



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Estudio de la obtención de carbón vegetal a partir de
cáscara de anacardo

Study of charcoal production from cashew nut shell

Autor

Francisco Luño Salvador

Directora

María Atienza Martínez

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2017



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. Francisco Luño Salvador,

con nº de DNI 72995268-F en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado

Estudio de la obtención de carbón vegetal a partir de cáscara de anacar
do

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 23 de noviembre de 2017

Fdo: Francisco Luño Salvador

Agradecimientos:

A Gloria Gea, por el esfuerzo realizado y la atención en mejorar día a día este trabajo con la misma ilusión desde el principio.

A Daniel, por acompañarme junto con María y Javier, ayudándome con cada prueba, cada resultado, haciendo de este trabajo un proyecto en conjunto que no habría sido posible sin ellos. Les deseo lo mejor en sus proyectos personales y laborales.

A Olga Marín, por hacer del laboratorio un sitio donde ningún equipo quede sin explicación y por todo lo que he aprendido a su lado.

A José Antonio Mateo, por su ayuda cada día que he pasado en la nave y por el optimismo que ha sabido transmitirme desde el primer momento en el que nos conocimos.

A Ignacio Urzainqui, por todos estos años juntos mano a mano sacando adelante esta carrera.

A Teresa, por estar siempre a mi lado, haciéndome sonreír en cada momento.

A mi familia, por apoyarme desde el inicio y por hacer lo mejor para mí en cada instante.

Estudio de la obtención de carbón vegetal a partir de cáscara de anacardo

Resumen

La producción de anacardos requiere de un proceso previo de separación del fruto seco comestible de su cáscara, la cual en países de África occidental (una de las zonas principalmente productoras) suele abandonarse en las zonas cercanas a dicha separación. Esto da lugar a problemas medioambientales y económicos.

Este proyecto trata de aportar valor añadido a este subproducto y de eliminar los problemas que conlleva por medio de un proceso de pirólisis, con el objetivo de transformarlo mayoritariamente en carbón vegetal, de tal forma que pueda aprovecharse energéticamente directamente en las zonas de producción. Para tal fin, se ha llevado a cabo un estudio detallado del efecto de la temperatura sobre las propiedades fisicoquímicas de los productos obtenidos tras la operación, realizando experimentos con sus correspondientes réplicas a 400, 500 y 600 °C. De forma añadida, se ha realizado un balance de energía al sistema sometido a estudio.

La parte experimental ha consistido en la realización de experimentos de pirólisis de cáscaras de anacardo mediante la utilización de un sistema constituido por un reactor discontinuo de lecho fijo, al que se le ha acoplado en la salida de vapores (salida superior) un sistema de condensación constituido por dos condensadores a través de los cuales se ha hecho pasar una corriente continua de refrigerante para recuperar el líquido de pirólisis y en la salida inferior un matraz que recoge el aceite químicamente transformado (por la acción de la temperatura) contenido en las cáscaras [1], [2]. Este matraz es necesario, ya que el aceite que en él se recoge sale antes de que se observe la formación de una fase orgánica en los condensadores y se trata de líquidos diferentes. Al final del sistema de condensación se incorpora un filtro de algodón para la limpieza completa del gas antes de su entrada al cromatógrafo de gases.

Se obtienen un total de cuatro productos: un sólido carbonoso (carbón vegetal), un líquido compuesto por dos fases, una orgánica y otra acuosa (separadas por decantación), gases y el líquido recogido en el matraz inferior denominado T-CNSL (por sus siglas en inglés, Technical Cashew Nut Shell Liquid).

Dado que el objetivo es obtener la mayor cantidad de carbón vegetal a partir de las cáscaras de anacardo, es decir, aumentar el rendimiento másico al sólido carbonoso, los resultados muestran que interesa trabajar a una temperatura de 400 °C, lo que viene a confirmar que a menores temperaturas de pirólisis y empleando velocidades bajas de calentamiento se minimiza la transformación de biomasa en productos líquidos y/o gaseosos maximizando la producción de carbón vegetal [3], [4], [5].

Índice

1. Introducción	1
1.1 Problemática medioambiental y económica del fruto seco del anacardo ..	1
1.2 Enfoque de soluciones posibles	1
1.3 Marco, departamentos involucrados y fuentes de financiación	2
2. Objetivos	2
2.1 Objetivo general.....	2
2.2 Objetivos concretos	3
3. Antecedentes	3
3.1 Proceso termoquímico de pirólisis.....	3
3.2 Carbonización y pirólisis convencional lenta	4
3.3 Carbón vegetal o charcoal.....	4
3.3.1 Similitudes y diferencias con el biochar	5
3.4 CNSL (Cashew Nut Shell Liquid).....	5
3.4.1 N-CNSL: obtención y composición	6
3.4.2 T-CNSL: obtención y composición.....	7
3.5 Otras publicaciones acerca de la pirólisis de cáscaras de anacardo	9
4. Materiales y métodos	10
4.1 Procedencia de las cáscaras de anacardo.....	10
4.2 Caracterización de la materia prima	11
4.2.1 Análisis elemental	12
4.2.2 Análisis inmediato	12
4.2.3 Poder calorífico	13
4.2.4 Análisis termogravimétrico	14
4.2.5 Densidad aparente.....	15
4.2.6 Espectroscopia FTIR.....	15
4.3 Sistema experimental	17
4.3.1 Diagrama de flujo	17
4.3.2 Reactor de pirólisis.....	19
4.3.3 Horno	19
4.3.4 Sistema de condensación	19
4.3.5 Filtro de algodón	20
4.3.6 Termopares principales.....	20

4.3.7 Controlador de temperatura principal.....	21
4.3.8 Controlador de flujo másico	21
4.3.9 Matraz inferior	21
4.3.10 Resistencia eléctrica	21
4.3.11 Cromatógrafo de gases.....	21
4.4 Procedimiento experimental	22
4.5 Planificación experimental	22
5. Resultados	24
5.1 Rendimientos de la materia prima a los productos.....	24
5.2 Caracterización del producto sólido.....	26
5.2.1 Análisis elemental	26
5.2.2 Análisis inmediato	29
5.2.3 Densidad aparente.....	31
5.2.4 Comparación del análisis FTIR de la materia prima y del charcoal obtenido	32
5.2.5 Poder calorífico	34
5.2.6 pH y conductividad eléctrica del charcoal	34
5.3 Caracterización de los productos líquidos	35
5.3.1 Análisis elemental	35
5.3.2 Densidades	37
5.3.3 Espectroscopia FTIR.....	37
5.3.4 Contenido en agua.....	41
5.3.5 Poder calorífico	42
5.4 Evolución temporal de los gases a la salida	43
5.5 Balance de energía.....	48
6. Conclusiones.....	51
7. Bibliografía	53

Índice de tablas

Tabla 1. Composición del N-CNSL [8]	6
Tabla 2. Análisis elemental expresado en porcentaje en masa y base húmeda	12

Tabla 3. Análisis inmediato expresado en porcentaje en masa y base húmeda	13
Tabla 4. Poderes caloríficos de la cáscara de anacardo	14
Tabla 5. Resultados y conclusiones de la espectroscopia FTIR de la materia prima.....	16
Tabla 6. Relación de experimentos realizados	23
Tabla 7. Comparación de la masa de gases experimental frente a la teórica para la prueba a 500 °C con N ₂ como patrón interno.....	26
Tabla 8. Rendimiento experimental y teórico a gases y cierre de balance experimental para la prueba a 500 °C con N ₂ como patrón interno	26
Tabla 9. Análisis elemental del charcoal expresado en porcentaje en masa y en base húmeda.....	26
Tabla 10. Densidad aparente del charcoal.....	32
Tabla 11. Poderes caloríficos del charcoal	34
Tabla 12. pH y conductividad eléctrica del charcoal	34
Tabla 13. Análisis elemental del CNSL expresado en porcentaje en masa y base húmeda	35
Tabla 14. Análisis elemental de la fase orgánica expresado en porcentaje en masa y en base húmeda	36
Tabla 15. Densidad del CNSL y de la fase orgánica.....	37
Tabla 16. Espectroscopia FTIR: resultados de los CNSL y de las fases orgánicas	40
Tabla 17. %H ₂ O para el CNSL, la fase acuosa y la fase orgánica, en porcentaje en masa.....	41
Tabla 18. Poderes caloríficos del CNSL	42
Tabla 19. Poderes caloríficos de la fase orgánica	42
Tabla 20. Balance de energía al proceso para la prueba a 500 °C con N ₂ como patrón interno	50

Índice de figuras

Figura 1. Ácido anacárdico, cardanol, cardol y 2-metilcardol [18] [19].....	7
Figura 2. Descarboxilación del ácido anacárdico para dar cardanol [21].....	8
Figura 3. Localización de Bobo-Dioulasso	11
Figura 4. Análisis termogravimétrico de la materia prima. Condiciones de realización: Masa inicial= 20,425 mg, velocidad de calentamiento= 10 °C/min, flujo de N ₂ = 50 mlN/min.....	14
Figura 5. Espectroscopia FTIR de la materia prima	17
Figura 6. Diagrama de flujo del sistema experimental	18
Figura 7. Disposición de los termopares dentro del reactor (T: Termopar).....	20
Figura 8. Rendimientos máxicos de la materia prima a los productos	25
Figura 9. Diagrama de Van Krevelen	28
Figura 10. Comparación del análisis inmediato entre la materia prima y los productos sólidos	29
Figura 11. Relación lineal negativa entre el contenido en volátiles y el contenido en carbono fijo (Puntos de izqda. a dcha.: materia prima, charcoal a 400 °C, charcoal a 500 °C, charcoal a 600 °C)	31
Figura 12. Rendimiento a carbono fijo en función de la temperatura máxima de pirólisis [25]	31
Figura 13. Espectroscopia FTIR del charcoal obtenido a 600 °C.....	33
Figura 14. Espectroscopia FTIR de los CNSL de cada prueba	38
Figura 15. Espectroscopia FTIR de las fases orgánicas de cada prueba	38
Figura 16. Comparación de la absorbancia para los CNSL y las fases orgánicas	39
Figura 17. Evolución temporal de CO ₂ , CO, CH ₄ e H ₂ junto con la variación de la temperatura del reactor	44
Figura 18. Evolución temporal de C ₂ H ₆ y C ₂ H ₄ junto con la variación de la temperatura del reactor	44

Figura 19. Salida del nitrógeno y el oxígeno del reactor en función del tiempo y la temperatura	46
Figura 20. Variación del flujo másico de la fase gas obtenida a la salida en base libre de N ₂ (prueba a 500 °C con patrón interno de nitrógeno)	47
Figura 21. Variación del PCI de la fase gas obtenida a la salida en base libre de N ₂ (prueba a 500 °C con patrón interno de nitrógeno)	47
Figura 22. Diagrama de flujo simplificado para el balance de energía	48

1. Introducción

1.1 Problemática medioambiental y económica del fruto seco del anacardo

La producción de anacardos supone una actividad económica de gran magnitud dentro de los países del África subsahariana, tanto es así que únicamente la zona oeste del continente africano fue responsable del 45% de la producción mundial de dicho fruto seco en el año 2015 [6].

Dentro de esta región se encuentra Burkina Faso, con una producción estimada de 75000 toneladas en el período citado anteriormente. La problemática principal que aborda este país y las naciones colindantes es el déficit que presentan en cuanto a unidades de procesado y transformación de la nuez bruta, es decir, las instalaciones necesarias para separar el fruto comestible de la cáscara y posteriormente secarlo. Solamente un 10% es procesado localmente, mientras que el resto es exportado a unidades de procesamiento en América, Europa y Asia. Este hecho es debido principalmente a la ausencia de aprovechamiento de los subproductos que se generan en el procesado, entre ellos la cáscara, lo que hace que sea más viable económicamente exportarlos que aprovecharlos in situ [6], [7].

Desde las instituciones gubernamentales, y mediante la ayuda de otro tipo de organizaciones, se plantea como objetivo acrecentar este porcentaje de procesamiento, de tal manera que los beneficios económicos repercutan directamente en el país. No obstante, esta acción trae consigo el desafío de la explotación de las cáscaras, las cuales actualmente se abandonan y almacenan en las zonas próximas a las instalaciones de baja capacidad de procesamiento. Esto conlleva una serie de problemas, entre ellos un aumento del riesgo de incendios por la acumulación de biomasa, que no deja de ser un combustible y, por otro lado, una contaminación local de los recursos hídricos cercanos a los vertidos y de los suelos, debido a la peculiaridad que presentan las cáscaras, las cuales encierran un aceite en su interior (N-CNSL, Natural Cashew Nut Shell Liquid) que contiene como componente principal ácido anacárdico y como componente minoritario cardol [2], [8], ambos clasificados como compuestos irritantes y en el caso del cardol como compuesto corrosivo [9], [10].

1.2 Enfoque de soluciones posibles

La primera solución que podría plantearse es la transformación de la energía química que poseen las cáscaras en energía térmica directamente mediante una reacción de combustión. Teniendo en cuenta que su Poder Calorífico Superior (PCS) obtenido experimentalmente es superior a 20 MJ/kg y que suponen cerca del 50% en peso de la nuez bruta [8], si consideramos las magnitudes de la producción energética que supondría la quema de todas las cáscaras obtenidas anualmente, el problema quedaría resuelto de manera sencilla aprovechando el

calor liberado mediante una integración energética con otros procesos que pudieran requerir de este.

Sin embargo, dado su contenido en el tipo de aceite que se comenta en las líneas previas, la combustión de las cáscaras genera humos cuya composición incluye sustancias tóxicas, como la acroleína, y cancerígenas (PAHs) [11]. La extracción mecánica de este aceite mediante unidades de prensado se hace difícil porque se requiere de un suministro de electricidad fiable, requisito que no se satisface para todos los productores en las distintas regiones de Burkina Faso, y de grandes plantas capaces de llevar a cabo un proceso de economía de escala, lo cual es incompatible para plantas con capacidades de procesamiento mucho más reducidas. Por otro lado, la extracción mediante el empleo de disolventes o de fluidos supercríticos (SCFE) tampoco constituye una opción viable económicamente, más aún cuando se trata de pequeñas unidades de procesamiento que no disponen de los recursos suficientes para asumir los costes de dichas operaciones de separación.

Por tanto, cabe plantear una alternativa escalable, económica, simple y que subsane los defectos que plantea la combustión directa de las cáscaras. El trabajo que aquí se expone se enfoca en dicha alternativa, por medio de un proceso termoquímico de pirólisis, a través del cual no solo se obtiene un sólido carbonoso de mayor poder calorífico que el material de partida, sino que además es capaz de extraer el aceite contenido en las cáscaras y transformar térmicamente el ácido anacárdico en cardanol mediante una reacción de descarboxilación [1], [2], o lo que es lo mismo, transformar el N-CNSL en T-CNSL. Aparte de estos dos productos, también se generan gases durante la pirólisis que, de forma similar al carbón vegetal, al líquido orgánico (separado previamente de la fase acuosa que le acompaña) y al T-CNSL obtenidos, también son aptos para la combustión y por ende para la producción de energía térmica.

1.3 Marco, departamentos involucrados y fuentes de financiación

Este trabajo se enmarca dentro de un proyecto de investigación y cooperación financiado por la Universidad de Zaragoza, llevado a cabo dentro del departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medioambiente (IQTMA), en el Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A).

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

La finalidad última que se persigue es la obtención de un carbón vegetal apto para la combustión y la producción de energía térmica a partir de las cáscaras de anacardo, de tal modo que se logren separar por una parte la fracción sólida

carbonosa y por otra las sustancias líquidas que puedan resultar peligrosas o incompatibles con el manejo, combustión y/o almacenamiento de la primera. Como añadido, se desea maximizar el rendimiento a un producto sólido cuyas propiedades energéticas y fisicoquímicas superen o supongan una ventaja frente a las de la materia prima empleada, aportando así mayor valor añadido al proceso estudiado, para lo cual es necesario concluir cuales son las condiciones de operación óptimas en las que se logra dicho resultado.

2.2 Objetivos concretos

Para lograr la finalidad del proyecto tanto en su vertiente cooperativa (objetivo general) como en la perteneciente a la investigación, se plantean los siguientes objetivos concretos:

1. Determinar el efecto de la temperatura máxima de pirólisis sobre:
 - a. La distribución de productos.
 - b. Las propiedades fisicoquímicas de las fases sólida y líquida obtenidas.
 - c. La evolución temporal de la composición de los gases no condensables obtenidos, medidos mediante cromatografía.
2. Realizar un balance de energía para el proceso en condiciones estándar de presión y temperatura.

3. Antecedentes

En este capítulo se tratan de aclarar y definir los conceptos clave que se repiten de forma habitual a lo largo de este texto, así como su vinculación con los contenidos del trabajo.

3.1 Proceso termoquímico de pirólisis

La pirólisis se define como la ruptura química que involucra el cambio en la composición de la materia orgánica por medio de la aplicación de energía térmica dando lugar a tres fases diferenciadas (sólida, líquida y gaseosa) en una atmósfera carente de oxígeno o cuya cantidad resulte muy deficitaria respecto a la estequiométrica para que pueda actuar como comburente [12].

No existe un intervalo de temperaturas único y de referencia para llevar a cabo esta reacción química, ya que dicho parámetro suele verse condicionado bien por el reactivo (materia prima) empleado, o bien por el rendimiento deseado a una o varias de las fases mencionadas anteriormente. No obstante, es habitual en las publicaciones referentes a este proceso encontrar una ventana de temperaturas aproximada de entre 400 y 700 °C [13], si bien esta puede verse ampliada en otros textos [3], [5].

3.2 Carbonización y pirólisis convencional lenta

La carbonización es un tipo de pirólisis, caracterizada por los siguientes parámetros [4], [14]:

- Muy bajas velocidades de calentamiento.
- Baja temperatura de operación, alrededor de 400 °C.
- Tiempos de residencia del orden de días.
- Es aplicada cuando se desea aumentar el rendimiento a carbón vegetal frente al resto de productos (líquidos y gases).

Este trabajo, como se ha mencionado antes, tiene como propósito principal la obtención de carbón vegetal, por lo que de cara a cumplir este fin las condiciones expuestas para la carbonización suponen la orientación y el enfoque de los experimentos desarrollados.

Pese a ello, el diseño de experimentos de este proyecto incluye temperaturas más altas de operación y requiere de tiempos de residencia inferiores a los del proceso de carbonización.

Esto hace que se adquiera una solución de compromiso y se opte por un tipo de pirólisis intermedia entre la carbonización y el proceso de pirólisis convencional lenta, el cual se caracteriza por tiempos de residencia del orden de minutos, por un mayor rendimiento a productos líquidos y gaseosos y por temperaturas más altas de procesamiento (en torno a 600 °C) respecto a la carbonización. La velocidad de calentamiento en el caso de la pirólisis convencional lenta sigue siendo baja, aunque estrictamente definida debería ser ligeramente superior a la empleada para la carbonización [14].

