

TRABAJO FIN DE MASTER

Pirólisis en reactor rotatorio de biomasa lignocelulósica y biomasa amilácea

TRABAJO FIN DE MÁSTER PARA LA
OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE MÁSTER EN
INGENIERÍA DE LA ENERGÍA

Autor:

David Rodríguez Pardeiro

Director del Trabajo Fin de Máster:

Dr. Guillermo San Miguel Alfaro

Junio 2024

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIEROS INDUSTRIALES

TRABAJO FIN DE MÁSTER



Pirólisis en reactor rotatorio de biomasa lignocelulósica y biomasa amilácea

AUTOR: David Rodríguez Pardeiro

DIRECTOR: Dr. Guillermo San Miguel Alfaro

Departamento: Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente

MADRID, JUNIO DE 2024

Agradecimientos

A Guillermo San Miguel Alfaro y Francisco Sánchez Godoy, por darme la oportunidad de realizar este trabajo experimental de investigación y por el apoyo, la dedicación y la comprensión que me han dado en todo momento.

Resumen

El crecimiento progresivo de la demanda global de energía y el actual modelo energético, social y ambiental del cual dependemos, basado en la combustión de recursos fósiles con grandes emisiones contaminantes, hace que sea necesario el cambio a un nuevo modelo energético basado en una producción y un consumo más sostenibles y en el desarrollo y la utilización de fuentes de energías renovables.

En este sentido la biomasa juega un papel muy importante. Sin embargo, debido a las propiedades de la biomasa, para poder obtener un combustible de mayor calidad, resulta necesaria la utilización de nuevas tecnologías de transformación de la biomasa con bajo impacto ambiental, motivo por el que la investigación en estas nuevas tecnologías resulta un campo de interés con un gran potencial de desarrollo en el ámbito de las energías renovables, lo que ha motivado la realización de este trabajo experimental.

La biomasa lignocelulósica es el material biológico más abundante en la Tierra, y por lo tanto, el más económico de producir. La lignocelulosa es un polímero estructural constituyente de la pared celular de las plantas superiores. Los materiales residuales derivados de actividades industriales, agrícolas y forestales, como son el hueso de aceituna y el hueso de aguacate, tienen elevados contenidos de lignocelulosa, y pueden ser empleados como fuente de energía renovable.

La fracción orgánica de la biomasa lignocelulósica está constituida principalmente por tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina. Esta biomasa contiene además distintas proporciones de otras fracciones fundamentales: agua, extractos orgánicos y cenizas (fracción inorgánica). La proporción y la composición de cada una de estas fracciones son variables: 35-50% celulosa, 20-40% hemicelulosa; 20-35% lignina.

Se pueden utilizar diferentes tipos de procesos termoquímicos para transformar la biomasa lignocelulósica en combustibles de mayor valor. La pirólisis consiste en la descomposición térmica de los materiales en ausencia de oxígeno y da como resultado la transformación del material original en tres diferentes fracciones: sólida, líquida y gaseosa.

El proceso puede realizarse bajo diferentes condiciones de reacción en términos de temperatura, velocidad de calentamiento y tiempo de residencia, que determinan los rendimientos de los productos y la composición de las fracciones resultantes.

La pirólisis lenta convencional o carbonización, ocurre en un proceso donde el tiempo de residencia de la materia prima es alto (hasta varias horas) y la velocidad de calentamiento es baja. El objetivo de este proceso es optimizar la producción de la fracción sólida, un biocombustible con propiedades mejoradas respecto al combustible original. La fracción condensable, denominada aceite de pirólisis o bioaceite, consiste en una emulsión de agua con una gran variedad de moléculas orgánicas, entre las cuales destacan los ácidos, alcoholes, aldehídos, cetonas y compuestos derivados del azúcar. Este bioaceite muestra un potencial sustancial como biocombustible líquido y puede utilizarse en calderas y hornos. Sin embargo, no puede reemplazar a los combustibles convencionales debido a su alto contenido en compuestos oxigenados, lo que resulta en una alta viscosidad y corrosividad, bajo valor calórico e inestabilidad. En este aspecto, resolver este problema resulta un campo de investigación de gran interés.

Además del uso potencial como combustible, el bioaceite contiene una gran variedad de compuestos empleados en la industria química. Por lo tanto, la producción de estos productos es una consideración adicional de la pirólisis de la biomasa. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes del uso del bioaceite como materia prima industrial es la baja concentración de cada uno de los compuestos específicos en la mezcla, siendo el ácido acético el más importante con porcentaje inferior al 5%.

El uso de hornos rotatorios para la transformación termoquímica de biomasa implica una serie de ventajas técnicas y económicas en comparación con los reactores de lecho fijo convencionales en términos de mayor capacidad de producción, control de procesamiento mejorado y homogeneidad del producto. Además, este tipo de reactores permiten un control más preciso de la interacción entre la fracción sólida y los productos volátiles derivados de la transformación térmica de los sólidos, reduciendo así las reacciones químicas secundarias que pueden afectar a los rendimientos y a las propiedades de las fracciones resultantes.

El objetivo de este trabajo experimental es investigar la transformación termoquímica mediante pirólisis lenta o carbonización en un reactor de cuarzo rotatorio, de dos biomásas residuales, una de carácter lignocelulósico (huesos de aceituna provenientes de la producción industrial de aceite de oliva) y una de carácter amiláceo (huesos de aguacate provenientes de la producción industrial de guacamole y otros productos a base de aguacate), para evaluar el efecto de la naturaleza del material biomásico sobre el proceso de pirólisis.

