de junio, por el que se fijan objetivos de calidad para determinadas sustancias contaminantes en vertidos a dominio público hidráulico
- **RD 1620/2007**, de 7 de diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas
- **Orden de 12 de noviembre de 1987** sobre normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de medición de referencia relativos a determinadas sustancias nocivas o peligrosas contenidas en los vertidos de aguas residuales, y Orden de 13 de marzo de 1989 y Orden de 27 de febrero de 1991 que lo modifican
- **Orden 12 de noviembre de 1987** Normas de emisión, objetivos de calidad y métodos de medición de referencia relativos a determinadas sustancias nocivas o peligrosas contenidas en los vertidos de aguas residuales (Mercurio (en electrólisis de cloruros alcalinos), Mercurio (en otros procedimientos industriales), Cadmio, Hexaclorociclohexano (HCH)., Tetracloruro de carbono, Diclorodifeniltricloroetano (DDT), Pentaclorofenol.
- **Orden MAM/85/2008**, de 16 de enero, por la que se establecen los criterios técnicos para la valoración de los daños al dominio público hidráulico y las normas sobre toma de muestras y análisis de vertidos de aguas residuales

Aplicable a fertilización orgánica

- **Real Decreto 1310/1990**, de 29 de octubre por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario
- **Real Decreto 261/1996**, de 16 de febrero sobre protección contra la contaminación producida por los nitratos procedentes de fuentes agrarias, trasposición de la directiva 91/676/CEE
- **Real Decreto 506/2013**, de 28 de junio, sobre productos fertilizantes

Normativa aplicable a energía y al uso de biomasa para fines energéticos

- **Ley 2/2011**, de 4 de marzo, de Economía Sostenible
- **Ley 54/1997**, de 27 de noviembre, del Sector eléctrico
- **Real Decreto 653/2003**, de 30 de mayo, sobre incineración de residuos
- **Real Decreto Ley 7/2006**, de 23 de junio, por el que se adoptan medidas urgentes en el sector energético (introduce cambios en la actividad de cogeneración)
- **Real Decreto 661/2007**, de 25 de mayo, por el que regula la actividad de producción de energía eléctrica en régimen especial
- **Real Decreto 949/2009**, de 5 de junio, por el que se establecen las bases reguladoras de las subvenciones estatales para fomentar la aplicación de los procesos técnicos del Plan de biodigestión de purines

Normativa relativa a contaminación atmosférica

- **Ley 34/2007**, de 15 de noviembre, de calidad del aire y protección de la atmósfera
- **Real Decreto 100/2011**, de 28 de enero, por el que se actualiza el catálogo de actividades potencialmente contaminadoras de la atmósfera y se establecen las disposiciones básicas para su aplicación

- **Real Decreto 815/2013**, de 18 de octubre, por el que se aprueba el Reglamento de emisiones industriales y de desarrollo de la Ley 16/2002
- **Real Decreto 102/2011**, relativo a la mejora de la calidad del aire ambiente, (que ha derogado los Reales Decretos, 1073/2002 sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono
- **Real Decreto 1796/2003**, relativo al ozono en el aire ambiente
- **Real Decreto 812/2007** sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el arsénico, el cadmio, el mercurio, el níquel y los hidrocarburos aromáticos policíclicos)

Marco legal autonómico

- **Ley 11/2014**, de 4 de diciembre, de Prevención y Protección Ambiental de Aragón
- **Ley 23/2003**, de 23 de diciembre, por la que se crea el Instituto Aragonés de Gestión Ambiental, modificada por la Ley 9/2010
- **Decreto Legislativo 2/2001**, de 3 de julio, del Gobierno de Aragón, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de la Administración de la Comunidad Autónoma de Aragón
- **Decreto 77/1997**, de 27 de mayo, por el que se aprueba el Código de Buenas Prácticas Agrarias de la Comunidad Autónoma de Aragón y se designan determinadas áreas de Zonas Vulnerables
- **Decreto 236/2005**, de 22 de noviembre, del Gobierno de Aragón, por el que se aprueba el reglamento de la producción, posesión y gestión de residuos peligrosos y del régimen jurídico del servicio público de eliminación de residuos peligrosos en la Comunidad Autónoma de Aragón
- **Decreto 2/2006**, de 10 de enero, del Gobierno de Aragón, por el que se aprueba el Reglamento de la producción, posesión y gestión de residuos industriales no peligrosos y del régimen jurídico del servicio público de

eliminación de residuos industriales no peligrosos no susceptibles de valorización en la Comunidad autónoma de Aragón

- **Decreto 148/2008**, de 22 de julio, del Gobierno de Aragón, por el que se aprueba el catálogo Aragonés de Residuos
- **Decreto 133/2013** de 23 de julio, del Gobierno de Aragón, de simplificación y adaptación a la normativa vigente de procedimientos administrativos en materia de medio ambiente. Decreto 45/1994 de 4 de marzo de procedimiento de evaluación de impacto ambiental