Por tanto, atendiendo a la caracterización de las dos variantes de pirólisis expuestas, se ha llevado a cabo un estudio experimental con las siguientes especificaciones:

- Velocidad de calentamiento baja (5 °C/min).
- Temperaturas de operación de 400, 500 y 600 °C.
- Tiempos de residencia de 30 minutos.
- Rendimiento aceptable a carbón vegetal y fase líquida.

3.3 Carbón vegetal o charcoal

En base a las líneas previas y a la bibliografía, el carbón vegetal (en inglés, charcoal) podría definirse como el producto de mayor rendimiento deseado en un proceso de carbonización para un uso principalmente energético o de reducción en altos hornos [4], [15]. Por lo tanto, dada esta definición, podemos

afirmar que el charcoal y el producto que se persigue en el objetivo principal (punto 2.1) están en clara concordancia.

Los requisitos en su composición varían en función del ámbito en el que vaya a emplearse (industrial o doméstico), por lo que no existe una composición exacta que lo caracterice. Aun así, es posible definir unos intervalos razonables entre estos dos ámbitos en cuanto a contenido en carbono fijo, volátiles, cenizas y humedad de acuerdo a las publicaciones consultadas [16]:

- Contenido en carbono fijo: $\approx [70-75]$ (% m/m)
- Contenido en volátiles: $\approx [15-25]$ (% m/m)
- Contenido en cenizas: $\approx [1-1,5]$ (% m/m)
- Contenido en humedad: $\approx [5-10]$ (% m/m)

3.3.1 Similitudes y diferencias con el biochar

Tanto el charcoal como el biochar pueden ser tratados de forma indistinta si nos referimos a ellos como la fase sólida remanente tras la reacción de pirólisis. Es la finalidad o el uso que se le pretende dar lo que marca la diferencia entre un término u otro. El biochar tiene como fines básicos, entre otros, la enmienda de suelos o el tratamiento de gases, es decir propósitos mayoritariamente de carácter medioambiental [15], en contraposición a los usos del carbón vegetal o charcoal señalados al principio del apartado 3.3.

Cabe en este punto aclarar que el uso del carbón vegetal obtenido como posible biochar requeriría de un estudio más profundo en cuanto a su contenido en PAHs, compuestos orgánicos tóxicos y de una evaluación agronómica complementaria a los estudios de caracterización.

3.4 CNSL (Cashew Nut Shell Liquid)

De forma inevitable, esta fracción líquida obtenida durante la pirólisis de las cáscaras de anacardo ha tenido que ser mencionada con anterioridad a esta sección aclaratoria. Su mención ha sido necesaria para explicar parte de la problemática medioambiental que se aborda en este proyecto, a la vez que se ha tratado de esclarecer la transformación química que sufre debida a la acción del calor durante los distintos experimentos de pirólisis realizados.

Este apartado tiene como destino profundizar en las variantes básicas de CNSL, en las reacciones químicas u operaciones de separación involucradas en la obtención de unas u otras y, por último, en su composición química. En las siguientes secciones de este trabajo, sin embargo, se denominará genéricamente como CNSL, diferenciando sus tipos únicamente cuando sea estrictamente necesario.

3.4.1 N-CNSL: obtención y composición

El N-CNSL (Natural Cashew Nut Shell Liquid) es aquel que se obtiene mediante procesos en frío a partir de la cáscara de anacardo [2]. Entre sus métodos de obtención, los más destacables son los siguientes [2], [8], [17]:

- Extrusión de las cáscaras
- Prensado de las cáscaras
- Separación mediante el empleo de disolventes

Su composición varía mucho dependiendo del método de extracción empleado, por lo que no existe un consenso capaz de cuantificarla con exactitud. La Tabla 1 da una idea de la amplitud de los intervalos (respecto de los compuestos principales) que se exponen en la literatura consultada [8].

Tabla 1. Composición del N-CNSL [8]

Compuesto	% (m/m)
Ácido anacárdico	≈ [65-90]
Cardol	≈ [10-20]
Cardanol	≈ [<1-5]
2-Metilcardol	≈ [2-3]

Aunque los intervalos de la Tabla 1 no sean lo suficientemente reducidos para expresar cuantitativamente una composición definitiva, cualitativamente se puede afirmar que el N-CNSL se constituye mayoritariamente por ácido anacárdico seguido de cardol y minoritariamente por cardanol y metilcardol.

En la Figura 1 [18], [19] se representan estos compuestos y los grupos funcionales por los que se ven caracterizados.

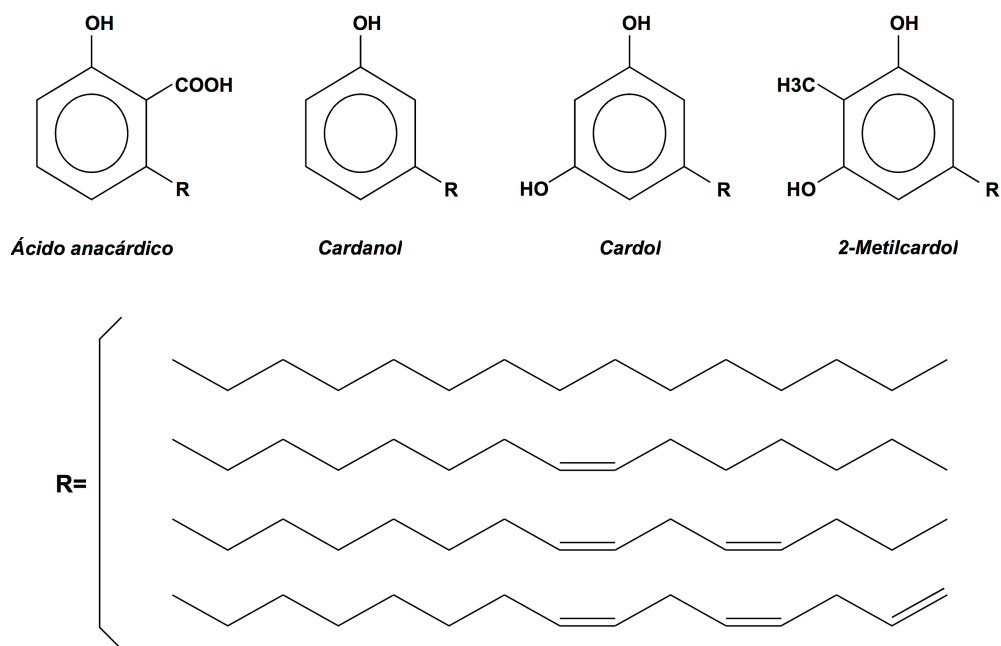


Figura 1. Ácido anacárdico, cardanol, cardol y 2-metilcardol [18] [19]

3.4.2 T-CNSL: obtención y composición

En contraposición al N-CNSL, el T-CNSL (Technical Cashew Nut Shell Liquid) se obtiene a través de procesos en caliente, bien a partir de las propias cáscaras o bien a partir del N-CNSL. Su obtención puede alcanzarse principalmente a través de cuatro procesos [1], [2], [8], [17], [20]:

- Extracción mediante el empleo de fluidos supercríticos (SCFE, Supercritical Fluid Extraction), en concreto CO₂ supercrítico.
- Baño en aceite (siendo este aceite el propio T-CNSL) caliente de las cáscaras a una temperatura de entre 180 y 190 °C.
- Pirólisis de las cáscaras.
- Calentamiento y descarboxilación del N-CNSL.

Sin embargo, si se define el T-CNSL en base a la composición habitual encontrada en la bibliografía, el compuesto mayoritario que lo caracteriza es el cardanol, pudiendo variar su porcentaje en masa entre un 50% y un 65% aproximadamente, seguido de cardol y 2-metilcardol, mientras que el ácido anacárdico, a diferencia del N-CNSL, no se encuentra presente en dicha composición [1], [8], [17].

Atendiendo a este último criterio, la extracción mediante el empleo de fluidos supercríticos (CO₂ en este caso), a pesar de ser un proceso realizado en caliente

(en torno a 60 °C según se indica en los artículos consultados [8], [20]) no siempre supone un método para la producción de T-CNSL a partir de las cáscaras de anacardo, ya que según el procedimiento experimental empleado la extracción obtenida puede tener cantidades importantes de ácido anacárdico y asemejarse más al N-CNSL que al T-CNSL [20].

Los tres últimos procesos tienen como punto en común el empleo de temperaturas de operación más elevadas que el método SCFE. Los tres pueden presentarse como métodos diferenciados, pero en la práctica tienen todos los mismos efectos sobre el N-CNSL que el último método de obtención referido, es decir, al calentarse el N-CNSL, el ácido anacárdico, componente mayoritario de este como se ha señalado en el punto 3.4.1, entra dentro de una reacción de descarboxilación, a través de la cual el grupo carboxilo que acompaña a esta molécula se elimina transformándose en CO₂ y dejando como producto cardanol [2], [8], [17], [20], [21]. La Figura 2 [21] trata de ilustrar esta reacción.

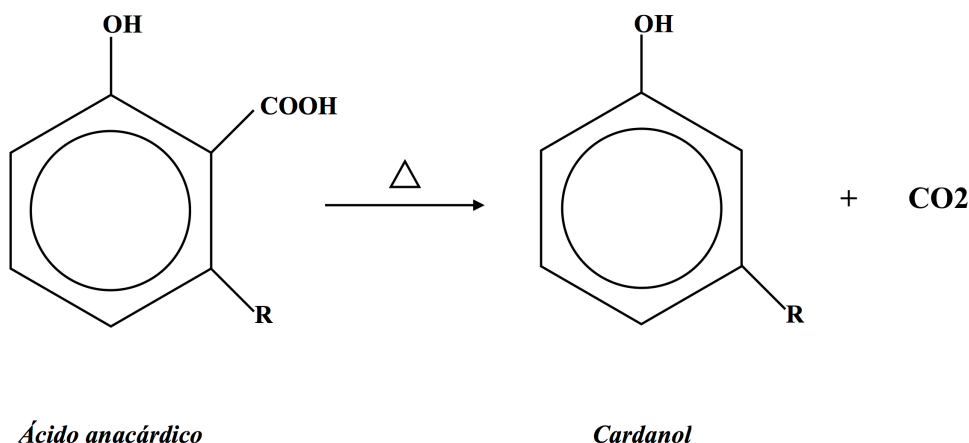


Figura 2. Descarboxilación del ácido anacárdico para dar cardanol [21]

El baño en aceite de las cáscaras es el método que más se asemeja a la forma en la que se obtiene el T-CNSL en los experimentos de este proyecto, puesto que al incrementarse la temperatura de las cáscaras hasta 180-190 °C, este método genera la expansión del N-CNSL contenido en ellas, provocando su fuga, a la vez que se produce la reacción de descarboxilación descrita en la Figura 2. Por lo tanto, mientras el N-CNSL sale de las cáscaras, este se transforma en T-CNSL [20]. La diferencia entre este método de obtención con respecto a los experimentos realizados es el medio en el que se llevan a cabo cada uno, ya que el baño en aceite implica sumergir las cáscaras en T-CNSL para extraer más T-CNSL de las mismas, mientras que en la pirólisis sólo se han introducido las cáscaras sin ningún tipo de medio líquido envolvente, pero el principio de funcionamiento es el mismo como se explica al principio de este párrafo.

3.5 Otras publicaciones acerca de la pirólisis de cáscaras de anacardo

El propósito de este punto es el resumen de la revisión bibliográfica realizada en relación a la línea de investigación y a los objetivos de este trabajo (sección 2). Se ha tratado de sintetizar la información adquirida, de tal modo que pueda suponer una referencia a la hora de buscar similitudes y discrepancias con la metodología y los resultados de este proyecto.

Al igual que este trabajo, algunas publicaciones [22] se centran en la caracterización de la materia prima y de los productos sólidos, líquidos y gaseosos obtenidos, así como en la distribución de estos últimos, pero analizando el efecto que tiene sobre los productos el uso de una atmósfera inerte (N_2) o una atmósfera reactiva (aire), mediante la realización de experimentos tanto en una atmósfera como en otra, variando los caudales de nitrógeno y aire respectivamente y empleando una temperatura máxima de pirólisis de 700 °C. La pirólisis se lleva a cabo en una instalación formada principalmente por un reactor discontinuo de lecho fijo, al que se alimenta el gas que corresponda por su parte inferior, y un condensador refrigerado por agua para retirar los productos líquidos.

Los resultados obtenidos muestran que cuando se emplea nitrógeno frente a aire, se obtiene menor rendimiento a gases y mayor rendimiento a productos líquidos y sólidos, y que el empleo de una atmósfera u otra no influye en el PCS de estos últimos, siendo su valor cercano a los 30 MJ/kg. La composición de los gases producidos en los experimentos que se emplea nitrógeno presenta mayormente CO_2 y CO antes de llegar a la temperatura de 400 °C, y posteriormente la concentración de H_2 aumenta. Por otro lado, el análisis elemental de la materia prima y de la fase sólida obtenida en todos los experimentos señala contenidos de N y S inferiores al 1% y al 0,1% respectivamente. Sin embargo, tras el proceso de pirólisis en las pruebas desarrolladas, el sólido que queda en el reactor muestra un porcentaje en C del 70% y un porcentaje en H del 2% aproximadamente, lo que indica un cambio importante en la composición respecto de la materia prima ($\approx \%C= 50$, $\%H= 6$). Todos los resultados de estos análisis elementales se expresan como porcentaje en masa.

Otras publicaciones [23] se enfocan hacia los productos líquidos, aunque también incluyen la caracterización de las cáscaras de anacardo empleadas, mostrando un análisis elemental similar al del resto de publicaciones. La metodología experimental empleada se divide en dos partes: la primera consiste en el secado y la extracción del CNSL de las cáscaras, situándolas en placas de Petri y variando la temperatura entre 105 y 200 °C, mientras que la segunda se fundamenta en un proceso de pirólisis al vacío a altas temperaturas (400, 450, 500, 550 y 600 °C) con un reactor en configuración de lecho fijo.

Los resultados de la primera parte señalan que por encima de 150 °C prácticamente no se extrae más CNSL de la materia prima, y los referentes a la

segunda parte indican los intervalos térmicos en los que se obtiene mayor rendimiento a productos sólidos (400-450 °C), productos líquidos (500-550 °C), tanto totales como orgánicos, y productos gaseosos (600 °C). Respecto a los poderes caloríficos, el CNSL obtenido se aproxima a 30 MJ/kg y la fase orgánica se sitúa en 40 MJ/kg. Por último, los autores también apuntan que la relación líquidos orgánicos/líquidos totales es aproximadamente constante (0,55) para los experimentos realizados entre 400 y 550 °C.

En cuanto a los resultados proporcionados por las pruebas en las que se fundamenta este trabajo, se pueden encontrar a su vez coincidencias cualitativas y cuantitativas con los artículos mencionados, aunque hay que tener en cuenta que al haber sido obtenidos mediante diferentes condiciones experimentales la comparación entre unos y otros solo puede establecerse para patrones que se repitan de forma generalizada, evitando dicha comparativa para datos puntuales.

4. Materiales y métodos

4.1 Procedencia de las cáscaras de anacardo

Las cáscaras de anacardo empleadas proceden de Burkina Faso, en concreto de la ciudad de Bobo-Dioulasso (Figura 3). En esta localidad se encuentra la mayor instalación a gran escala para el procesado del anacardo bruto dentro del país, perteneciente a la empresa Anatrans S.A.R.L, pero su capacidad operativa (6000 t/año) es sensiblemente inferior al volumen de producción y procesamiento total que generan localmente otras unidades de transformación a menor escala (35000 t/año) [7], [24].



Figura 3. Localización de Bobo-Dioulaso

En estas pequeñas plantas productoras, la nuez bruta se transforma en un material quebradizo por medio de su cocción para después seguidamente extraer, mediante el empleo de máquinas accionadas a mano, la parte comestible, desligándola así de las cáscaras, siendo este el único tratamiento previo que reciben antes de su disposición en las zonas colindantes al proceso [7].

El subproducto desechado por estas plantas es el que ha sido recogido, empaquetado y enviado, disponiéndose para su libre uso de una cantidad de en torno a 15 kg para la realización de los análisis y experimentos a los que se refiere este proyecto.

4.2 Caracterización de la materia prima

Antes de realizar ningún tipo de caracterización sobre las cáscaras, estas han tenido que ser molidas¹, ya que de otra manera no se hubieran podido introducir dentro de los equipos de análisis correspondientes. Para ello, se han introducido en botes de almacenamiento de polietileno de alta densidad y se ha procedido a

¹ A excepción de la medida de su densidad aparente, para la cual no se requiere de ningún tipo de trituración.

su molienda de forma manual, mediante el empleo de la mano de un mortero directamente dentro de los botes.

No se ha empleado un molino de bolas ya que, al tratarse de una muestra sólida con líquido en su interior, dicho procedimiento habría supuesto una gran pérdida de este fluido y la muestra habría sido sustancialmente alterada respecto a su estado original. Mediante el uso de la mano de un mortero, a pesar de que también se extraiga fase líquida por el efecto de la presión, esta sigue acompañando a la fase sólida (siguen las dos adheridas) en el recipiente.

La determinación de su análisis elemental, su análisis inmediato, su poder calorífico superior en base húmeda, su análisis termogravimétrico, su densidad aparente y su espectroscopia FTIR constituyen el cuerpo de este apartado.

4.2.1 Análisis elemental

Para la realización de este análisis se ha empleado un analizador elemental LECO CHN628.

Los elementos analizados son el carbono, el nitrógeno y el hidrógeno, todos ellos expresados en porcentaje en masa. El oxígeno elemental se calcula de acuerdo a la ecuación que se muestra a continuación*:

$$\%O = 100 - (\%C + \%N + \%H) \quad [Ec. 1]$$

La cantidad de azufre no se considera puesto que su determinación muestra que esta es despreciable (0,04%, expresado en porcentaje en masa y base húmeda).

Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Análisis elemental expresado en porcentaje en masa y base húmeda

Muestra	%C	%N	%H	%O (*)
Cáscara de anacardo	54 ± 1	0,35 ± 0,02	7,108 ± 0,004	39

4.2.2 Análisis inmediato

Las normas que regulan el procedimiento y los cálculos llevados a cabo en este apartado se detallan en el Anexo I.

A través de este análisis se determinan de forma separada el contenido en humedad, volátiles y cenizas de las cáscaras de anacardo. De modo similar al oxígeno en el análisis elemental, el contenido en carbono fijo se cuantifica por diferencia, tal y como se indica en la siguiente ecuación**:

$$\%Carbono\ fijo = 100 - (\%Humedad + \%Volátiles + \%Cenizas) \quad [Ec. 2]$$

Los datos extraídos de estas determinaciones son expuestos en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis inmediato expresado en porcentaje en masa y base húmeda

Muestra	%Humedad	%Volátiles	%Cenizas	%Carbono fijo (**)
Cáscara de anacardo	5,3 ± 0,2	81 ± 1	2,02 ± 0,03	12

4.2.3 Poder calorífico

Para la determinación del poder calorífico, se ha hecho uso de una bomba calorimétrica IKA WERKE C2000 Basic.