Se determinaron los rendimientos de los productos sólidos y líquidos resultantes de forma gravimétrica para cada condición experimental, realizando dos tipos diferentes de ensayos de pirólisis, continuos y fraccionados, y se caracterizaron por sus propiedades químicas, físicas y térmicas para evaluar su potencial energético como combustible y los posibles usos no energéticos de los productos derivados de los procesos de pirólisis.

PALABRAS CLAVE: biomasa, pirólisis, reactor rotatorio, hueso de aceituna, hueso de aguacate

Summary

The progressive growth of global energy demand and the current energy, social and environmental model on which we depend, based on the combustion of fossil resources with high polluting emissions, makes it necessary to change to a new energy model based on more sustainable production and consumption and on the development and use of renewable energy sources.

Biomass plays a very important role in this respect. However, due to the properties of biomass, in order to obtain a higher quality fuel, it is necessary to use new biomass transformation technologies with low environmental impact, which is why research into these new technologies is a field of interest with great potential for development in the field of renewable energies, which has motivated this experimental work.

Lignocellulosic biomass is the most abundant biological material on Earth, and therefore the cheapest to produce. Lignocellulose is a structural polymer constituent of the cell wall of higher plants. Waste materials derived from industrial, agricultural and forestry activities, such as olive pits and avocado pits, have high lignocellulose contents and can be used as a source of renewable energy.

The organic fraction of lignocellulosic biomass consists mainly of three polymers: cellulose, hemicellulose and lignin. This biomass also contains different proportions of other fundamental fractions: water, organic extracts and ash (inorganic fraction). The proportion and composition of each of these fractions is variable: 35-50% cellulose, 20-40% hemicellulose; 20-35% lignin.

Different types of thermochemical processes can be used to transform lignocellulosic biomass into higher value fuels. Pyrolysis is the thermal decomposition of materials in the absence of oxygen and results in the transformation of the original material into three different fractions: solid, liquid and gaseous.

The process can be carried out under different reaction conditions in terms of temperature, heating rate and residence time, which determine the yields of the products and the composition of the resulting fractions.

Conventional slow pyrolysis or carbonisation occurs in a process where the residence time of the feedstock is high (up to several hours) and the heating rate is low. The objective of this process is to optimise the production of the solid fraction, a biofuel with improved properties compared to the original fuel. The condensable fraction, called pyrolysis oil or bio-oil, consists of an emulsion of water with a variety of organic molecules, including acids, alcohols, aldehydes, ketones and sugar-derived compounds. This bio-oil shows substantial potential as a liquid biofuel and can be used in boilers and furnaces. However, it cannot replace conventional fuels due to its high content of oxygenated compounds, which results in high viscosity and corrosiveness, low calorific value and instability. In this respect, solving this problem is a field of research of great interest.

In addition to the potential use as a fuel, bio-oil contains a wide variety of compounds used in the chemical industry. Therefore, the production of these products is an additional consideration of biomass pyrolysis. However, one of the main drawbacks of using bio-oil as an industrial feedstock is the low concentration of each of the specific compounds in the mixture, with acetic acid being the most important at less than 5%.

The use of rotary kilns for the thermochemical transformation of biomass implies a number of technical and economic advantages compared to conventional fixed bed reactors in terms of higher production capacity, improved processing control and product homogeneity. In addition, this type of reactor allows a more precise control of the interaction between the solid fraction and the volatile products derived from the thermal transformation of the solids, thus reducing the chemical side reactions that can affect the yields and properties of the resulting fractions.

The aim of this experimental work is to investigate the thermochemical transformation by slow pyrolysis or carbonisation in a rotary quartz reactor of two waste biomasses, one lignocellulosic (olive pits from the industrial production of olive oil) and one starchy (avocado pits from the industrial production of guacamole and other avocado-based products), in order to evaluate the effect of the nature of the biomass material on the pyrolysis process.

The yields of the resulting solid and liquid products were determined gravimetrically for each experimental condition, performing two different types of pyrolysis tests, continuous and fractionated, and characterised for their chemical, physical and thermal properties to evaluate their energy potential as fuel and the possible non-energy uses of the products derived from the pyrolysis processes.

KEY WORDS: biomass, pyrolysis, rotary reactor, olive pits, avocado pits

CÓDIGOS UNESCO:

2301	Química Analítica
2301.02	Análisis bioquímico
2301.03	Análisis cromatográfico
2301.07	Gravimetría
2301.08	Espectroscopía de infrarrojos
2301.18	Métodos termoanalíticos
2302	Bioquímica
2302.01	Alcaloides
2302.02	Aminoácidos
2302.10	Aceites esenciales
2302.11	Ácidos grasos
2302.14	Glúcidos
2302.21	Biología molecular
2302.92	Bioquímica vegetal
2302.28	Almidón
2302.31	Oligoelementos
2304	Química macromolecular
2304.02	Celulosa
2304.03	Polímeros compuestos
2304.16	Análisis de polímeros
2304.19	Polisacáridos
2417	Biología Vegetal
3103	Agronomía
3103.01	Producción de cultivos
3303	Ingeniería y tecnología química
3303.03	Procesos químicos
3303.06	Tecnología de la combustión
3308	Ingeniería y tecnología del medio ambiente
3308.01	Control de la contaminación atmosférica
3308.02	Residuos industriales
3308.04	Ingeniería de la contaminación
3321	Tecnología del carbón y del petróleo
3321.01	Productos químicos derivados del carbón
3321.07	Gas natural
3321.90	Caracterización de carbones
3322	Tecnología energética
3322.02	Generación de energía
3322.05	Fuentes no convencionales de energía
3328	Procesos tecnológicos
3328.01	Absorción
3328.02	Agitación
3328.03	Centrifugación
3328.07	Destilación y condensación
3328.08	Desecación
3328.09	Evaporación

3328.10	Filtración
3328.13	Fluidización de sólidos
3328.15	Manejo de sólidos
3328.16	Transferencia de calor
3328.18	Transferencia de masa
3328.22	Tamizado
3328.24	Trituración
3328.25	Extracción sólido-líquido
3328.26	Refrigeración
3328.27	Transferencia vapor-líquido

Índice

1.	INTERÉS Y OBJETO DEL TEMA.....	1-1
2.	OBJETIVO DEL TRABAJO	2-2
3.	INTRODUCCIÓN	3-4
3.1.	Contexto histórico, económico y social.....	3-4
3.1.1.	Cambio climático	3-4
3.1.2.	Medio ambiente	3-7
3.1.3.	Energías renovables.....	3-8
3.2.	Situación energética a nivel mundial, europeo y en España.....	3-14
3.2.1.	Consumo energético a nivel mundial.....	3-14
3.2.2.	Consumo energético en la Unión Europea.....	3-20
3.2.3.	Consumo energético en España	3-24
3.3.	Importancia de la biomasa como fuente de energía	3-28
3.3.1.	Concepto y definición de biomasa energética	3-28
3.3.2.	Composición elemental de la biomasa.....	3-28
3.3.3.	Principales compuestos orgánicos que forman la biomasa	3-29
3.3.4.	Caracterización de la biomasa.....	3-32
3.3.5.	Tipos de biomosas	3-34
3.3.6.	Fuentes de biomasa para fines energéticos.....	3-34
4.	TECNOLOGÍAS PARA EL USO Y TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA ENERGÉTICA.....	4-36
4.1.	Transformación de la biomasa energética	4-36
4.2.	Procesos de conversión de la biomasa.....	4-37
4.2.1.	Procesos termoquímicos	4-37
4.2.2.	Procesos por vía húmeda	4-37
4.2.3.	Análisis de las tecnologías de transformación de biomasa	4-38
4.3.	Combustión de biomasa.....	4-38
4.4.	Gasificación de biomasa	4-39
4.5.	Pirólisis de biomasa	4-42
5.	PIRÓLISIS DE BIOMASA.....	5-44
5.1.	Bases bioquímicas de la pirólisis de biomasa.....	5-44
5.2.	Pirólisis de los componentes poliméricos de la biomasa	5-45
5.2.1.	Descomposición térmica de los polisacáridos estructurales.....	5-45
5.2.2.	Descomposición térmica de la lignina.....	5-45

5.2.3.	Reacciones de carbonización	5-46
5.3.	Etapas del proceso de pirólisis de biomasa.....	5-46
5.4.	La pirólisis como etapa de un proceso termoquímico	5-48
5.5.	La pirólisis como vía de valorización energética	5-49
5.6.	Pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica	5-50
5.6.1.	Bioaceite de pirólisis.....	5-51
5.6.2.	Aplicaciones de los aceites de pirólisis.....	5-53
5.7.	Pirólisis lenta o carbonización de biomasa lignocelulósica	5-55
5.7.1.	El carbón vegetal	5-57
5.7.2.	Aplicaciones del carbón vegetal	5-57
5.7.3.	Torrefacción	5-57
6.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	6-59
6.1.	Materias primas empleadas	6-59
6.1.1.	Hueso de aceituna	6-59
6.1.2.	Hueso de aguacate	6-60
6.2.	Descripción de los elementos del sistema de pirólisis	6-61
6.3.	Diseño experimental	6-78
6.3.1.	Preparación del experimento:.....	6-78
6.3.2.	Preparación de la materia prima a pirolizar:.....	6-78
6.3.3.	Determinación del peso de los elementos:.....	6-78
6.3.4.	Montaje de los elementos:.....	6-78
6.3.5.	Comprobaciones:.....	6-79
6.3.6.	Inicio del experimento:.....	6-79
6.3.7.	Proceso de pirólisis:.....	6-79
6.3.8.	Finalización del experimento:	6-79
6.3.9.	Separación de Fases del Líquido obtenido (Fracción Orgánica / Fracción Acuosa): ..	6-80
6.3.10.	Almacenamiento de los productos obtenidos en la fase líquida (FA y FO):.....	6-80
6.4.	Ensayos de pirólisis continua y de pirólisis fraccionada.....	6-80
6.4.1.	Ensayos de pirólisis continua.....	6-82
6.4.2.	Ensayos de pirólisis fraccionada	6-83
6.5.	Nomenclatura empleada en los ensayos	6-84
6.6.	Determinación de los rendimientos obtenidos.....	6-84
6.7.	Métodos empleados de caracterización de biomosas	6-85