En este análisis, se evalúa el poder calorífico de una muestra mediante el calor liberado en su combustión y el cambio de temperatura que experimenta el agua que rodea la celda donde se produce dicha quema.

El valor que se obtiene en esta medida es de $22,4 \pm 0,1$ MJ/kg, correspondiente al poder calorífico superior en base húmeda (PCS, b.h.).

A partir de este dato, conociendo el contenido elemental en hidrógeno (Tabla 2), el contenido en humedad (Tabla 3) y la entalpía de vaporización del agua en su punto normal de ebullición, se calcula el poder calorífico superior en base seca (PCS, b.s.) y el poder calorífico inferior, tanto húmedo como anhidro (PCI, b.h. y PCI, b.s. respectivamente) de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$PCS\ b.s. = \frac{PCS\ b.h.}{\left(\frac{(100 - \%Humedad)}{100}\right)} \quad [Ec. 3]$$

$$PCI\ b.s. = PCS\ b.s. - \Delta H_{vap,H_2O} \times \left(\frac{\%H_{b.s.}}{100}\right) \times \left(\frac{9\ kg\ H_2O}{1\ kg\ H}\right) \quad [Ec. 4]^{2,3}$$

$$PCI\ b.h. = PCI\ b.s. \times \left(\frac{(100 - \%Hum.)}{100}\right) - \left(\frac{(\%Hum.)}{100}\right) \times \Delta H_{vap,H_2O} \quad [Ec. 5]^4$$

² %H_{b.s.}: contenido elemental de hidrógeno en base seca, expresado en porcentaje en masa.

³ La relación 9 kg de H₂O por 1 kg de H se deduce a partir de los pesos moleculares de cada sustancia y de la reacción de combustión del hidrógeno elemental correspondientemente ajustada, donde por cada mol de H se producen 0,5 moles de H₂O.

⁴ %Hum.: contenido en humedad, expresado en porcentaje en masa.

En la Tabla 4 se muestran los distintos poderes caloríficos ya calculados y el valor original a partir del cual se han calculado el resto.

Tabla 4. Poderes caloríficos de la cáscara de anacardo

PCS (MJ/kg)	b.h. (valor medido)	22,4 ± 0,1
	b.s. (valor calculado)	23,7
PCI (MJ/kg)	b.h. (valor calculado)	20,9
	b.s. (valor calculado)	22,2

4.2.4 Análisis termogravimétrico

Este análisis ha sido llevado a cabo por medio de una termobalanza NETZSCH STA 449 F3 *Jupiter*.

La termogravimetría evalúa el cambio que sufre la masa de una muestra conforme se aumenta su temperatura en una atmósfera concreta, todo ello en función del tiempo. Esto permite conocer los intervalos térmicos en los que se produce una variación másica apreciable y asociarlos a la velocidad de dicha variación.

La Figura 4 representa el análisis termogravimétrico realizado sobre las cáscaras de anacardo. Se ha simulado la atmósfera en la que se desarrollan los experimentos de pirólisis, empleando un gas inerte (N_2).

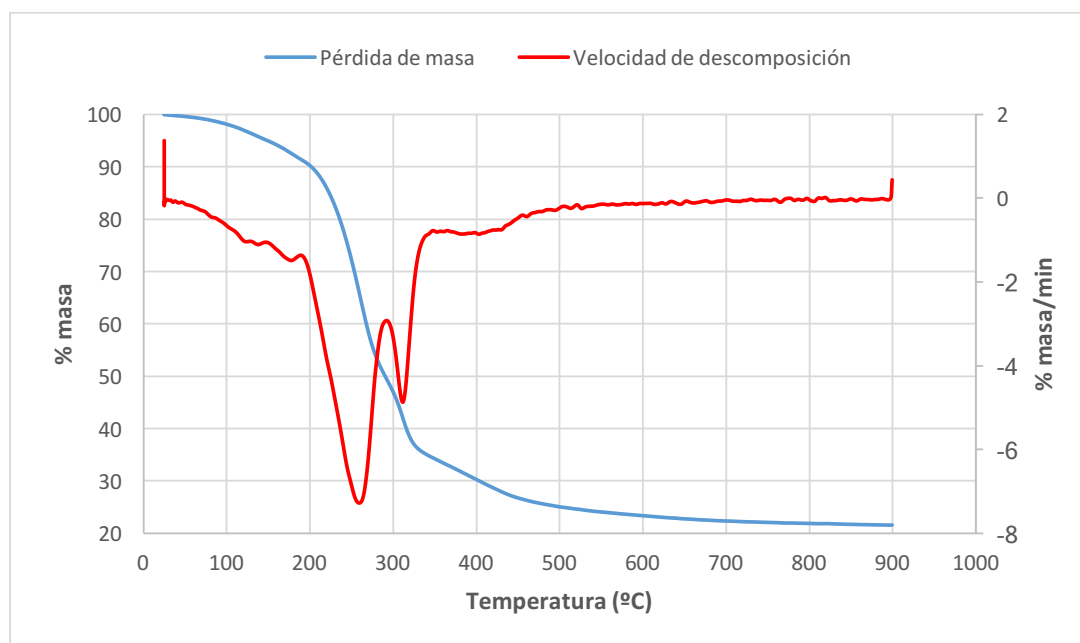


Figura 4. Análisis termogravimétrico de la materia prima. Condiciones de realización: Masa inicial= 20,425 mg, velocidad de calentamiento= 10 °C/min, flujo de N_2 = 50 mL/min

En primer lugar, en un intervalo de entre 25 y 200 °C se produce una pérdida másica del 10%, debida mayormente a la formación de vapor de agua (proceso de secado), seguida del inicio de la descarboxilación del CNSL y de la pérdida de los volátiles más ligeros.

Entre 200 y 400 °C, el aumento de la presión de vapor de los volátiles junto con la mayor producción de gases debida a la descomposición térmica de la materia orgánica provoca la mayor disminución másica registrada por el equipo de termogravimetría, pasando de un 90% de la masa inicial a un 30%. A su vez, en este mismo intervalo térmico, a 250 °C, es donde mayor velocidad de descomposición se da, alcanzando un máximo aproximado de -7 min^{-1} .

Finalmente, a partir de 400-450 °C la descomposición térmica del material es muy baja.

4.2.5 Densidad aparente

El valor obtenido en esta medición es de 365 kg/m^3 .

Para la realización de esta medida, se selecciona un recipiente graduado, se sitúa encima de una balanza, se tara y se le añaden las cáscaras de anacardo directamente, agitándolo manualmente conforme se añaden hasta enrasarlas, anotando por último la masa total añadida y el volumen.

La idea que subyace tras este procedimiento es la relación entre la masa de la materia prima y el volumen que ocupan las cáscaras, sus poros y el espacio intersticial que queda entre ellas.

4.2.6 Espectroscopia FTIR

El desarrollo de este análisis se ha realizado a través de un espectrofotómetro de infrarrojo (FTIR) Bruker ALPHA.

La espectroscopia FTIR permite conocer a través de la aplicación de radiación infrarroja sobre una muestra los distintos grupos funcionales que se hallan presentes en ella.

La Figura 5 se corresponde con el empleo de esta técnica sobre las cáscaras de anacardo, mientras que en la Tabla 5 se pueden encontrar los resultados y conclusiones que se desprenden de este análisis.

Estudio de la obtención de carbón vegetal a partir de cáscara de anacardo

Tabla 5. Resultados y conclusiones de la espectroscopia FTIR de la materia prima

Nº de onda (cm ⁻¹)	Enlace(s) / Origen	Compuesto(s) / Grupo funcional
3650-3100	Estiramiento H-O-H y O-H	Agua y Grupo hidroxilo (*)
3100-3000	Estiramiento C-H	Aromático (anillo bencénico)
3000-2800	CH ₃ , CH ₂	Alcano (cadena alifática lineal)
2800-2200	Estiramiento O-H	Ácido carboxílico (**)
1650	C=C	Dieno (***)
1600	C=C	Dieno o aromático (anillo bencénico)
1450	C=C	Aromático (anillo bencénico)
1400-1200	Torsión/estiramiento carboxilo y/o sustituciones anillo bencénico	Confirma ácido carboxílico en 2800-2200 cm ⁻¹ (**)
1150	Estiramiento O-H	El grupo hidroxilo pertenece a un anillo fenólico (*)
990	C-H	Configuración trans del dieno (***)
900-700	Sustituciones anillo bencénico	Tanto en conjunto como por separado, indican sustituciones en las posiciones 1, 2, 3 y/o 5 del anillo bencénico

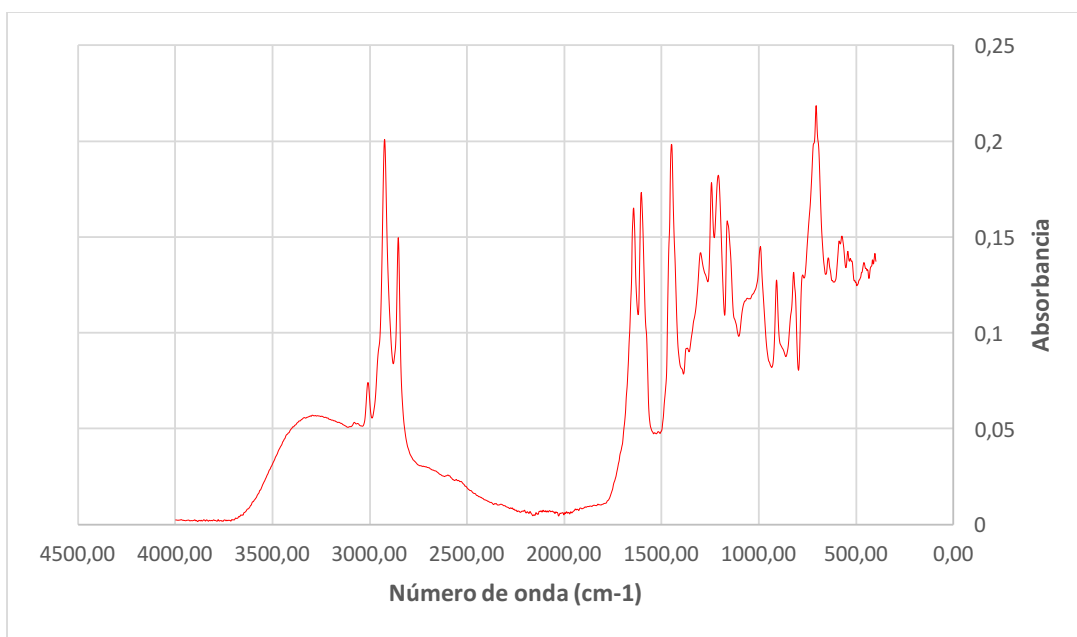


Figura 5. Espectroscopia FTIR de la materia prima

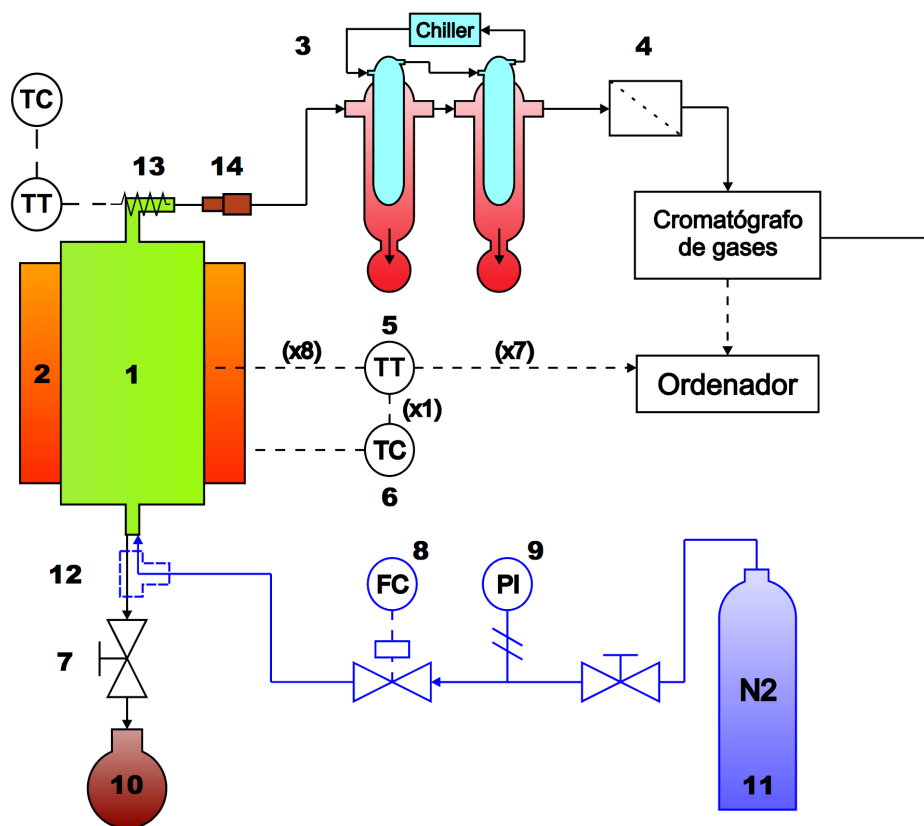
Como se comentaba al inicio del punto 4.2, en la preparación de las muestras de la materia prima la fase líquida contenida en el interior del sólido queda finalmente adherida a este. Atendiendo a la Tabla 5 y a la Figura 1 donde se exponen las estructuras de los compuestos que conforman este líquido, se puede inferir de acuerdo a la sección 3.4.1 que la espectroscopia FTIR realmente está analizando N-CNSL, el cual se caracteriza por una alta presencia de ácido anacárdico, lo que concuerda con la detección de anillos fenólicos y ácidos carboxílicos que se encuentran contenidos en este compuesto. Las posiciones de sustitución en el anillo bencénico señalan a su vez que no solamente hay ácido anacárdico, pudiendo hallarse presentes también cardanol, cardol o 2-metilcardol. Por último, el pico asociado al número de onda 990 cm^{-1} refleja que los dienos de la cadena alifática se encuentran en posición trans.

4.3 Sistema experimental

En esta sección se describen los elementos empleados en los experimentos llevados a cabo y su disposición por medio de un diagrama ilustrativo.

4.3.1 Diagrama de flujo

La Figura 6 constituye la representación gráfica del sistema experimental, señalando los equipos más representativos dentro de la planta empleada para la realización de las pruebas.



- | | | |
|--------------------------------|---|-----------------------------------|
| 1. Reactor de pirólisis | 6. Controlador de temperatura principal | 10. Matraz inferior |
| 2. Horno | 7. Válvula inferior | 11. Bombona de N ₂ |
| 3. Sistema de condensación | 8. Controlador de flujo másico | 12. Racor en T |
| 4. Filtro de algodón | 9. Manómetro | 13. Resistencia eléctrica |
| 5. Termopares principales (x8) | | 14. Adaptador reactor-condensador |

Figura 6. Diagrama de flujo del sistema experimental

La parte inferior de la Figura 6 remarcada en azul oscuro se corresponde exclusivamente con uno de los tres experimentos llevados a cabo a 500 °C, el cual se ha realizado empleando un patrón interno de N₂ para poder calcular el flujo másico de los gases a la salida y su masa total en al menos una de las pruebas realizadas⁵, siendo útil este dato para el desarrollo de un balance de energía al proceso y para la determinación de rendimientos.

⁵ En el resto de experimentos, la masa total de gases producidos se calcula por diferencia entre la materia prima y la suma de los productos sólidos y líquidos obtenidos. En la sección de Resultados se demuestra que el error experimental que se comete a través de este cálculo puede considerarse bajo.

4.3.2 Reactor de pirólisis

Constituye el núcleo de la instalación experimental. Está fabricado a partir de acero inoxidable, con una geometría cilíndrica y ha sido utilizado en orientación vertical.

Es discontinuo para el sólido y se emplea en una configuración de lecho fijo.

Dispone de dos salidas, una superior que comunica con la entrada del sistema de condensación, a través de la cual salen los vapores condensables y los gases, y una inferior, mediante la cual se recoge el CNSL obtenido en cada experimento.

4.3.3 Horno

Supone el continente del reactor durante las pruebas. Al igual que este, su geometría es cilíndrica.

Dispone de materiales cerámicos en su interior atravesados por resistencias eléctricas, las cuales en su conjunto son capaces de aportar una potencia máxima de 2500 W, suficiente para llegar a las temperaturas de operación requeridas.

4.3.4 Sistema de condensación

En este sistema la fase vapor que sale del reactor condensa en una fase líquida acuosa y otra orgánica.

Se encuentra constituido principalmente por dos equipos:

- El primero (chiller o máquina frigorífica) está destinado a retirar calor del fluido refrigerante (etilenglicol, corriente de servicio) manteniéndolo a una temperatura de 0 °C a la vez que es bombeado a dos receptores conectados en serie, cada uno de ellos introducido por la parte superior de cada uno de los dos condensadores.
- El segundo está formado por los dos condensadores mencionados anteriormente, también conectados en serie. A través de ellos circulan y condensan los vapores que salen del reactor (corriente de proceso). En su parte superior se sitúan los receptores de líquido refrigerante comentados, y en la parte inferior de cada uno se halla un matraz cuya función consiste en recoger los líquidos condensados.

Tanto los dos receptores por lo que circula la corriente de servicio de etilenglicol como los dos condensadores y los dos matraces por los que circula y se deposita respectivamente la corriente de proceso procedente del reactor se encuentran fabricados en vidrio.

4.3.5 Filtro de algodón

Elemento situado a la salida del sistema de condensación. Su misión es prevenir la fuga de líquidos no condensados y permitir únicamente el paso de la fase gaseosa producida, evitando así averías en el cromatógrafo de gases.

4.3.6 Termopares principales

Son los dispositivos de medición que permiten conocer la temperatura en puntos concretos del reactor. Se dispone de un total de 8 (todos de tipo K), cuatros de ellos introducidos a través de la tapa superior del reactor y los otros cuatro restantes a través del lateral del mismo. La Figura 7 ilustra esta disposición.