7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	7-87
7.1.	Resultados de los Ensayos de Pirólisis Continua (QC).....	7-87
7.1.1.	Pirólisis Continua de Hueso de Aceituna (QC-HAC)	7-87
7.1.2.	Pirólisis Continua de Hueso de Aguacate (QC-HAG)	7-93
7.2.	Resultados de los Ensayos de Pirólisis Fraccionada (QF)	7-99
7.2.1.	Pirólisis Fraccionada de Hueso de Aceituna (QF-HAC).....	7-99
7.2.2.	Pirólisis Fraccionada de Hueso de Aguacate (QF-HAG).....	7-103
7.3.	Rendimientos y caracterización de productos	7-107
7.3.1.	Rendimientos de los productos resultantes.....	7-107
7.3.2.	Caracterización de biomásas empleadas	7-113
7.3.3.	Caracterización de productos de pirólisis	7-114
7.3.4.	Análisis TGA-DTG de hueso de aceituna y hueso de aguacate	7-120
7.3.5.	Análisis FTIR-ATR de fracciones sólidas.....	7-122
7.3.6.	Relación de compuestos mayoritarios en las muestras obtenidas	7-124
8.	CONCLUSIONES	8-127
9.	BIBLIOGRAFÍA	9-131
10.	PLANIFICACIÓN TEMPORAL Y ANÁLISIS ECONÓMICO	10-135
10.1.	Planificación temporal.....	10-135
10.2.	Análisis económico	10-138
11.	ÍNDICE DE FIGURAS	11-139
12.	ÍNDICE DE TABLAS	12-142
13.	ABREVIATURAS, UNIDADES Y ACRÓNIMOS	13-144

1. INTERÉS Y OBJETO DEL TEMA

El objeto del presente estudio es la evaluación del potencial de dos fuentes diferentes de biomasa de acuerdo con sus distintos orígenes (huesos de aceituna y huesos de aguacate) y sus posibilidades de introducción en el mercado energético en función de los costes estimados para su producción y disposición en el mercado.

El objetivo de este trabajo experimental es investigar la pirólisis lenta de ambas fuentes de biomasa en un horno rotatorio como medio para aumentar las propiedades del combustible y el uso potencial de este combustible sólido renovable, evaluando el rendimiento energético obtenido en ambas materias primas y comparando sus resultados y procediéndose a la caracterización química y energética de sus productos sólidos, gaseosos y condensables.

El presente documento recopila las metodologías, esquemas, textos y datos elaborados para la evaluación del potencial biomásico de dos fuentes distintas de biomasa (hueso de aceituna y hueso de aguacate) por el Departamento de Ingeniería Química Industrial y del Medio Ambiente de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII) y por el Grupo de Agroenergética (GA-UPM) de la Universidad Politécnica de Madrid.

Este estudio es un trabajo experimental sobre la transformación termoquímica de dos muestras de biomasa, una de naturaleza principalmente lignocelulósica (hueso de aceituna) y otra de naturaleza principalmente amilácea (hueso de aguacate). Los aceites de pirólisis fraccionados térmicamente se caracterizan para determinar sus propiedades químicas y energéticas. Se analiza el potencial de estos aceites fraccionados como materia prima energética y su aplicación potencial en la industria química.

2. OBJETIVO DEL TRABAJO

El objetivo principal de este trabajo experimental es investigar la pirólisis lenta de dos fuentes diferentes de biomasa con distinta composición química (hueso de aceitunas y hueso de aguacate) en un reactor rotatorio como medio para aumentar las propiedades de los combustibles y el uso potencial de estos combustibles sólidos renovables.

Los ensayos de pirólisis de la biomasa lignocelulósica (hueso de aceituna) y de la biomasa amilácea (hueso de aguacate) se llevaron a cabo en un horno rotatorio configurado para girar a 3 rpm y purgado con 200 ml/min de nitrógeno precalentado ($N_2 = 0,2$ l/min). El reactor rotatorio constaba de un cilindro de cuarzo de 47 cm de largo y 15 cm de diámetro interno que se calentaba mediante un horno eléctrico regulado por un controlador PID.

Cada experimento implicó cargar el reactor con 150 g de semillas de hueso de aceituna y de hueso de aguacate molidas y calentarlo a una velocidad de 10 °C/min hasta una temperatura final de 900 °C, manteniéndose el reactor a esta temperatura final durante 15 min, y enfriándose posteriormente de forma natural hasta la temperatura ambiente. El gas de purga (nitrógeno) facilitó la eliminación de la fracción volátil del recipiente de reacción hacia un tren de condensación que constaba de tres matraces de vidrio vacíos conectados consecutivamente y sumergidos en un baño de refrigeración a una temperatura de 0 °C.

En cada experimento se cargó en el reactor con 150 g de biomasa y se calentó a una velocidad de 10 °C/min hasta una temperatura final de 900 °C. El reactor se mantuvo a la temperatura máxima durante 15 minutos y se dejó enfriar posteriormente.

Se llevaron a cabo dos tipos de ensayos de pirólisis diferentes:

- Ensayos Continuos (QC)
- Ensayos Fraccionados (QF)

Los ensayos completos o continuos (QC) implicaron la condensación de la fracción volátil completa, tal como se estaba produciendo, en un único tren de condensación para el rango completo de temperatura (20-900 °C).

Los ensayos discontinuos o fraccionados (QF), los productos condensables se separaron en tres rangos distintos de temperatura y se recogieron de manera secuencial en un tren de condensación diferente: T1: 20-300 °C, T2: 300-550 °C y T3: 550-900 °C.

Al final de cada experimento, los rendimientos de sólidos y líquidos se determinaron gravimétricamente y los rendimientos de gases se calcularon por diferencia. Se caracterizaron las fracciones sólida y condensable tal como se obtuvieron.

Se realizaron ensayos para las dos biomásas consideradas (hueso de aceituna y hueso de aguacate). Se realizaron de 3 repeticiones para los ensayos de pirólisis continua y 2 repeticiones para los ensayos de pirólisis fraccionada, para cada una de las dos biomásas a analizar.

Este trabajo experimental tiene como objetivo el estudio de la transformación termoquímica de dos muestras de diferente biomasa, una de naturaleza principalmente lignocelulósica (hueso de aceituna) y otra de naturaleza amilácea (hueso de aguacate), de tal manera que los aceites de pirólisis obtenidos térmicamente son caracterizados con la finalidad de determinar sus

propiedades químicas y energéticas y proceder al análisis de su potencial como materia prima energética y su aplicación potencial en la industria química.

3. INTRODUCCIÓN

3.1. Contexto histórico, económico y social

3.1.1. Cambio climático

La situación actual de nuestra sociedad y de la conservación del medio ambiente dista mucho de poder ser definidas como modélicas. Desde la revolución industrial nuestra sociedad ha dependido energéticamente de la combustión del petróleo y del carbón. Sin embargo, las emisiones derivadas de su combustión están generando un cambio climático cuyas consecuencias pueden ser dramáticas si no las ponemos freno en un tiempo relativamente corto. El cambio climático es el mayor reto al que se enfrenta nuestra sociedad, por lo que es necesario finalizar con la dependencia de estos combustibles fósiles. El cambio climático es un problema real y global.

Es imprescindible cambiar la forma en la cual conseguimos la energía, y debe realizarse en un corto plazo. Es fundamental continuar con el avance y el desarrollo de nuevas tecnologías en energías renovables que hagan posible este cambio.

Se requiere una concertación política internacional para hacer frente a este grave problema. Existen dos medidas que son imprescindibles a nivel global sin las cuales el avance de las tecnologías limpias resulta imposible:

- El establecimiento de límites concretos a las emisiones CO₂ y otros gases de efecto invernadero.
- La internalización de los costes ambientales asociados a la quema de combustibles fósiles en el precio del combustible.

El cambio climático está refrendado por los datos científicos existentes. Es fundamental que la lucha contra el cambio climático y la conservación del medio ambiente esté dentro de nuestras políticas. El Protocolo de Kioto (<https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpspan.pdf>, 1998) fue un primer paso necesario en el terreno de las políticas globales en la cuestión del cambio climático. En este contexto la Unión Europea juega un papel de liderazgo clave en el proceso global necesario para una reducción drástica de las emisiones de CO₂.

Nuestra sociedad actual consume más energía de la necesaria para sostener la actividad, basándose en un comportamiento de derroche de recursos. Un alto consumo de energía no debe asociarse con un mayor desarrollo, por lo que es imprescindible cambiar este modelo.

La alternativa de transformación del modelo energético basado en combustibles fósiles a un modelo energético basado en fuentes de energías limpias o renovables, resulta gradualmente competitiva desde el punto de vista económico, ya que las fuentes de energía fósiles son limitadas y hay una creciente demanda, de tal manera que la evolución de los precios de los combustibles fósiles subirá de forma constante. Por el contrario, la tendencia de las fuentes de energía renovables es a ir reduciendo su coste y aumentar su eficiencia. Se concluye por tanto que desde el punto de vista económico la tendencia es muy favorable a las energías renovables.

Uno de los sectores en el que las emisiones contaminantes están aumentando y suponen un grave problema es en el transporte. La tendencia actual es impulsar la mayor eficiencia en este sector y la penetración decisiva de vehículos eléctricos o impulsados mediante combustibles no fósiles.

Es muy importante acompañar las medidas adoptadas para realizar esta transformación de indicadores claros que nos permitan medir el éxito logrado progresivamente.

Los nuevos conocimientos y avances técnicos y científicos deben materializarse para que el cambio de modelo energético, económico y político sea posible, y podamos crear una sociedad en la cual la conservación y protección del medio ambiente sean los ejes articuladores.

No podemos ignorar problemas reales como el cambio climático, la pérdida de biodiversidad, la sobreexplotación de los recursos pesqueros, el uso ineficiente de los recursos hídricos y energéticos y la destrucción de los hábitats naturales. Es necesario, por lo tanto, implantar nuevas políticas, programas y medidas ambientales que respondan ante las urgentes necesidades que requiere el planeta y que supongan un freno a la contaminación y destrucción ambiental. El cambio no es fácil, y puede resultar complejo, pero es posible y estamos a tiempo.

El reconocimiento de la alteración del clima debido a la acción directa del hombre o por el contrario la tesis de que el calentamiento global es un fenómeno natural y cíclico, suscita grandes polémicas con opiniones a favor de cada una de las posturas.