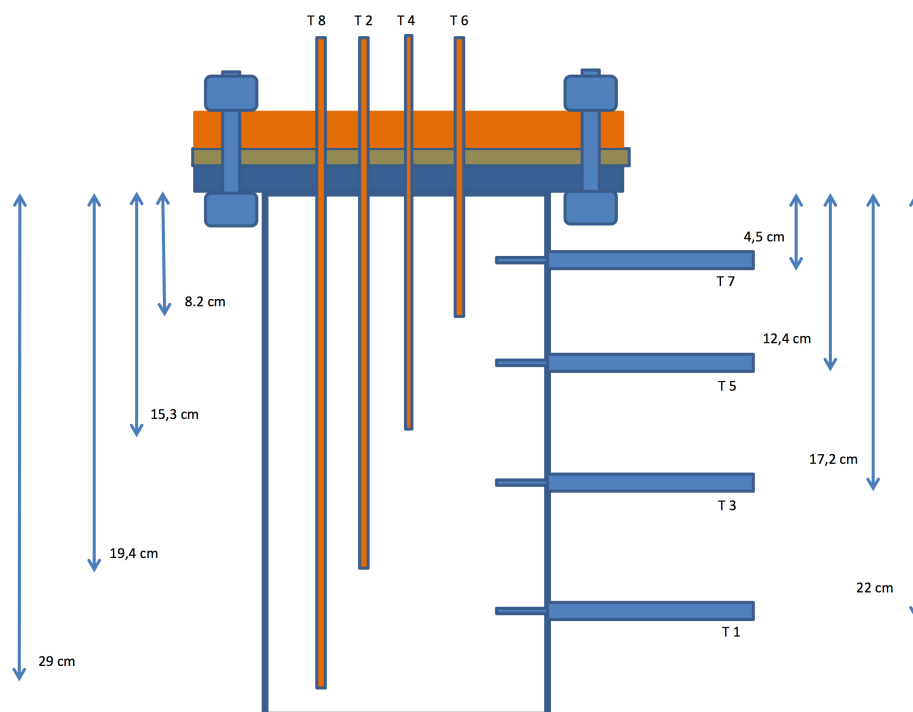


Figura 7. Disposición de los termopares dentro del reactor (T: Termopar)

De los ocho termopares, el termopar nº 3 (T3 en la Figura 7) es el que se deriva al controlador de temperatura, mientras que los otros siete registran las temperaturas correspondientes a cada punto del reactor derivándolas al ordenador, en intervalos de tiempo previamente configurados.

Se hallan unidos al reactor en todo momento (únicamente se desmontan y sustituyen en caso de avería).

Los perfiles de temperatura generados a partir de las mediciones tomadas por estos termopares se hallan situados en el Anexo II.

4.3.7 Controlador de temperatura principal

Controlador PID que regula la potencia eléctrica suministrada al horno en función de la información que recibe del termopar mencionado en la sección 4.3.6 para llevar al reactor a la temperatura de consigna deseada.

4.3.8 Controlador de flujo másico

Es incorporado para el experimento realizado con N_2 como patrón interno. Dispone de una válvula que regula el flujo de nitrógeno, y en su posición de máxima apertura es capaz de suministrar hasta 250 mlN/min de este gas.

Previo a su utilización, se conecta a una fuente de alimentación y control que suministra electricidad a la válvula a la vez que gobierna su grado de apertura.

4.3.9 Matraz inferior

Matraz de vidrio que recoge el CNSL producido en cada experimento. El objetivo de este elemento es recoger la máxima cantidad de este líquido cuando se filtra a través de las cáscaras a medida que aumenta la temperatura en los primeros instantes del experimento y evitar en la medida de lo posible su mezcla con el líquido de pirólisis obtenido en los condensadores para posteriormente poder realizar una comparación de ambos fluidos.

4.3.10 Resistencia eléctrica

Se sitúa en la salida superior del reactor y está conectada a un controlador de temperatura independiente del que se emplea para regular la potencia eléctrica del horno (su temperatura de consigna, sin embargo, si coincide para los dos controladores). También dispone de su propio termopar como se indica en el diagrama. Se emplea para evitar la condensación de líquidos en esta salida del reactor, impidiendo así su obstrucción y facilitando la salida de los fluidos hacia los condensadores.

4.3.11 Cromatógrafo de gases

Se trata de un cromatógrafo Agilent 3000 Micro GC calibrado con un patrón de CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 , H_2S , N_2 , H_2 , CO y CH_4 .

4.4 Procedimiento experimental⁶

Previamente a la realización de los experimentos, se mide en primer lugar la masa de la materia prima que se introduce en el reactor y, una vez introducida en este, se mide la masa del reactor y de la materia prima de forma conjunta, además de pesar por separado el resto de equipos vacíos destinados a recoger los productos líquidos (principalmente aquellos que constituyen el sistema de condensación y el matraz inferior). Cuando se han terminado de pesar estos elementos, se procede al ensamblaje de la instalación y se inician las pruebas correspondientes.

Durante la realización de las mismas, se realizan anotaciones respecto de la temperatura que marca el termopar conectado al controlador principal y de los eventos principales que se dan en el sistema experimental. En el momento en el que se deja de recoger CNSL en el matraz inferior⁷, se cierra la válvula que comunica dicho matraz con el reactor (válvula inferior).

Una vez finalizados los experimentos, es decir, cuando han pasado 30 min desde que se alcanza la temperatura de consigna dentro del reactor, se desmonta la instalación y se vuelven a pesar de nuevo los equipos que habían sido pesados previamente vacíos y el reactor, para calcular por diferencia la masa de los productos líquidos y sólidos respectivamente. Estos productos (el charcoal, los líquidos del sistema de condensación y el CNSL) se extraen de los equipos en los que han sido recogidos y también se realiza una pesada de los mismos, obteniendo así mayor información para el desarrollo de los balances de materia posteriores. Los líquidos acuosos y orgánicos del sistema de condensación (fase acuosa y fase orgánica) se separan mediante un decantador, y se pesan también individualmente para obtener sus porcentajes relativos respecto al total de líquidos recogidos en el sistema de condensación.

Finalmente, el charcoal se almacena a temperatura ambiente mientras que el CNSL, la fase orgánica y la fase acuosa se guardan en neveras.

4.5 Planificación experimental

Se efectúan un total de 7 experimentos de cara a cumplir los Objetivos (sección 2) de este trabajo, analizando la influencia de la temperatura máxima de pirólisis. A continuación, en la Tabla 6, se expone una relación de los

⁶ El procedimiento experimental empleado se describe con mayor detalle en el Anexo III, donde también se incluyen las variaciones del mismo en la prueba en la que se emplea nitrógeno como patrón interno.

⁷ Se deja de recoger CNSL en torno a 230 °C.

experimentos realizados, clasificándolos en función de su temperatura máxima de operación y de si se han desarrollado empleando nitrógeno o no:

Tabla 6. Relación de experimentos realizados

Temperatura máxima de pirólisis (°C)	Número de réplicas	
	Sin N ₂	Con N ₂ (*)
400	2	-
500	2	1
600	2	-

()*: Empleando nitrógeno como patrón interno para medir el flujo másico de los gases obtenidos y la masa total de estos al final de la prueba, siendo el caudal de N₂ 50 mlN/min.

La velocidad de calentamiento en todas las pruebas reflejadas en la Tabla 6 es de 5 °C/min.

En las pruebas ejecutadas sin nitrógeno, la atmósfera inerte dentro del reactor se logra a partir del gradiente de densidad y presión de los gases que se da dentro del sistema experimental, debido al incremento de temperatura en el reactor, es decir, a través de un mecanismo de convección natural que provoca la salida de los gases del interior del reactor hacia fuera. Este mecanismo hace que el aire contenido en el reactor al principio de los experimentos sea la primera fase gaseosa en abandonarlo⁸, dejando un medio libre de oxígeno apto para la pirólisis de la materia prima.

Por el contrario, en el experimento en el que se emplea N₂, tanto el aire que pueda quedar dentro del reactor como los gases generados durante el proceso, si bien se ven sometidos también a la convección natural como en el caso anterior, se ven afectados a su vez por el fenómeno de convección forzada paralelamente, y ambos mecanismos son los responsables de inducir la salida de la fase gaseosa hacia el exterior del sistema.

En ambos casos, la estanqueidad del reactor se garantiza por medio de una junta situada entre la tapa y la parte superior de este, asegurando así finalmente un medio inerte en el que efectuar las pruebas.

⁸ Es un hecho contrastado a través de los datos extraídos del cromatógrafo de gases.

5. Resultados

En este apartado se exponen y analizan detalladamente los resultados obtenidos. En la caracterización de los productos sólidos y líquidos, los equipos utilizados en su análisis elemental, su espectroscopia FTIR y su determinación del poder calorífico coinciden con los que han sido empleados para la caracterización de la materia prima (sección 4.2).

De forma similar a lo expuesto en el apartado 4.2, los productos sólidos obtenidos (charcoal) han tenido que ser molidos previamente a sus análisis⁹.

Tanto para el charcoal como para el CNSL y la fase orgánica del líquido recogido en el sistema de condensación, se han aplicado las Ecuaciones (1-5) relativas a la determinación del contenido en oxígeno para el análisis elemental, al cálculo del contenido en carbono fijo del análisis inmediato (únicamente realizado para el charcoal) y a la obtención del PCS en base seca y del PCI húmedo y anhidro a partir del PCS en base húmeda.

Finalmente, la densidad aparente del charcoal se mide empleando el mismo procedimiento que para las cáscaras de anacardo, mientras que la medición de las densidades del CNSL y de la fase orgánica sigue otro método distinto, el cual se explica en la sección donde se detallan estos valores.

5.1 Rendimientos de la materia prima a los productos¹⁰

Se calculan en esta sección los diferentes rendimientos máscos (expresados en porcentaje) de la materia prima (MP) a cada producto (P) en función de la temperatura máxima de pirólisis a la que se han obtenido a través de la siguiente ecuación:

$$Rto_{MP \rightarrow P, (\%)} = \frac{\text{masa de producto (g)}}{\text{masa de materia prima (g)}} \times 100 \quad [Ec. 6]$$

Puesto que se disponen de dos réplicas para las temperaturas de 400 y 600 °C y de tres para la temperatura de 500 °C, se expresan los rendimientos obtenidos como la media de las réplicas junto a su desviación estándar. De manera gráfica, la Figura 8 representa estos valores por medio de columnas y barras de error respectivamente.

⁹ Excepto en la medida de su densidad aparente, para la que no se ha requerido de ningún tipo de molienda previa, igual que en el caso de la materia prima.

¹⁰ En el Anexo IV se puede encontrar la tabla donde se recogen los rendimientos de la materia prima a los productos para cada prueba.

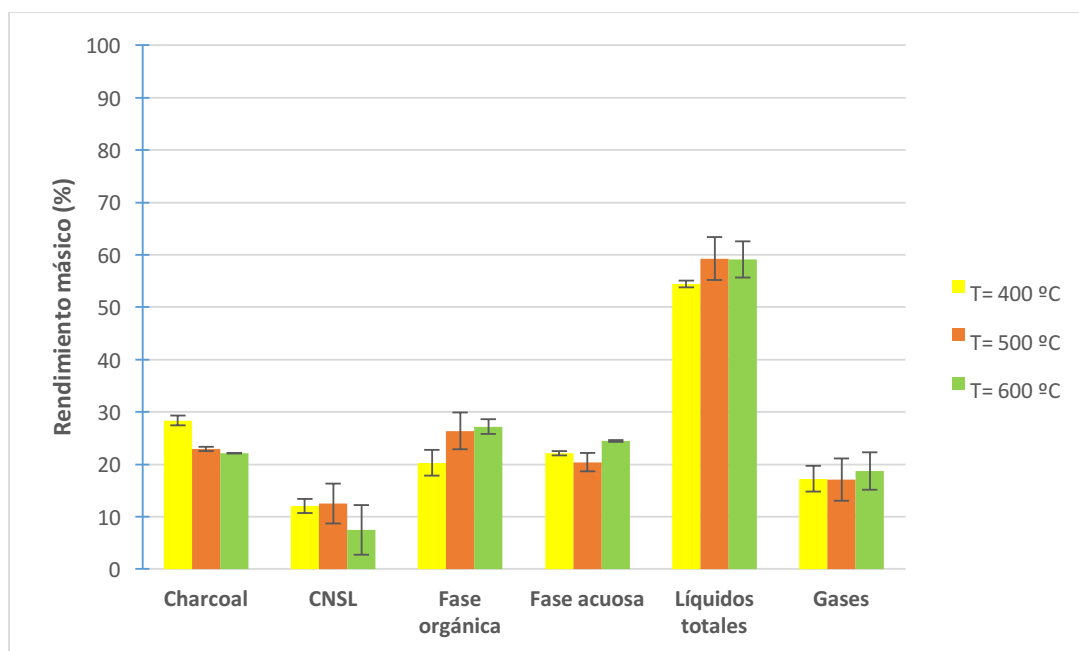


Figura 8. Rendimientos máxicos de la materia prima a los productos

La Figura 8 muestra que al trabajar a la temperatura máxima de pirólisis más baja (400 °C) se obtiene el mayor rendimiento a carbón vegetal (aproximadamente un 29%). Por el contrario, si se trabaja a 500 o 600 °C, el rendimiento a la fase orgánica se ve favorecido a costa de disminuir el rendimiento a producto sólido. Respecto al CNSL se puede extraer la conclusión de que su rendimiento no se ve afectado por la temperatura en el intervalo de estudio, lo cual encaja con el hecho de que se recoge totalmente en un rango de temperaturas de entre 190 y 230 °C. Por último, el rendimiento a gases tampoco muestra variaciones notables, manteniendo un valor estable en el intervalo de temperaturas estudiado.

Si se comparan los valores de rendimiento de la materia prima a charcoal para las temperaturas de 400, 500 y 600 °C, se puede comprobar que prácticamente coinciden con la fracción másica remanente en el análisis termogravimétrico de la materia prima (Figura 4 de la sección 4.2.4) para esas mismas temperaturas, variando esta fracción entre 400 y 600 °C desde un 30 % (m/m) a un 20 % (m/m) aproximadamente.

La Tabla 7 muestra la masa de los gases obtenidos¹¹ para la prueba a 500 °C en la que, a través del empleo de un patrón interno de nitrógeno y de los datos obtenidos en el cromatógrafo, se calcula el valor experimental de este dato, y se

¹¹ En base libre de N₂.

compara con la masa teórica que le correspondería en el caso de haberla calculado por diferencia.

Tabla 7. Comparación de la masa de gases experimental frente a la teórica para la prueba a 500 °C con N₂ como patrón interno

Masa de gases experimental (g)	Masa de gases teórica (g)	Error absoluto (g)	Error relativo a la masa de gases experimental (%)	Error relativo a la masa de la materia prima* (%)
87,56	98,18	10,62	12,13	2,07

* Masa de la materia prima introducida al reactor= 512,35 g

A partir de los datos de la Tabla 7, de la masa de la materia prima empleada para esta prueba a 500 °C y de los rendimientos restantes a sólidos y líquidos se construye la Tabla 8, la cual indica el rendimiento másico experimental y teórico a gases junto con el cierre de balance experimental para esta prueba.

Tabla 8. Rendimiento experimental y teórico a gases y cierre de balance experimental para la prueba a 500 °C con N₂ como patrón interno

Rto. Gases experimental (%)	Rto. Gases teórico (%)	Cierre de balance experimental (%)
17,09	19,16	97,93

Por lo tanto, se puede concluir que el cierre de balance es aceptable.

5.2 Caracterización del producto sólido

5.2.1 Análisis elemental

En la Tabla 9 se puede observar el análisis elemental del charcoal que se obtiene.

Tabla 9. Análisis elemental del charcoal expresado en porcentaje en masa y en base húmeda

Temperatura (°C)	%C	%N	%H	%O
400	71,6 ± 0,3	1,48 ± 0,08	4,31 ± 0,04	22,6
500	76 ± 2	1,6 ± 0,1	2,94 ± 0,06	20
600	77 ± 4	1,32 ± 0,05	2,14 ± 0,01	19

Respecto del análisis elemental de la materia prima (Tabla 2), se producen las siguientes variaciones al aumentar la temperatura máxima de pirólisis:

- El contenido en C aumenta a la vez que el contenido en H disminuye, o lo que es lo mismo, la relación atómica H/C experimenta un descenso. Esto se debe principalmente a que la pirólisis, como su propio nombre indica, no deja de ser un proceso de craqueo térmico, por lo que teóricamente es esperable que conforme aumenta la temperatura máxima del proceso esta relación descienda para los productos sólidos a la vez que aumenta para el resto de productos (líquidos y gases). También se explica experimentalmente este hecho por la mayor producción de H_2 y CH_4 al incrementarse la temperatura, ya que, para darse la producción de estos dos gases, el sólido que se descompone (la materia prima) ha de suministrar mayor número de átomos de hidrógeno que de carbono.
- El contenido en N del charcoal es superior al de las cáscaras de anacardo. Dado que por definición el %N es igual al cociente entre la masa de N y la masa de la muestra que se analiza, y puesto que esta última desciende, asumiendo que la cantidad de N permanece constante (no se aprecian compuestos nitrogenados en la espectroscopia FTIR de los líquidos orgánicos obtenidos ni en la cromatografía de gases), tiene sentido que el %N aumente a la vez que el rendimiento a sólido disminuye (Figura 8), todo ello en función del incremento de la temperatura de pirólisis. Sin embargo, entre 500 y 600 °C se aprecia un ligero descenso del contenido en N, debido probablemente a la descomposición de compuestos nitrogenados del charcoal transformándose en volátiles nitrogenados que no se pueden detectar ni en la fase gas ni en la líquida con el método experimental disponible.
- El contenido en oxígeno es inferior al de la materia prima, y experimenta un decremento conforme aumenta la temperatura. La explicación para este suceso es la formación de monóxido de carbono, dióxido de carbono y agua. Entre 500 y 600 °C, el descenso en el contenido de oxígeno elemental es menor que entre 400 y 500 °C debido a que la máxima producción de monóxido y dióxido de carbono se sitúa en este último intervalo (ver Anexo V).

En la Figura 9 se puede observar el diagrama de Van Krevelen para los distintos carbones vegetales obtenidos y para la materia prima. Se incluyen a su vez los CNSL y las fases orgánicas¹² correspondientes a cada temperatura máxima de pirólisis y algunos hidrocarburos líquidos tales como petróleo, isooctano y cetano, junto con algunos tipos básicos de carbón (antracita, hulla, lignito y turba).

¹² Para los líquidos orgánicos obtenidos (CNSL y fase orgánica), se asume que su contenido en cenizas es muy bajo, es decir, que todas las cenizas quedan prácticamente contenidas en el producto sólido tras la pirólisis de la materia prima.

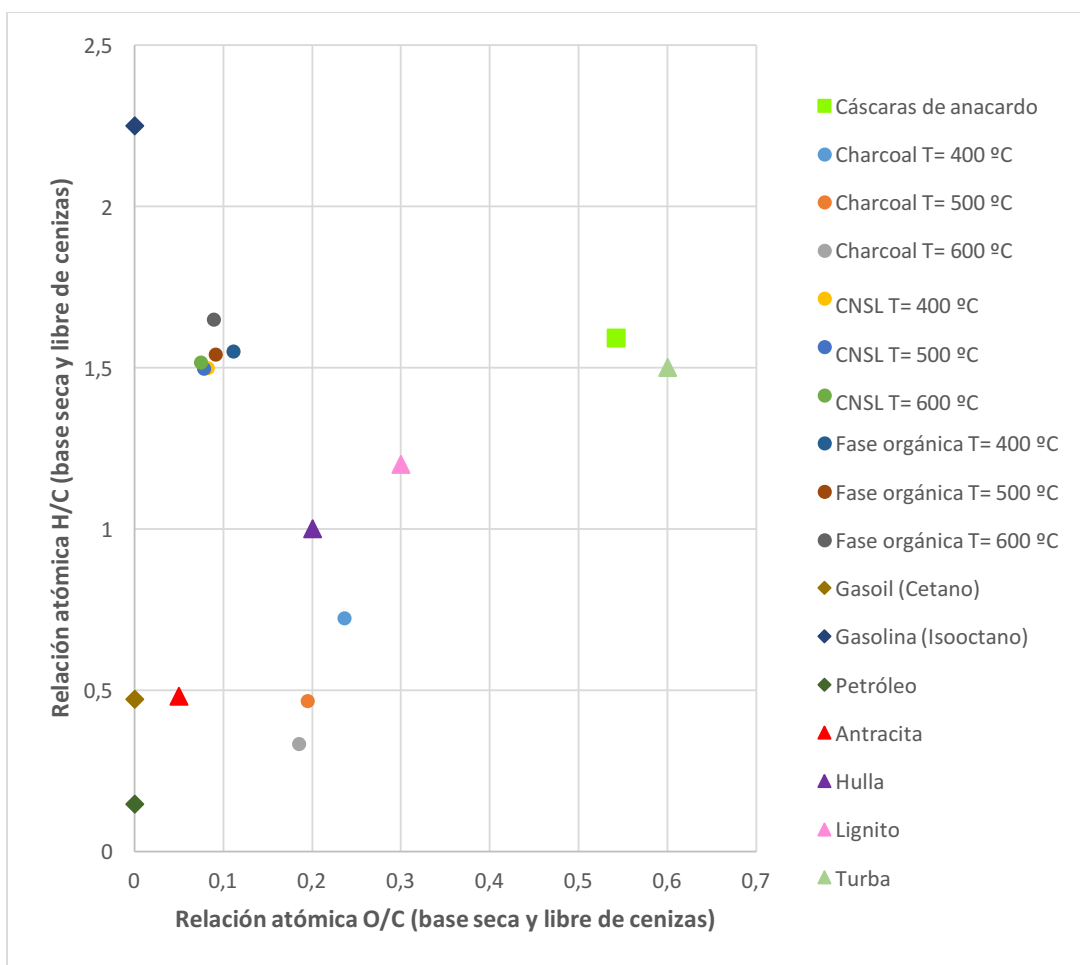


Figura 9. Diagrama de Van Krevelen

De la Figura 9 se deduce que la materia prima, cercana en su composición elemental a la turba, experimenta una transformación tras la pirólisis que da lugar a distintos carbones vegetales en función de la temperatura máxima de proceso, situados en una zona intermedia entre la hulla y la antracita de acuerdo a su contenido en carbono, hidrógeno y oxígeno. Esto implica que la pirólisis, del mismo modo que ocurre en la naturaleza de forma más lenta, provoca una descomposición de la materia orgánica, induciendo un incremento en su contenido en carbono a la vez que se produce un descenso de su contenido en hidrógeno y oxígeno.

5.2.2 Análisis inmediato¹³

Del mismo modo que para el análisis inmediato de la materia prima, las normas que regulan la realización de este análisis se pueden encontrar en el Anexo I.

En la Figura 10, la cual pretende ser una comparativa gráfica de los cambios experimentados por las cáscaras de anacardo al someterlas a un proceso de pirólisis, se representan el análisis inmediato del charcoal en función de su temperatura de obtención y el análisis inmediato de la materia prima a partir de los datos de la Tabla 3.

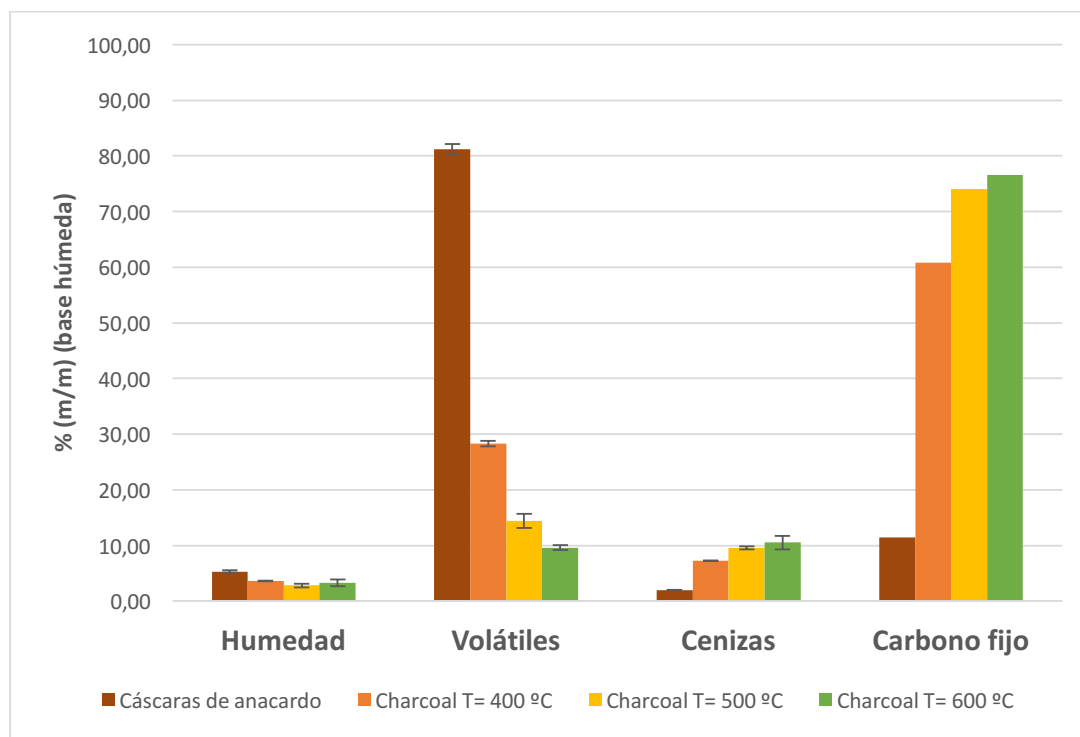


Figura 10. Comparación del análisis inmediato entre la materia prima y los productos sólidos

La Figura 10 muestra los siguientes cambios entre la materia prima y los distintos carbones vegetales producidos:

- El contenido en humedad desciende desde aproximadamente un 5% en las cáscaras de anacardo hasta un 3% en todos los productos sólidos analizados.

¹³ El análisis inmediato de todos los carbones vegetales obtenidos en cada prueba se sitúa en el Anexo IV.

- El contenido en cenizas aumenta, tanto entre la materia prima y los productos sólidos y entre los diferentes carbones vegetales al incrementar la temperatura máxima de pirólisis a la que se obtienen. Esto se debe a la progresiva descomposición térmica de la materia orgánica, resultando en una disminución másica de la fracción que contiene carbono mientras que la ceniza permanece en el producto sólido que se estudia, de acuerdo a la bibliografía consultada [25]. Es decir, la masa de las cenizas permanece constante, pero su concentración va aumentando conforme el rendimiento a carbón vegetal disminuye (ver apartado 5.1).
- El contenido en volátiles disminuye a la vez que el carbono fijo aumenta, de nuevo a consecuencia del incremento de la temperatura¹⁴. La Figura 11 muestra que existe una relación lineal negativa entre estos dos parámetros. Además, atendiendo a la Figura 12, el rendimiento de la materia prima al sólido (apartado 5.1) multiplicado por el porcentaje en carbono fijo del charcoal, o lo que es lo mismo, el rendimiento a carbono fijo en base a la materia prima, se mantiene constante con independencia de la temperatura máxima de pirólisis, lo cual indica que el incremento del contenido en carbono fijo a partir de 400 °C se corresponde, como en el caso de las cenizas, con una disminución en el contenido en volátiles [25].

¹⁴ La disminución del contenido en volátiles y el incremento del contenido en carbono fijo implica que el charcoal es una materia orgánica mucho más estable frente a las cáscaras de anacardo, lo que facilita su transporte y almacenamiento si se decide utilizarlo como combustible sólido.

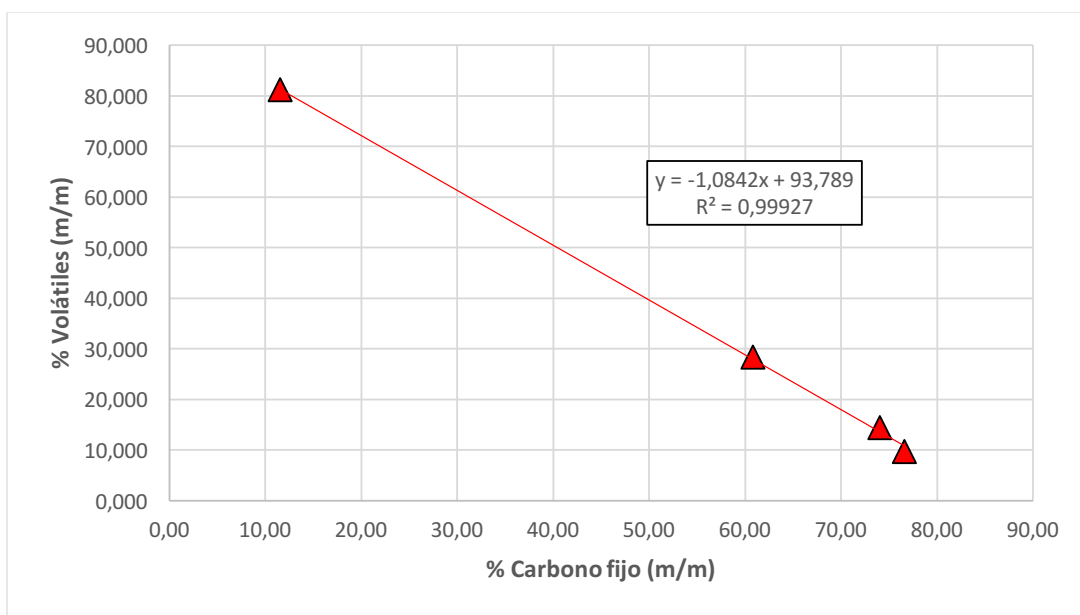


Figura 11. Relación lineal negativa entre el contenido en volátiles y el contenido en carbono fijo (Puntos de izqda. a dcha.: materia prima, charcoal a 400 °C, charcoal a 500 °C, charcoal a 600 °C)

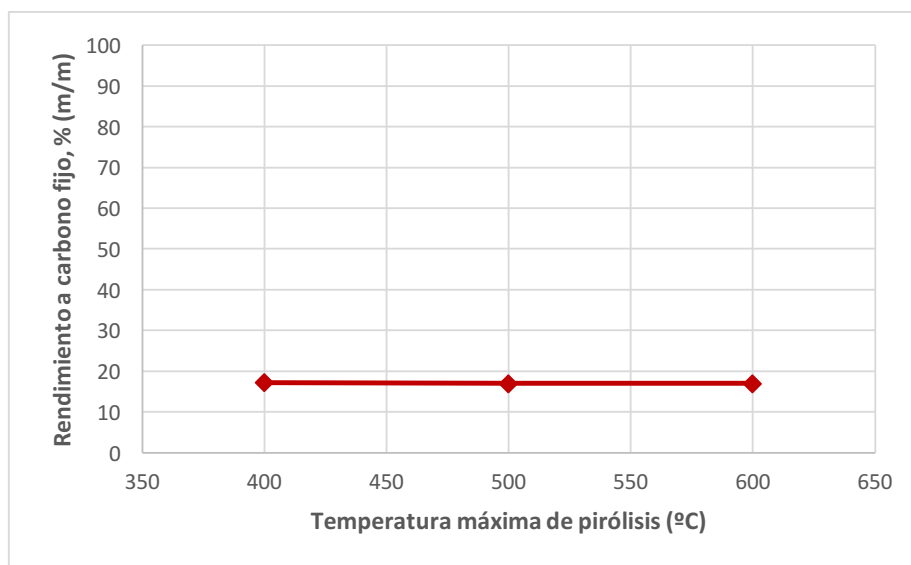


Figura 12. Rendimiento a carbono fijo en función de la temperatura máxima de pirólisis [25]

5.2.3 Densidad aparente

En esta sección se muestra la densidad aparente del charcoal en función de la temperatura máxima de pirólisis (Tabla 10).

Tabla 10. Densidad aparente del charcoal

Temperatura (°C)	Densidad aparente (kg/m ³)
400	160 ± 7
500	155 ± 9
600	166 ± 6

La Tabla 10 indica que la densidad de los distintos carbones vegetales es constante con respecto a su temperatura de obtención. Esto podría deberse a la ausencia de variaciones notables en el contenido en cenizas de los distintos carbones vegetales junto con el hecho de que no se observan diferencias muy importantes en sus análisis inmediatos.

Si se compara la densidad aparente de cualquiera de los carbones vegetales expuestos en la Tabla 10 con la de las cáscaras de anacardo (365 kg/m³, de acuerdo con la sección 4.2.5), al presentar valores inferiores el charcoal, se facilita el almacenamiento de mayores cantidades de este, ocupando un menor espacio en comparación con la materia prima.

5.2.4 Comparación del análisis FTIR de la materia prima y del charcoal obtenido

Dentro del objetivo principal de este proyecto (punto 2.1) se incluía la mayor separación posible de la fase líquida contenida en las cáscaras de anacardo del producto sólido que se desea obtener. Para comprobar el cumplimiento de este propósito, se analiza empleando la espectroscopia FTIR la absorbancia de cada uno de los carbones vegetales producidos, y se compara con la de la materia prima. Para establecer dicha comparativa, se ha elegido el charcoal obtenido a 600 °C, puesto que entre los diferentes carbones vegetales no se aprecian diferencias significativas en sus análisis FTIR. La espectroscopia FTIR de dicho charcoal se ilustra en la Figura 13.



Figura 13. Espectroscopia FTIR del charcoal obtenido a 600 °C

Comparando la Figura 13 con la espectroscopia FTIR de la materia prima (Figura 5, sección 4.2.6), se deduce que la absorbancia del charcoal obtenido es muy inferior a la de las cáscaras de anacardo¹⁵, las cuales se hallaban impregnadas de CNSL. Por lo tanto, la pirólisis garantiza la obtención de un producto sólido mayormente libre del CNSL que contenía originalmente la materia prima¹⁶.

¹⁵ La absorbancia del charcoal se puede apreciar en una escala comprendida entre 0 y 0,008, mientras que la absorbancia de la materia prima requiere de una escala desde 0 hasta 0,22 como mínimo.

¹⁶ Pueden quedar grupos funcionales dentro del charcoal obtenido, pero dado que su cantidad es mínima, el equipo disponible empleado para el análisis FTIR no es capaz de detectarlos, por lo que únicamente se puede observar “ruido” en la Figura 13.

5.2.5 Poder calorífico

En la Tabla 11 se hallan los valores del poder calorífico, tanto superior como inferior, en base húmeda y en base seca, para el charcoal producido, en función de la temperatura máxima de pirólisis con la que se ha trabajado.

Tabla 11. Poderes caloríficos del charcoal

Temperatura (°C)	PCS b.h. (MJ/kg)	PCS b.s. (MJ/kg)	PCI b.h. (MJ/kg)	PCI b.s. (MJ/kg)
400	29,82 ± 0,08	30,95	28,86	30,04
500	29,6 ± 0,3	30,5	29,0	29,9
600	28,7 ± 0,7	29,7	28,2	29,2

Si se compara la Tabla 11 con la Tabla 4, el charcoal obtenido a cualquiera de las tres temperaturas de trabajo tiene un poder calorífico más elevado que la materia prima (se pasa de unos 22 MJ/kg para la materia prima a unos 29 MJ/kg para cualquiera de los charcoal que se examine, lo que favorece su empleo como combustible sólido frente a las cáscaras de anacardo).

Analizando la Figura 9 (diagrama de Van Krevelen), se puede entender cualitativamente la similitud del poder calorífico para el charcoal, aunque este haya sido obtenido a temperaturas diferentes, puesto que al irse incrementando la temperatura máxima de pirólisis tanto la relación atómica H/C como la O/C disminuyen. Al disminuir la primera de estas relaciones, el poder calorífico desciende, mientras que al disminuir la segunda aumenta, por lo que la combinación de estos dos efectos conlleva un valor del poder calorífico aproximadamente constante [26].

5.2.6 pH y conductividad eléctrica del charcoal

Para la determinación del pH y la conductividad eléctrica del charcoal se ha empleado el mismo procedimiento, recogido en el Anexo I. Han sido determinados respectivamente en un pH-metro modelo microPH 2001 y en un conductímetro modelo BASIC 30, ambos de la marca CRISON.

A continuación, en la Tabla 12, se exponen los resultados de la medición del pH y de la conductividad eléctrica para los diferentes carbones vegetales producidos.

Tabla 12. pH y conductividad eléctrica del charcoal

Temperatura (°C)	pH	Conductividad eléctrica (μS/cm)
400	8,85 ± 0,02	355 ± 4
500	9,17 ± 0,06	539 ± 91
600	9,40 ± 0,04	1475 ± 12

Como se puede observar en la Tabla 12, los valores de ambas propiedades fisicoquímicas aumentan al incrementarse la temperatura de obtención del charcoal.

En la bibliografía consultada, las cenizas de las cáscaras de anacardo presentan en su composición en torno a un 58% de óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos, principalmente óxido de potasio ($\approx 28\%$ m/m) y óxido de magnesio ($\approx 14\%$ m/m) (en orden de mayor a menor porcentaje en masa: K_2O , MgO , CaO y Na_2O) [27]. Cuando estos óxidos se solubilizan en agua dan lugar a hidróxidos (KOH , $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ y $NaOH$) disociados totalmente en los cationes metálicos y los aniones hidroxilo por los que están constituidos.

El aumento del pH y de la conductividad eléctrica conforme se incrementa la temperatura máxima de pirólisis se debe a lo comentado en párrafo anterior junto al aumento del contenido en cenizas mencionado en el apartado 5.2.2. Al incrementarse la concentración másica de las cenizas conforme se aumenta la temperatura de pirólisis, mayor es la concentración disponible de aniones hidroxilo en las disoluciones acuosas en las que se mide el pH y la conductividad eléctrica de los carbones vegetales. Al aumentarse la cantidad de aniones OH^- , la basicidad aumenta, lo que conlleva valores de pH más elevados, mientras que tanto el aumento de estos aniones como el de los cationes a los que estaban previamente asociados genera un aumento del valor de la conductividad eléctrica de las disoluciones medidas.