El informe sobre cambio climático y sus consecuencias redactado por la comunidad científica internacional, con la participación de 831 expertos de 85 países y denominado AR5 publicado por el IPCC (https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/SYR_AR5_FINAL_full_es.pdf, 2014), organismo creado por las Naciones Unidas, establece que la actividad humana es la causa dominante del calentamiento observado desde mediados del siglo XX. El informe certifica que las emisiones de los tres principales gases que calientan el planeta (CO₂, metano y óxido nitroso) no han dejado de aumentar desde que se realizan los estudios, y su presencia en la atmósfera y los océanos se ha incrementado notablemente desde mediados del siglo pasado, siendo la quema de combustibles fósiles la consecuencia de la producción del 80% de estos gases.

Los objetivos que deben de alcanzarse en relación con la reducción de los gases de efecto invernadero (GEI) son muy claros y quedan reflejados en el informe AR5 del IPPC, los países deben limitar las emisiones de GEI entre una franja que va desde un 40% a un 70% para el año 2050, y eliminarlas definitivamente para el año 2100, reafirmando para ello que el cambio de la economía actual a una sociedad con bajas emisiones de carbono es técnicamente viable y posible. Es por tanto necesario empezar a trabajar con carácter inmediato para establecer las políticas y mecanismos necesarios que cumplan con los objetivos.

El límite más consensuado y establecido por la comunidad científica para evitar graves daños por las emisiones generadas por la actividad humana, recoge la cifra de 2°C como aumento máximo de las temperaturas en relación a la temperatura media de la era preindustrial.

Se puede considerar que el cambio climático es el gran reto ambiental, social y económico de nuestra sociedad y nuestra época.

En el Marco de la Cumbre de la Tierra celebrada en Río de Janeiro (Brasil) en el año 1992 (<https://www.un.org/es/conferences/environment/rio1992>, 1992), Naciones Unidas creó el Convenio Internacional para la lucha contra el Cambio Climático firmado en la actualidad por 196 países. El Convenio celebra regularmente la reunión de las partes firmantes del Convenio (COPs) para actualizar los mecanismos de actuación, elaborar las estrategias oportunas para poner en práctico lo establecido por el Convenio y acordar reducciones de emisiones de gases contaminantes.

En el año 1997, la reunión de las partes del Convenio se celebró en la ciudad de Kioto (Japón), que dio nombre a una de las herramientas más importantes firmadas para la lucha contra el cambio climático, el Protocolo de Kioto. Ha sido considerado como un acuerdo internacional histórico, al crear la obligación vinculante de alcanzar una reducción mundial de emisiones de un 5,2% entre los años 2008 y 2012, tomando como referente las emisiones producidas en el año 1990. El acuerdo necesitaba el apoyo legal de al menos 55 países y cuyas emisiones sumaran al menos en su conjunto el 55% de las emisiones generadas en 1990. El Protocolo de Kioto no fue ratificado por algunos de los países más contaminantes.

La Unión Europea (UE) es uno de los pilares fundamentales del Convenio liderando la lucha mundial contra el cambio climático. En los acuerdos alcanzados y ratificados en el Protocolo de Kioto, la UE se compromete en su conjunto a lograr una reducción de sus emisiones totales de GEI en un 8% con respecto a los niveles de 1990. No obstante, las obligaciones impuestas a cada país podían variar en función de la especificidad de cada estado, pudiendo los países más avanzados reducir un porcentaje superior para que otros países pudieran aumentar sus emisiones.

En el caso particular de España, se estableció que pudiera emitir un 15% más de emisiones en relación con los niveles del año 1990. Sin embargo, el objetivo no se cumplió y se produjo un aumento de emisiones en el período 2008-2021 superiores al 22%, siendo uno de los países europeos industrializados más contaminantes del continente. El incumplimiento de los objetivos establecidos en el Protocolo de Kioto ha sido muy gravoso para España, ya que ha sido necesaria la compra de derechos de emisión de CO₂. Solamente durante el período 2008-2012 España gastó más de 800 millones de euros en comprar derechos de CO₂ para poder cumplir con los objetivos establecidos por el Convenio.

En el año 2015 tuvo lugar en París la 21ª sesión de la Conferencia de las Partes (COP21) (https://unfccc.int/files/meetings/paris_nov_2015/application/pdf/paris_agreement_spanish_.pdf, 2015), o Acuerdo de París 2015, de la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC), órgano de la ONU responsable del clima, así como la 11ª sesión de la Conferencia de las Partes en calidad de reunión de las Partes del Protocolo de Kioto (COP-MOP11). La COP21 terminó con la adopción del Acuerdo de París que establece el marco global de lucha contra el cambio climático a partir de 2020. Fue un acuerdo histórico de lucha contra el cambio climático, que promueve una transición hacia una economía baja en emisiones y resiliente al cambio climático. El acuerdo alcanzado para frenar las emisiones estableció como objetivo fundamental evitar que el incremento de la temperatura global media del planeta supere los 2°C respecto a los niveles preindustriales, y busca promover esfuerzos adicionales que hagan posible que el calentamiento global no supere los 1,5°C. Compromete a todos los países a que cada cinco años comuniquen y mantengan sus objetivos de reducción de

emisiones, así como la puesta en marcha de políticas y medidas nacionales para alcanzar dichos objetivos.