Dada la basicidad de los distintos charcoal obtenidos, se podría plantear su uso como enmienda de suelos ácidos. Adicionalmente, sus valores de conductividad eléctrica son lo suficientemente bajos ($<4000 \mu S/cm$) como para inducir un cambio en la condición de los suelos de no salinos a salinos, favoreciendo así el crecimiento de los cultivos [28]. Sin embargo, como se indicaba en el punto 3.3.1, se requieren más pruebas agronómicas para determinar la aptitud del charcoal para ser empleado como enmienda orgánica.

5.3 Caracterización de los productos líquidos

5.3.1 Análisis elemental

La Tabla 13 refleja el análisis elemental para el CNSL y la Tabla 14 para la fase orgánica.

Tabla 13. Análisis elemental del CNSL expresado en porcentaje en masa y base húmeda

Temperatura (°C)	%C	%N	%H	%O
400	80,8 \pm 0,3	0,242 \pm 0,005	10,09 \pm 0,04	8,9
500	81,3 \pm 0,5	0,24 \pm 0,02	10,1 \pm 0,1	8,5
600	81,4 \pm 0,5	0,24 \pm 0,04	10,3 \pm 0,1	8,1

Tabla 14. Análisis elemental de la fase orgánica expresado en porcentaje en masa y en base húmeda

Temperatura (°C)	%C	%N	%H	%O
400	77,6 ± 0,2	0,81 ± 0,09	10,0 ± 0,1	11,5
500	79,3 ± 0,9	0,81 ± 0,05	10,2 ± 0,3	9,7
600	79,04 ± 0,52	0,73 ± 0,09	10,9 ± 0,6	9,4

Se puede comprobar que las diferencias observadas no son notables para el CNSL y que tampoco lo son para la fase orgánica. No obstante, entre el CNSL y la fase orgánica sí que se aprecian ciertas diferencias en cuanto a su análisis elemental. Estas diferencias indican que el CNSL es un líquido con mayor contenido en carbono y menor contenido en nitrógeno y oxígeno que la fase orgánica.

Puesto que el CNSL se observa experimentalmente que siempre sale por la salida inferior del reactor en el mismo rango de temperaturas (190-230 °C), tiene sentido que su análisis elemental sea independiente de la temperatura máxima del reactor, ya que una vez se ha recogido en el matraz inferior y se ha cerrado la válvula inferior, los cambios de temperatura del reactor no le afectan al estar el matraz aislado.

La fase orgánica se produce en un rango concreto de temperaturas entre 240 y 570 °C, aunque mayoritariamente se obtiene hasta los 390 °C, por lo tanto, es previsible que no existan diferencias muy significativas entre 500 y 600 °C. Del mismo modo que el CNSL, la fase orgánica se extrae a un sistema (el sistema de condensación) cuya temperatura es independiente de la temperatura máxima del reactor, en este caso no por estar aislado sino por estar refrigerado.

5.3.2 Densidades

Las densidades del CNSL y de la fase orgánica se reflejan conjuntamente en función de la temperatura máxima de proceso en la Tabla 15.

La densidad de estos dos líquidos se mide por medio de una probeta de 10 ml y una balanza. La probeta se tara sobre la balanza y se añade la cantidad necesaria de líquido hasta enrasar con la marca de 10 ml. Finalmente, se anota la medida de la masa que se indica en la balanza y se procede al cálculo de los valores de densidad.

Tabla 15. Densidad del CNSL y de la fase orgánica

Temperatura (°C)	Densidad CNSL (kg/m ³)	Densidad fase orgánica (kg/m ³)
400	907 ± 2	931 ± 17
500	909 ± 16	936 ± 11
600	912 ± 12	927 ± 24

La Tabla 15 señala que la densidad del CNSL no presenta variaciones significativas en función de la temperatura, lo cual supone una prueba más de que se trata del mismo líquido con independencia de la temperatura máxima de pirólisis empleada. La densidad de la fase orgánica tampoco varía con la temperatura. Además, ambos líquidos presentan densidades inferiores a la del H₂O.

5.3.3 Espectroscopia FTIR

Se analizan por espectroscopia FTIR los líquidos orgánicos obtenidos en los distintos experimentos. La comparación entre las diferentes muestras de CNSL recogidas en cada prueba realizada se muestra en la Figura 14, procediendo de forma similar para las fases orgánicas en la Figura 15.

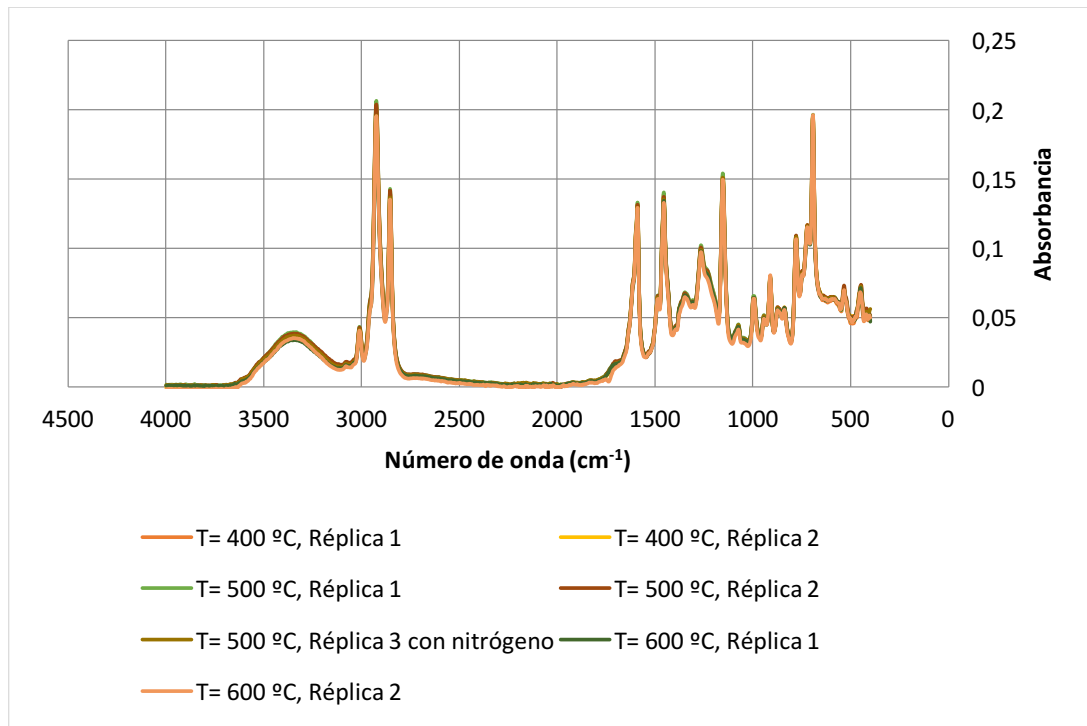


Figura 14. Espectroscopia FTIR de los CNSL de cada prueba

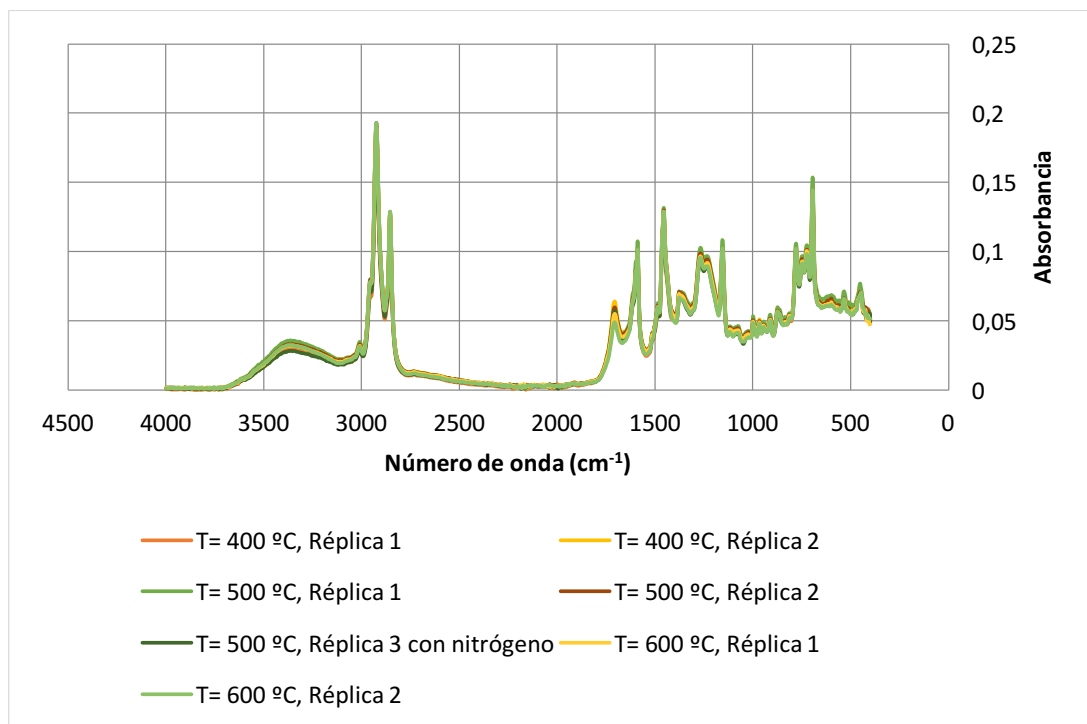


Figura 15. Espectroscopia FTIR de las fases orgánicas de cada prueba

La Figuras 14 y 15 refuerzan la idea, respectivamente, de que los grupos funcionales presentes en los CNSL y en las fases orgánicas obtenidos, no se modifican con la temperatura máxima de pirólisis.

Si se aplica una absorbancia promedio para todas las pruebas y para cada líquido (CNSL y fase orgánica) y se comparan en una misma gráfica, se obtiene la Figura 16.

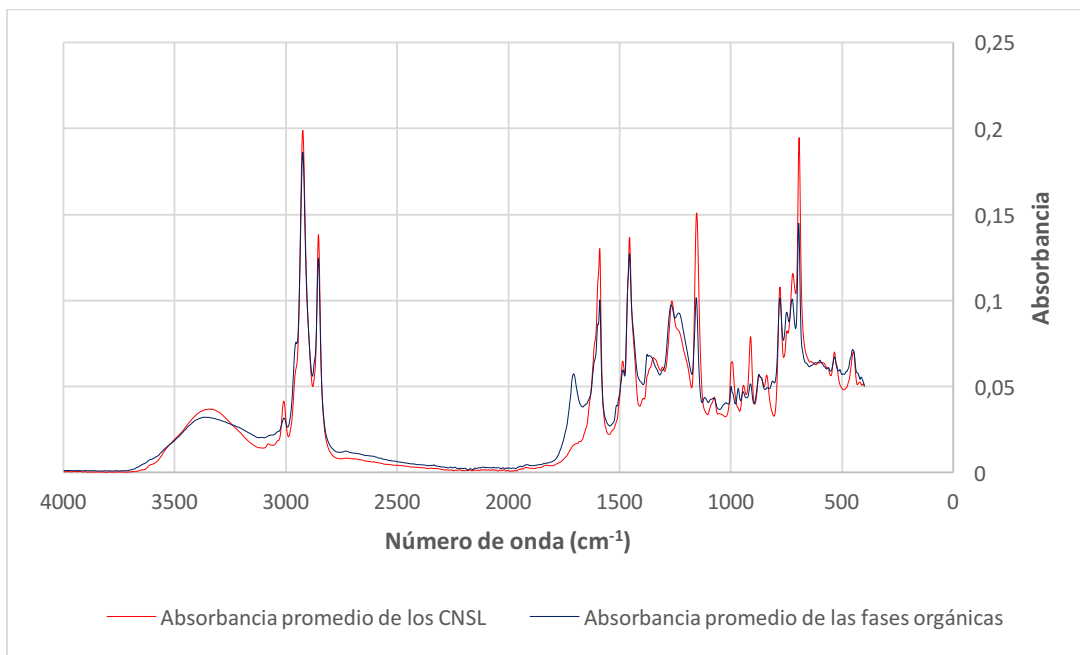


Figura 16. Comparación de la absorbancia para los CNSL y las fases orgánicas

En la Tabla 16 se pueden observar los resultados que se desprenden de la Figura 16, señalando las diferencias detectadas entre los CNSL y las fases orgánicas.

Tabla 16. Espectroscopia FTIR: resultados de los CNSL y de las fases orgánicas

Nº de onda (cm ⁻¹)	Enlace(s) / Origen	Compuesto(s) / Grupo funcional	Diferencias entre los CNSL y las fases orgánicas
3650-3100	Estiramiento H-O-H y O-H	Agua y Grupo hidroxilo (*)	Ligeramente superior para los CNSL
3100-3000	Estiramiento C-H	Aromático (anillo bencénico)	Ligeramente superior para los CNSL
3000-2800	CH ₃ , CH ₂	Alcano (cadena alifática lineal)	Ligeramente superior para los CNSL
1710	C=O	Ácido carboxílico	Únicamente para las fases orgánicas
1600	C=C	Dieno (**) o aromático (anillo bencénico)	Ligeramente superior para los CNSL
1490 y 1450	C=C	Aromático (anillo bencénico), doble banda característica de sistemas condensados	Ligeramente superior para los CNSL
1400-1200	Torsión/estiramiento carboxilo y/o sustituciones anillo bencénico	Ácido carboxílico y/o aromático (anillo bencénico)	Ligeramente superior para las fases orgánicas
1150	Estiramiento O-H	El grupo hidroxilo pertenece a un anillo fenólico (*)	Mucho mayor para los CNSL
990	C-H	Configuración trans del dieno (**)	Únicamente para los CNSL
720	720	Configuración cis del dieno (**)	Mayor para los CNSL
900-700 (menos 720)	Sustituciones anillo bencénico	Tanto en conjunto como por separado, indican sustituciones en las posiciones 1, 2, 3 y/o 5 del anillo bencénico	Se observan tanto en los CNSL como en las fases orgánicas

Como en el caso de la espectroscopia FTIR de la materia prima, en concreto del N-CNSL contenido en ella (ver sección 4.2.6), se confirma tanto para el CNSL como para la fase orgánica la presencia de anillos fenólicos.

Sin embargo, únicamente hay señales de ácidos carboxílicos en la fase orgánica (la banda de 1400 a 1200 cm⁻¹ es superior para la fase orgánica porque la torsión/estiramiento del grupo carboxilo se sobrepone a las sustituciones que pueda haber en el anillo bencénico, lo que junto al pico en 1710 cm⁻¹ indica la presencia de ácidos carboxílicos). Por lo tanto, de acuerdo a las sustituciones del anillo bencénico y a la falta de detección de ácidos carboxílicos en el CNSL, podemos asumir que este está compuesto mayoritariamente por cardanol, cardol y 2-metilcardol, es decir, el ácido anacárdico está ausente en su composición, lo

que muestra la transformación de N-CNSL a T-CNSL durante el calentamiento como se indica en la bibliografía consultada [2], [8], [17], [20], [21]. Adicionalmente, para el CNSL obtenido, los dienos de la cadena alifática asociada a sus anillos bencénicos pueden hallarse en una isomería tanto cis como trans.

Por último, del análisis de la fase orgánica se deduce que no comparte las características del T-CNSL, y si se compara con la Figura 5 de la espectroscopia FTIR de la materia prima, tampoco encaja con la composición del N-CNSL (la ausencia de la banda de 2800 a 2200 cm^{-1} indica que los ácidos carboxílicos de la fase orgánica no son similares a los del N-CNSL, a pesar de estar también unidos a un anillo fenólico), por lo que este líquido incorpora compuestos diferentes a los que presentan normalmente las variantes básicas de CNSL. A diferencia del CNSL obtenido, los dienos de las cadenas alifáticas de la fase orgánica únicamente se encuentran en una isomería cis.

5.3.4 Contenido en agua

Esta caracterización de los productos líquidos se ha desarrollado empleando un valorador volumétrico Karl-Fischer modelo V20 de la marca METTLER TOLEDO.

La Tabla 17 permite comparar el contenido en agua de cada uno de los productos líquidos. El CNSL muestra un contenido en agua constante, con independencia de la temperatura máxima de pirólisis. Las fases acuosas y orgánicas producidas a 500 y 600 °C presentan un contenido en agua similar, pero ligeramente inferior al de las fases acuosa y orgánica que se obtienen a 400 °C. El hecho de que estas diferencias sean tan pequeñas en cuanto a su contenido en agua para estas dos fases entre 400 y 600 °C se debe a que mayoritariamente se obtienen hasta 390 °C, pero su producción no finaliza hasta la temperatura de 570 °C.

Tabla 17. %H₂O para el CNSL, la fase acuosa y la fase orgánica, en porcentaje en masa

Temperatura (°C)	CNSL	Fase acuosa	Fase orgánica
400	0,3 ± 0,2	89 ± 1	2,2 ± 0,4
500	0,4 ± 0,1	86 ± 4	1,8 ± 0,3
600	0,28 ± 0,05	84,7 ± 0,4	1,59 ± 0,02

De la Tabla 17 se puede deducir lo siguiente:

- Menos del 1% de la masa de CNSL es agua. La fase orgánica, en cambio, presenta un porcentaje superior en torno al 2%.
- La fase acuosa contiene entre un 80% y un 90% de H₂O.
- Al ser mayormente agua la fase acuosa, su densidad también se supone similar, y es diferente a la de la fase orgánica (Tabla 15). Esta diferencia de densidades, junto con la inmiscibilidad de ambas fases, facilita su separación a través de un decantador, en el cual se obtiene primero la

fase acuosa (la más densa) y posteriormente la fase orgánica (la menos densa).

- El bajo contenido en H₂O de ambos líquidos orgánicos, tanto para el CNSL como para la fase orgánica, facilita su uso como combustibles líquidos.

5.3.5 Poder calorífico

Las Tablas 18 y 19 recogen el poder calorífico superior en base húmeda del CNSL y de la fase orgánica respectivamente, reflejando su variación con la temperatura máxima de pirólisis. A la derecha del PCS en b.h. se indican ya calculados el resto de poderes caloríficos (PCS b.s., PCI b.h. y PCI b.s.).

Tabla 18. Poderes caloríficos del CNSL

Temperatura (°C)	PCS b.h. (MJ/kg)	PCS b.s. (MJ/kg)	PCI b.h. (MJ/kg)	PCI b.s. (MJ/kg)
400	39,9 ± 0,1	40,0	37,8	38,0
500	39,7 ± 0,3	39,9	37,6	37,8
600	39,91 ± 0,09	40,03	37,82	37,93

Tabla 19. Poderes caloríficos de la fase orgánica

Temperatura (°C)	PCS b.h. (MJ/kg)	PCS b.s. (MJ/kg)	PCI b.h. (MJ/kg)	PCI b.s. (MJ/kg)
400	37,76 ± 0,03	38,60	35,67	36,51
500	38,3 ± 0,3	38,9	36,2	36,8
600	39,6 ± 0,9	40,3	37,4	38,0

Para el CNSL no se observan apenas diferencias de poder calorífico conforme aumenta la temperatura máxima de pirólisis, lo cual es razonable, puesto que como se ha explicado anteriormente, el CNSL siempre se obtiene antes de llegar a 230 °C, mientras que para la fase orgánica se puede observar un pequeño incremento de su poder calorífico entre 400 y 600 °C, relacionado con el descenso de su contenido en agua como se explicaba en la sección 5.3.4.

Entre el CNSL y la fase orgánica no existen grandes diferencias de poder calorífico. A pesar de tratarse de líquidos diferentes como se ha mencionado en los apartados previos, su posición en la Figura 9 (diagrama de Van Krevelen) es muy próxima, por lo que no es extraño que su poder calorífico sea similar. Las Tablas 18 y 19, si se comparan con la Tabla 11, indican que los productos líquidos orgánicos que se obtienen tienen un poder calorífico mayor que el de los productos sólidos, lo cual también es acorde al diagrama de Van Krevelen de la Figura 9, puesto que su relación atómica H/C es superior mientras que su relación atómica O/C es inferior en comparación al charcoal. Comparando a su vez estos líquidos con los hidrocarburos líquidos expuestos en dicho diagrama, se deduce que su poder calorífico ha de ser próximo al comprendido entre el

isooctano y el cetano, dada la relación atómica H/C del CNSL y la fase orgánica y al bajo contenido en oxígeno elemental que presentan, lo que indica su potencial para ser empleados como combustibles [26].

5.4 Evolución temporal de los gases a la salida

Para la representación de la evolución temporal de los gases a la salida se escoge la primera réplica de los dos experimentos realizados a 600 °C por los siguientes motivos:

- Al llegar a la temperatura más alta de pirólisis con la que se ha trabajado, muestra también la evolución de los gases hasta 400 y 500 °C.
- La tendencia de evolución de los gases hasta estas dos temperaturas inferiores coincide para el resto de pruebas.
- No existen diferencias significativas con la segunda réplica llevada a cabo a 600 °C.

Se muestran dos figuras para representar la evolución de los gases frente al tiempo. En la primera se ilustran los gases que se producen en mayor cantidad en volumen (CO_2 , CO , CH_4 e H_2) (Figura 17), mientras que, en la segunda, al ampliar el eje vertical principal, se permite la apreciación de los gases que se producen en menor medida (C_2H_6 y C_2H_4) (Figura 18). En estas dos gráficas también se representa la temperatura de control del reactor frente al tiempo, permitiendo así asociar los cambios térmicos a la variación de la composición volumétrica de la fase gas obtenida.

Estudio de la obtención de carbón vegetal a partir de cáscara de anacardo

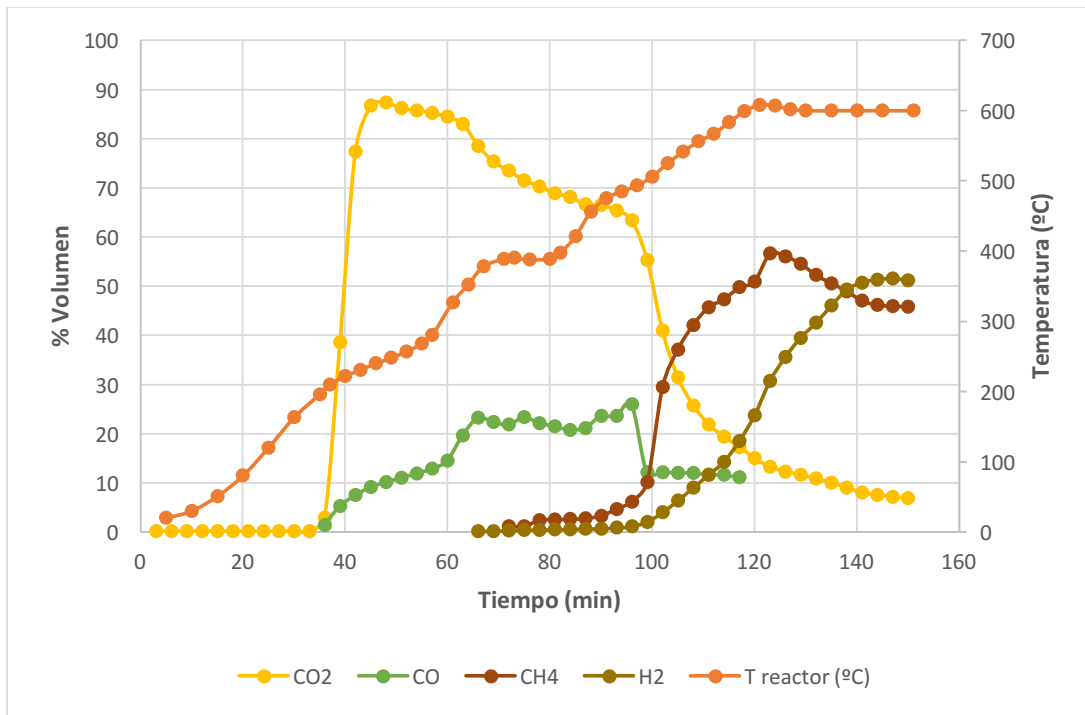


Figura 17. Evolución temporal de CO₂, CO, CH₄ e H₂ junto con la variación de la temperatura del reactor

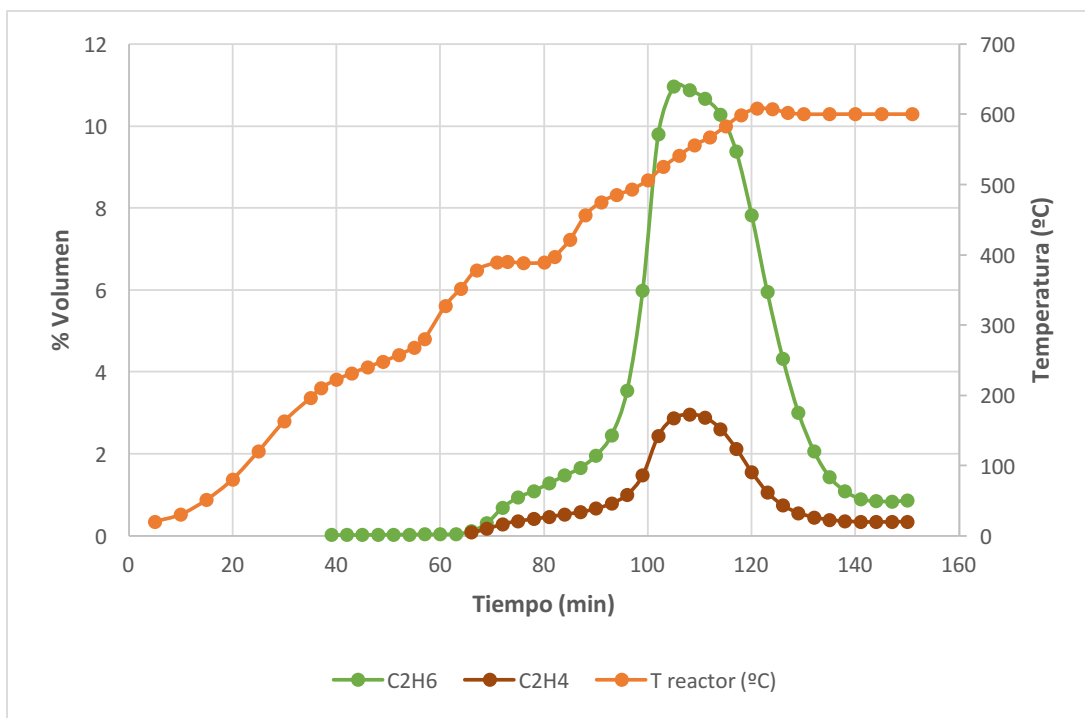


Figura 18. Evolución temporal de C₂H₆ y C₂H₄ junto con la variación de la temperatura del reactor

En las Figuras 17 y 18 se puede observar la siguiente evolución:

- El dióxido de carbono comienza a detectarse aproximadamente a la temperatura de 200 °C y alcanza un máximo en su producción entre 240 y 250 °C, llegando a suponer hasta un 87% del volumen de los gases medidos a la salida. En la Figura 17 también se puede apreciar que este gas pasa de un 1,5% a un 77% en el intervalo de 195 a 230 °C, momento en el cual se recoge el CNSL, por lo que se puede asociar de forma específica a la descarboxilación del N-CNSL para dar T-CNSL y de forma general a las reacciones de descarboxilación propias de la descomposición térmica de la materia orgánica. Conforme avanza el tiempo y se incrementa la temperatura, desciende desde este 87% hasta un 7% en volumen.
- El monóxido de carbono aparece inicialmente a una temperatura próxima de 200 °C, pero en mucha menor medida que el dióxido de carbono y alcanza su máximo una vez el CO₂ empieza a descender, es decir, a 350 °C, manteniendo un porcentaje en volumen casi constante del 20 al 25 % hasta la temperatura de 490 °C, a partir de la cual dicho porcentaje desciende por la incipiente formación de otras especies gaseosas (CH₄ e H₂). La formación de monóxido de carbono se corresponde con un proceso de descarboxilación, que de forma similar a la descarboxilación se produce como consecuencia de la degradación térmica de la materia prima durante su pirólisis.
- El metano y el hidrógeno son los últimos gases en producirse en grandes cantidades volumétricas. El primero en detectarse es el metano, con una cantidad apreciable del 10% en volumen a 500 °C, llegando esta cantidad a un pico del 56% a 608 °C. El comportamiento del hidrógeno es similar, aunque aparece más tarde, con una cantidad del 10% a 560 °C y un máximo del 51% al finalizar el experimento, momento en el que la temperatura máxima del reactor ha descendido desde 608 °C hasta 600 °C.
- Por último, el etano y el eteno muestran una evolución similar, aunque el primero se produce en cantidades superiores. Tienen un máximo de un 11% y un 3% respectivamente a la temperatura de 545 °C.

Tanto la generación de hidrógeno como de hidrocarburos ligeros (metano, etano y eteno) se corresponde con el proceso de craqueo térmico (paso de relaciones H/C bajas a relaciones H/C altas) que experimenta la materia orgánica al producirse estas especies gaseosas.

La gráfica que se expone a continuación (Figura 19), también perteneciente a la primera réplica a 600 °C, es similar a la Figura 17, pero incluye también la salida del nitrógeno del aire que queda dentro del reactor. A diferencia del nitrógeno, no se dispone de oxígeno en el patrón de calibración empleado en el cromatógrafo, pero este se puede calcular a través de su relación volumétrica con el primero (se asume la composición del aire como un 21% en O₂ y un 79% en N₂), por lo que también se incorpora a la gráfica.

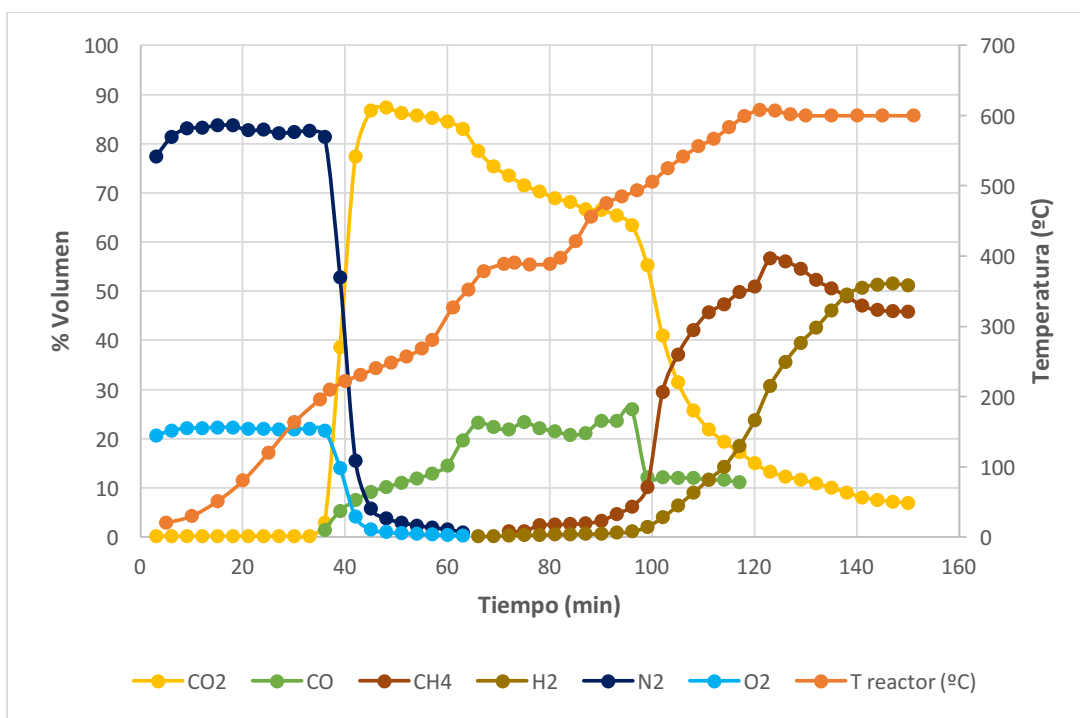


Figura 19. Salida del nitrógeno y el oxígeno del reactor en función del tiempo y la temperatura

Se puede apreciar en la Figura 19 que en el momento en el que se inicia la descarboxilación, el aire que pudiera quedar dentro del reactor empieza a salir, suponiendo una cantidad despreciable a partir de los 40 minutos que transcurren después de haber comenzado el experimento, asegurando así una atmósfera inerte en la que la materia prima no pueda iniciar una reacción de combustión y favoreciendo la reacción de pirólisis.

Adicionalmente, para la prueba a 500 °C en la que se emplea nitrógeno como patrón interno, se muestran las cantidades máxicas producidas de los gases en conjunto en la Figura 20, en la cual se pueden observar los gramos totales de la fase gas a la salida por minuto frente al tiempo junto con la variación de la temperatura de control del reactor. Para esta misma prueba se expone también la variación del PCI de la fase gas obtenida en función del tiempo y la temperatura de control del reactor en la Figura 21. Las variaciones del flujo másico detalladas para cada gas y el procedimiento de cálculo del PCI se pueden encontrar en el Anexo V.

Estudio de la obtención de carbón vegetal a partir de cáscara de anacardo

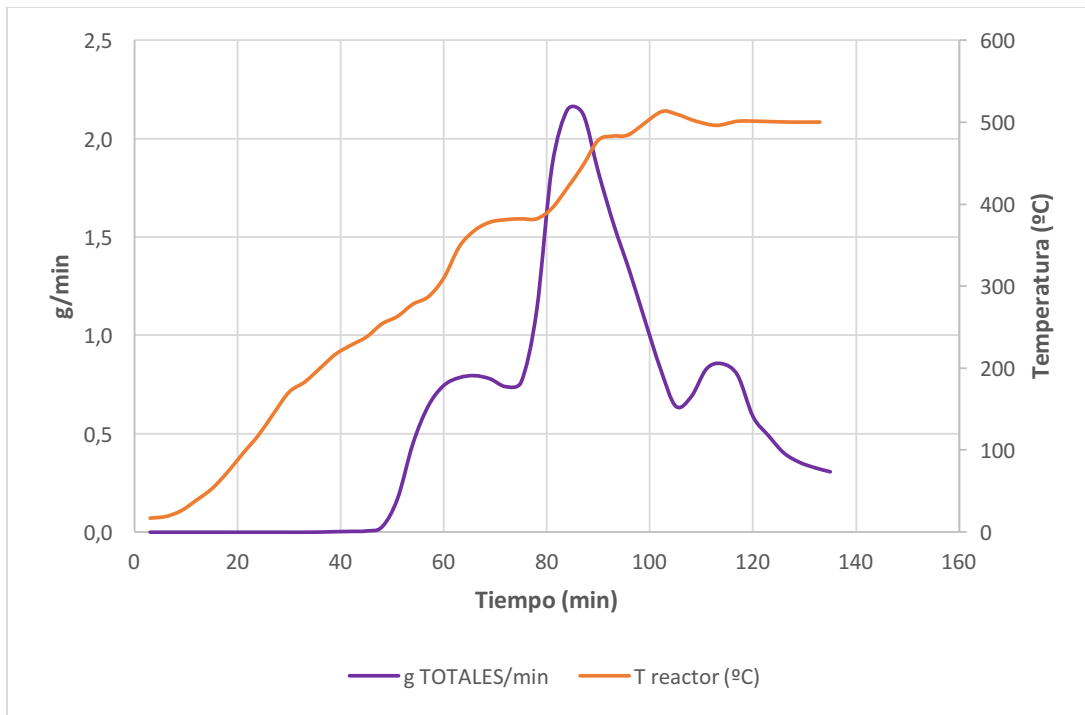


Figura 20. Variación del flujo másico de la fase gas obtenida a la salida en base libre de N_2 (prueba a 500 $^{\circ}C$ con patrón interno de nitrógeno)

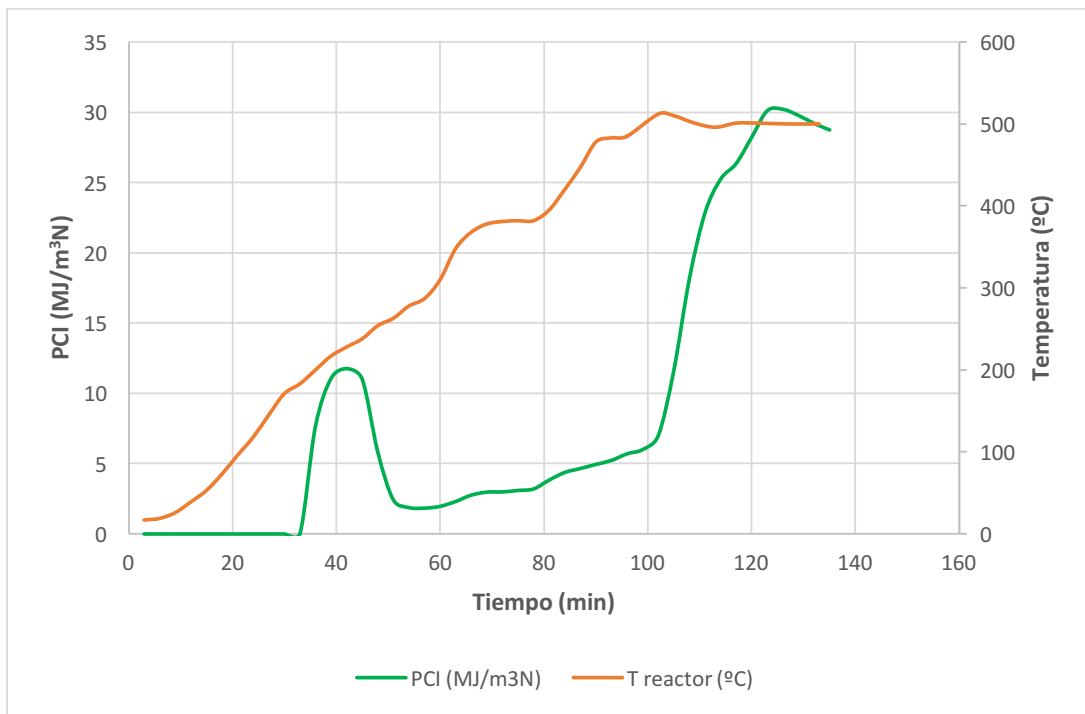


Figura 21. Variación del PCI de la fase gas obtenida a la salida en base libre de N_2 (prueba a 500 $^{\circ}C$ con patrón interno de nitrógeno)

La Figura 20 coincide con lo observado en el análisis termogravimétrico de la sección 4.2.4, puesto que la masa del conjunto de gases empieza a ser relevante en torno a unos 200 °C y alcanza un máximo aproximadamente a 400 °C, comenzando a descender la producción de la fase gas a partir de esta temperatura.