Las emisiones generadas por China y su falta histórica de compromiso a cumplir los objetivos del Protocolo de Kioto han constituido un grave problema ambiental y social. Una economía como la china donde la energía procedente de la quema de carbón representa más de un 67% y la combustión de derivados del petróleo cerca del 17%, no es ambientalmente sostenible ni económicamente viable, por lo que es necesario tomar medidas que cambien el sistema energético y productivo actual. Por este motivo se alcanzó un acuerdo entre China y Estados Unidos en el que ambos países se comprometieron a cumplir unos objetivos de reducción de emisiones y lograr un aumento de la producción energética renovable, comprometiéndose Estados Unidos a recortar sus emisiones GEI entre un 26% y un 28% con respecto a los niveles de 2005 para el año 2025, y China a aumentar hasta el 20% la producción energética basada en energías renovables (entre 800 y 1.000 gigavatios).

3.1.2. Medio ambiente

Para comprender el grave problema ambiental que supone el cambio climático y poder mitigar sus efectos, resulta imprescindible conocer qué emisiones se corresponden con cada producto que consumimos y las actividades diarias que realizamos. *La huella de carbono* es una herramienta clave para medir la cantidad de gases de efecto invernadero que cualquier acción o actividad emite y libera a la atmósfera. La huella de carbono se mide en kilogramos de CO₂, y establece la mayor o menor sostenibilidad del producto o actividad en relación a la emisión de gases contaminantes.

China es el país con mayor porcentaje de emisiones de todo el planeta con un total de 12.667 millones de toneladas (Mt) de CO₂ en el año 2022, y Estados Unidos es el segundo país con 4.853 Mt, sin embargo, sus emisiones per cápita de CO₂ (14,44 t) son superiores a las de China (8,85 t). La evolución anual de emisiones de CO₂ en China mantiene una tendencia creciente desde 2012, a diferencia de Estados Unidos donde las emisiones han disminuido respecto a 2017 (4.959 Mt).

En Europa las emisiones totales de CO₂ en el año 2022 fueron de 3.940 Mt, disminuyendo un 2,8% respecto a al año anterior, manteniendo una tendencia anual decreciente en los principales países (EEA European Environment Agency, 2024). En el año 2022 Alemania fue el país de la UE con más emisiones de CO₂ con 673,595 Mt y de 8,16 t de CO₂ per cápita, representando un 25% de las emisiones de CO₂ de la UE provenientes de la quema de combustibles fósiles para el uso de energía. Seguido de Reino Unido con 340,610 Mt y 5,00 t per cápita, Francia con 315,299 Mt y 4,76 t per cápita, e Italia con 322,949 Mt y 5,48 t per cápita. Alemania representa una cuarta parte de las emisiones totales de CO₂ de la UE provenientes de la quema de combustibles fósiles para el uso de energía e Italia y Francia alrededor del 12%. En 2022 Alemania redujo sus emisiones respecto al año 2021 un 3,1%, Francia las redujo un 4,5% e Italia un 2,8%.

Otros países de la UE redujeron notablemente sus emisiones de CO₂ en 2022 respecto a 2021, como Países Bajos (-12,8%), Bélgica (-9,7%), Hungría (-8,6%) y Austria (-6,9%). En cambio, otros países aumentaron sus emisiones en 2022, como España (+3,5%), Grecia (+3,3%), Portugal (+9,9%) y Bulgaria (+12%) (Expansión. Energía y Medio Ambiente. Emisiones de CO₂, 2024).

En España las emisiones de CO₂ en 2022 fueron de 254,363 Mt y 5,48 t per cápita. La tendencia fue creciente hasta el año 2007, alcanzando ese año un máximo de 374,318 Mt de emisiones de CO₂. A partir de 2007 se mantuvo una tendencia decreciente hasta el año 2020 (216,977 Mt), con un intervalo creciente entre los años 2014 (257,321 Mt) y 2017 (281,053 Mt), y un nuevo incremento desde 2017 hasta 2022 (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2024b).

3.1.3. Energías renovables

El fomento y desarrollo de las energías renovables en España, tal como se lleva haciendo estos últimos años, resulta fundamental para el cambio del modelo energético en nuestro país, ya que además de tener una dependencia energética muy elevada del exterior, es insostenible económicamente. La tasa de dependencia en el año 2006 era del 81%, 20 puntos por encima de la media europea, y se ha conseguido reducir al 69% en el año 2021, 12 puntos por encima de la media europea (57%).

El aprovechamiento de las fuentes naturales de energía de manera sostenible se ha convertido por su mínimo impacto contaminante, su carácter local y su progresiva disminución de los costes de producción, en la alternativa real para la sustitución a la quema de combustibles fósiles, principal causante de la contaminación atmosférica y del cambio climático. El necesario y obligado cambio del modelo energético de la sociedad actual por un modelo bajo en carbono y sin emisiones solo puede ser realizado mediante el fomento y la implantación de los sistemas energéticos basados en fuentes de energías renovables.

En 2008 se aprobó el *Paquete Europeo de Energía y Cambio Climático 2013-2020* (<https://eur-lex.europa.eu/ES/legal-content/summary/2020-climate-and-energy-package.html>, 2009), compuesto de normativa vinculante, donde se establecieron los objetivos para el año 2020 en materia de energías renovables, eficiencia energética y reducción de emisiones de gases de efecto invernadero. El objetivo principal fue sentar las bases para dar cumplimiento a los compromisos en materia de cambio climático y energía asumidos por el Consejo Europeo en 2007:

1. Reducir las emisiones totales de gases de efecto invernadero en 2020, al menos en un 20%, respecto de los niveles de 1990, y en un 30% si otros países desarrollados se comprometen a reducciones de emisiones equivalentes y los países en desarrollo contribuyen adecuadamente en función de sus posibilidades.
2. Alcanzar el objetivo del 20% de consumo de energías renovables en 2020.
3. Alcanzar el 20% en mejora de la eficiencia energética en 2020.