Por otro lado, en la Figura 21 se distinguen dos intervalos térmicos en los cuales el gas producido puede ser utilizado como un gas combustible¹⁷, el primero comprendido entre 200 y 250 °C, debido a una mayor cantidad volumétrica de CO, y el segundo a partir de 420 °C, por la progresiva aparición de un volumen significativo de CH₄ e H₂. El PCI del total de la fase gas obtenida (en base libre de N₂) presenta un valor de 15 MJ/m³N, por lo tanto, el gas obtenido en su conjunto puede considerarse como un gas combustible.

5.5 Balance de energía

El objetivo de este apartado es el desarrollo de un análisis energético del proceso que se estudia. Para tal fin, se parte un diagrama de flujo simplificado (Figura 22), en el que tanto la corriente de los reactivos (cáscaras de anacardo) como la de los productos (carcoal, CNSL, fase orgánica, fase acuosa y fase gas) se encuentran en condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm, 25 °C).

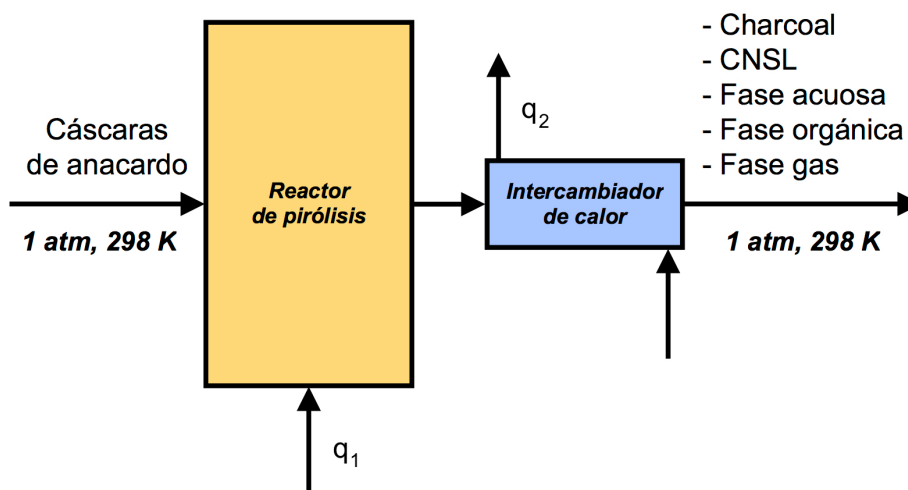


Figura 22. Diagrama de flujo simplificado para el balance de energía

¹⁷ Se establece como criterio un valor igual o superior a 4 MJ/m³N para poder considerar la fase gas obtenida como gas combustible.

De acuerdo a la Figura 22, sólo se tienen en cuenta dos transferencias de energía en forma de calor al sistema, siendo la primera (q_1) el calor aportado al reactor y la segunda (q_2) el calor retirado de los productos en un único intercambiador de calor. La transferencia de energía neta al sistema (q_{neto}) se calcula (teniendo en cuenta los signos correspondientes a cada calor) a partir de la siguiente ecuación:

$$q_{neto} = q_1 - q_2 \left[\frac{kJ}{kg MP^{18}} \right] \quad [Ec. 7]$$

A pesar de tratarse de una situación ideal (se supone que el reactor es adiabático y que se puede retirar el 100% del calor de los productos), resulta práctico poder establecer el sentido de dicha transferencia de energía neta, es decir, es útil conocer si la magnitud del calor retirado es superior a la del calor aportado o viceversa, dada la situación hipotética que se plantea¹⁹.

A partir de la Ecuación 7, y considerando las entalpías de los productos y los reactivos, se constituye la ecuación a través de la cual se calcula el balance de energía (en estado estacionario, luego no hay termino de acumulación):

$$h_{MP} + q_{neto} = h_{charcoal} + h_{CNSL} + h_{f.acuosa} + h_{f.orgánica} + h_{f.gas} \quad [Ec. 8]$$

Donde:

h_{mp} : entalpía de las cáscaras de anacardo [kJ/kg MP]

$h_{charcoal}$: entalpía del carbón vegetal [kJ/kg MP]

h_{CNSL} : entalpía del CNSL [kJ/kg MP]

$h_{f.acuosa}$: entalpía de la fase acuosa [kJ/kg MP]

$h_{f.orgánica}$: entalpía de la fase orgánica [kJ/kg MP]

$h_{f.gas}$: entalpía de la fase gas [kJ/kg MP]

Dado que tanto los reactivos como los productos se consideran en condiciones estándar de presión y temperatura, la aportación del calor sensible a la entalpía de cada uno es cero, por lo tanto, todas las entalpías que se requieren para la resolución de la Ecuación 8 son entalpías de formación estándar a 25 °C (expresadas por unidad de masa de la materia prima). Los cálculos de cada una

¹⁸ MP: materia prima (cáscaras de anacardo).

¹⁹ Se estima una entalpía de reacción estándar a 25 °C para la pirólisis de las cáscaras de anacardo.

de estas entalpías de formación, junto con los datos del experimento a 500 °C con patrón interno de N₂ que se emplean para realizarlos²⁰, se adjuntan en el Anexo V.

Los resultados de este balance de energía se reflejan en la Tabla 20.

Tabla 20. Balance de energía al proceso para la prueba a 500 °C con N₂ como patrón interno

Entalpía de formación de cada corriente (kJ/kg MP)						q _{neto} (kJ/kg MP)
Cáscaras de anacardo	Charcoal	CNSL	Fase orgánica	Fase acuosa	Fase gas	
-5235	-160	-132	-639	-3256	-1262	-214

De acuerdo con la Tabla 20, para la prueba sobre la que se realiza el análisis energético se deduce, asumiendo que se trata de una situación idealizada, que el proceso de pirólisis estudiado tiene carácter exotérmico, es decir, el calor que se podría retirar del sistema es superior al calor que sería necesario aportar. Pese a no ser factible experimentalmente la recuperación completa de la energía de los productos, los resultados obtenidos para este apartado demuestran la importancia de aprovechar su energía térmica y su calor latente desde un punto de vista energético.

A pesar de tratarse de una aproximación, y a falta de un estudio en condiciones más realistas, teóricamente es posible que se de dicho carácter exotérmico. Las reacciones principales de pirólisis (descomposición de la biomasa en productos sólidos, líquidos y gaseosos) no dejan de ser reacciones de craqueo térmico, por tanto, tienen carácter endotérmico. Sin embargo, si se opera con tiempos de retención elevados en el proceso de pirólisis, también se dan reacciones secundarias de carbonización de los volátiles para dar charcoal secundario que incrementan la exotermicidad del proceso, pudiendo hacer variar la pirólisis de un proceso globalmente endotérmico a uno exotérmico [29].

En la Figura 3 del Anexo II, a través de los perfiles de temperatura medidos por los termopares, se muestra que hasta los 100 °C se da un proceso endotérmico, mientras que entre esta temperatura y los 400 °C se producen dos procesos exotérmicos consecutivos.

²⁰ Sólo se emplean los datos de esta prueba puesto que es la única en la que se dispone de información respecto a la composición másica de los gases que se obtienen a la salida.

6. Conclusiones

En base a los resultados mostrados anteriormente, las conclusiones generales que se extraen son las siguientes:

- De todas las temperaturas estudiadas, es la temperatura máxima de pirólisis de 400 °C la que más satisface el cumplimiento del objetivo principal de este proyecto.
- El proceso de pirólisis puede contribuir a aportar una solución válida y escalable para el procesamiento de las cáscaras de anacardo en pequeñas plantas productoras del continente africano.

En los siguientes párrafos, se explica con detalle el conjunto de hechos que respaldan estas conclusiones.

En primer lugar, al llevar el proceso de pirólisis hasta la temperatura de 400 °C, el rendimiento a carbón vegetal, que es el producto que se desea obtener mayoritariamente, es sustancialmente superior que el que se obtiene para las otras temperaturas estudiadas de 500 y 600 °C. No sólo se obtiene mayor rendimiento a charcoal, sino que además este presenta un poder calorífico similar con independencia de la temperatura de trabajo, siendo a la vez más elevado que el de la materia prima empleada y por tanto favoreciendo su uso como combustible sólido frente a esta.

Se ha demostrado también que el proceso de pirólisis, siempre que se lleve a temperaturas de 400 °C o superiores, es capaz de obtener un producto carbonoso más estable que la materia prima a la vez que se extrae la fase líquida de las cáscaras (CNSL), puesto que se extrae totalmente una vez superados los 230 °C, implicando menores riesgos medioambientales y de toxicidad tanto en su empleo como combustible sólido como en su transporte y almacenamiento.

Además, la densidad aparente del carbón vegetal que se obtiene tras la pirólisis es inferior a la de las cáscaras, lo que significa que se requiere de menor espacio de almacenamiento para el charcoal.

Otro de los estudios llevados a cabo es el del pH y la conductividad eléctrica, en el que se mostraba el incremento del valor de estas dos propiedades en el charcoal al procesar las cáscaras a temperaturas más altas. Como se indicaba en el punto 3.3.1, mediante un análisis futuro en detalle se podría concluir si este es apto para la enmienda de suelos ácidos dada la basicidad medida y el bajo impacto de los valores de conductividad sobre la salinidad de los suelos o si por el contrario la presencia residual de PAHs o compuestos orgánicos tóxicos impide este uso.

Adicionalmente, la pirólisis ha demostrado ser un mecanismo no solamente válido para encontrar la solución al problema que se planteaba al inicio de este proyecto, sino también una técnica de obtención de T-CNSL, el cual como se ha visto contiene cardanol. El cardanol tiene diversas aplicaciones comerciales,

entre otras su uso en el recubrimiento de superficies, en pinturas, en resinas, en pesticidas, en aditivos para aceites minerales, etc. [30], es decir, es un compuesto que tiene valor económico y por tanto una posible fuente de ingresos añadida.

Por otro lado, las fases orgánica y acuosa obtenidas requieren de un mayor estudio para determinar sus posibles usos, aunque en el caso de la fase orgánica, dado su poder calorífico y su bajo contenido en agua, se podría llegar a plantear su aprovechamiento como combustible²¹, determinando previamente si existe la necesidad de mejorar sus propiedades para ser empleado de esta forma.

Respecto a la fase gas obtenida, existe la opción de aprovecharla como gas combustible en el propio proceso de pirólisis si se trabaja a temperaturas máximas de pirólisis de 400 °C, aunque únicamente durante el intervalo comprendido entre 200 y 250 °C. Para un mayor aprovechamiento energético de esta fase, sería necesario trabajar como mínimo a 420 °C para favorecer la producción de CH₄ e H₂.

Finalmente, en cuanto al balance de energía realizado, una de las conclusiones que se extrae es que el calor que se podría retirar de los productos de pirólisis puede llegar a ser aprovechable para su uso como energía térmica, por ejemplo, en el proceso de cocción de la nuez bruta del anacardo para separar su parte comestible de las cáscaras como se comentaba en la sección 4.1, aportando así mayor valor añadido a la solución adoptada en este trabajo.

²¹ Esta conclusión también es aplicable para el CNSL obtenido.

7. Bibliografía

- [1] Senesel, «Products - Technical CNSL - Senesel,» [En línea]. Disponible en: http://www.senesel.pl/en/products/technical_cnsl. [Último acceso: 26 de octubre de 2017].
- [2] F. H. A. Rodrigues, F. C. F. França, J. R. R. Souza, N. M. P. S. Ricardo, y J. P. A. Feitosa, «Comparison between physico-chemical properties of the technical Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) and those natural extracted from solvent and pressing,» *Polímeros*, vol. 21, nº 2, pp. 156-150, 2011.
- [3] A. Demirbas, « Biomass to Charcoal, Liquid, and Gaseous Products Via Carbonization Process,» *Energy Sources*, vol. 23, nº 6, pp. 579-587, 2001.
- [4] V. Strezov, M. Patterson, V. Zymła, K. Fisher, T. J. Evans, y P. F. Nelson, «Fundamental aspects of biomass carbonisation,» *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 79, nº 1-2, pp. 91-100, 2007.
- [5] P. T. Williams y S. Besler, «The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass,» *Renewable Energy*, vol. 7, nº 3, pp. 233-250, 1996.
- [6] The african cashew Sector in 2015, «The african cashew Sector in 2015 - Rongead,» Abril-Octubre 2015. [En línea]. Disponible en: http://www.rongead.org/IMG/pdf/african_cashew_market_review_rongead_ica_2015.pdf. [Último acceso: 26 de octubre de 2017].
- [7] Analysis of the Cashew Value Chain in Burkina Faso, «Analysis of the Cashew Value Chain in Burkina Faso - African Cashew Initiative,» Febrero 2010. [En línea]. Disponible en: http://www.africancashewinitiative.org/imglib/downloads/ACI_BurkinaFaso_gb_high%20resolution.pdf. [Último acceso: 26 de octubre de 2017].
- [8] R. N. Patel, S. Bandyopadhyay, y A. Ganesh, «Extraction of cashew (*Anacardium occidentale*) nut shell liquid using supercritical carbon dioxide,» *Bioresource Technology*, vol. 97, nº 6, pp. 847-853, 2006.
- [9] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=167551, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/167551> (Último acceso: Nov. 16, 2017).
- [10] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=76617, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/76617> (Último acceso: Nov. 16, 2017)
- [11] J. Batista Josino, D. Silveira Serra, M. D. Moreira Gomes, R. Santos Araújo, M. Lisa Moura de Oliveira, y F. S. Ávila Cavalcante, «Changes of respiratory system in mice exposed to PM4.0 or TSP from exhaust gases of combustion of cashew nut shell,» *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 56, pp. 1-9, 2017.

- [12] S. E. Boslaugh, «Pyrolysis | chemical reaction,» 30 mayo 2014. [En línea]. Disponible en: <https://www.britannica.com/science/pyrolysis>. [Último acceso: 26 de octubre de 2017].
- [13] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, y A. Gómez-Barea, «Characterization and prediction of biomass pyrolysis products,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, nº 5, pp. 611-630, 2011.
- [14] D. Mohan, C. U. Pittman, Jr., y P. H. Steele, «Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review,» *Energy & Fuels*, vol. 20, nº 3, pp. 848-889, 2006.
- [15] International Biochar Initiative, «Terms and Definitions | International Biochar Initiative,» [En línea]. Disponible en: <http://www.biochar-international.org/definitions>. [Último acceso: 28 de octubre de 2017].
- [16] Food and Agriculture Organization of the United Nations, «Industrial charcoal making,» *FAO Forestry Papers*, Roma, 1985.
- [17] E. A. Taiwo, «Cashew Nut Shell Oil — A Renewable and Reliable Petrochemical Feedstock,» de *Advances in Petrochemicals*, V. P. Ed., Rijeka, InTech, 2015, pp. 4-19.
- [18] S. E. Mazzetto, D. Lomonaco, y G. Melell, «Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial,» *Química Nova*, vol. 32, nº 3, pp. 732 - 741, 2009.
- [19] F. B. Hamad y E. B. Mubofu, «Potential Biological Applications of Bio-Based Anacardic Acids and Their Derivatives,» *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 16, nº 4, pp. 8569-8590, 2015.
- [20] W.B. Setianto, S. Yoshikawa, R.L. Smith, H. Inomata, L.J. Florusse , y C.J. Peters, «Pressure profile separation of phenolic liquid compounds from cashew (*Anacardium occidentale*) shell with supercritical carbon dioxide and aspects of its phase equilibria,» *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 48, pp. 203 - 210, 2009.
- [21] J. C. Ferreira, A. Teixeira, y P. M. Esteves, «A polyether glycol derived from cashew nutshell as a kinetic inhibitor for methane hydrate formation,» *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 23, nº 1, pp. 11 - 13, 2012.
- [22] R. Moreira, R. d. R. Orsini, J. M. Vaz, J. C. Penteado, y E. V. Spinacé, «Production of Biochar, Bio-Oil and Synthesis Gas from Cashew Nut Shell by Slow Pyrolysis,» *Waste and Biomass Valorization*, vol. 8, nº 1, pp. 217-224, 2017.
- [23] P. Das y A. Ganesh, «Bio-oil from pyrolysis of cashew nut shell—a near fuel,» *Biomass and Bioenergy*, vol. 25, nº 1, pp. 113-117, 2003.
- [24] TDG (Trade & Development Group), «Anatrans S.A.R.L. - Tradedevelopment,» [En línea]. Disponible en: <http://www.tradedevelopment.nl/factories/anatrans-burkina-faso/>. [Último acceso: 29 de octubre de 2017].
- [25] F. Ronsse, S. van Hecke, D. Dickinson, y W. Prins, «Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions,» *GCB Bioenergy*, vol. 5, nº 2, pp. 104-115, 2013.

- [26] M. Ahmad y H. Subawi, «New Van Krevelen diagram and its correlation with the heating value of biomass,» *Research Journal of Agriculture and Environmental Management*, vol. 2, nº 10, pp. 295-301, 2013.
- [27] S. V. Vassilev, C. G. Vassileva, Y. C. Song, W. Y. Li, y J. Feng, «Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion,» *Fuel*, vol. 208, pp. 377-409, 2017.
- [28] D. Egamberdieva, K. Davranov, S. Wirth, A. Hashem, y E. F. Abd_Allah, «Impact of soil salinity on the plant-growth – promoting and biological control abilities of root associated bacteria,» *Saudi Journal of Biological Sciences*, vol. 24, nº 7, pp. 1601-1608, 2017.
- [29] A. Anca-Couce y R. Scharler, «Modelling heat of reaction in biomass pyrolysis with detailed reaction schemes,» *Fuel*, vol. 206, pp. 572-579, 2017.
- [30] Senesel, «Applications - Cardanol - senesel,» [En línea]. Disponible en: http://www.senesel.pl/en/applications/cardanol_application. [Último acceso: 14 de noviembre de 2017].
- [31] S. Rajkovich, A. Enders, K. Hanley, C. Hyland, A. R. Zimmerman, y J. Lehmann, «Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil,» *Biology and Fertility of Soils*, vol. 48, nº 3, pp. 271-284, 2012.