La UE cumplió los tres objetivos climáticos y energéticos establecidos para el año 2020. En el año 2020 las emisiones de GEI de la UE se redujeron en un 31% con respecto a los niveles de 1990 (aunque solo 21 Estados miembros alcanzaron su objetivo nacional). La UE consiguió alcanzar el 21,3% de fuentes de energías renovables en su consumo de energía en 2020. Este objetivo se logró principalmente debido al mayor uso de energías renovables para electricidad, calefacción y refrigeración. El uso de energías renovables en el transporte está aumentando más lentamente, pero la UE logró el objetivo del 10% de uso de energía renovable en el sector. También se logró el objetivo de reducir un 20% el consumo de energía en el año 2020,

mejorando la eficiencia energética (Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico, 2024).

El Consejo Europeo de octubre de 2014, acordó el *Marco 2030 de Energía y Clima y el Objetivo 55 ("Fit for 55")* (<https://www.consilium.europa.eu/es/policies/green-deal/fit-for-55/>, 2014), que es el marco de actuación de la UE en materia de clima y energía hasta el año 2030, en el que se estableció un objetivo de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero aplicable al conjunto de la economía:

1. Reducir las emisiones de GEI al menos un 40% con respecto a 1990 en 2030. Este objetivo se aumentó posteriormente en el año 2020 acordando alcanzar al menos el 55% respecto a 1990.
2. Elevar la cuota de renovables en el consumo de energía final por encima del 27%, que posteriormente se aumentó al 32%.
3. Mejorar la eficiencia energética en al menos un 27%, objetivo que se aumentó con posterioridad al 32,5%.
4. Tomar medidas urgentes para alcanzar un objetivo mínimo del 10% de las interconexiones de electricidad en 2020 y del 15 % en 2030.

Los compromisos de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero incluidos en el Marco 2030 suponen los objetivos a los que la UE se compromete en el contexto del Acuerdo Internacional de París en el cual los Estados miembro de la UE se han comprometido a lograr la neutralidad climática en el año 2050, cumpliendo los compromisos asumidos en el acuerdo.

El *Pacto Verde Europeo* (https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es, 2019), propuesto por la Comisión Europea en 2019, es la estrategia de la UE basada en un paquete de iniciativas políticas cuyo objetivo es situar a la UE en el camino hacia una transición ecológica, con el objetivo de alcanzar la neutralidad climática en el año 2050. La *Ley Europea del Clima*, aprobada en junio de 2021 (<https://www.consilium.europa.eu/es/press/press-releases/2021/06/28/council-adopts-european-climate-law/>, 2021), establece y define el objetivo de neutralidad climática en la UE en 2050 y proporciona un marco para avanzar en los esfuerzos de adaptación a los impactos del cambio climático, por el cual, todos los Estados miembros deben poner en marcha estrategias y planes de adaptación con el objetivo de descarbonizar la economía de la UE en el año 2050.

Por lo tanto, en el camino de la transición ecológica hacia el objetivo de alcanzar la neutralidad climática en 2050 con la finalidad de desarrollar un nuevo modelo de economía basado en la sostenibilidad que contribuya a frenar el cambio climático, es indudable que junto al incremento continuo de la eficiencia energética y la progresiva descarbonización y la reducción del uso del petróleo, es clave seguir adelante con la investigación, el desarrollo y la implantación de las diversas tecnologías de energías renovables, puesto que son sin ninguna duda el pilar básico para lograr este objetivo. En este contexto, la energía de la biomasa como fuente de energía renovable y el desarrollo de nuevas tecnologías para su aprovechamiento, resulta un punto de gran interés en la actualidad y en investigaciones futuras.

La energía renovable con biomasa tiene un gran potencial y representa una gran oportunidad para el futuro. Entre los objetivos establecidos en el Plan de Energías Renovables (PER) 2005-2010 en España (https://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_PER_2005-

2010_8_de_gosto-2005_Completo.(modificacionpag_63)_Copia_2_301254a0.pdf, 2005), se fijó alcanzar una contribución de la energía de la biomasa en el año 2010 superior al 12% de la energía primaria, y en el Plan de Energías Renovables 2011-2020 (<https://www.idae.es/tecnologias/energias-renovables/plan-de-energias-renovables-2011-2020>, 2011) se fijó una potencia instalada con biomasa de 1.350 MW para el año 2020. Estos objetivos no fueron alcanzados, puesto que la capacidad instalada de biomasa instalada en el año 2014 fue de 738 MW, en 2015 de 747 MW, en 2016 y en 2017 de 749 MW, en 2018 de 760 MW y en 2019 de 857 MW. Sin embargo, la potencia total instalada en el año 2019 entre la biomasa (857 MW) y los residuos renovables (588 MW) alcanzó los 1.445 MW, creciendo un 9% respecto al año 2014 en el que la potencia instalada total entre biomasa (738 MW) y residuos renovables (594 MW) fue de 1.332 MW (APPA renovables_PwC, 2021).

En el año 2022 las energías renovables produjeron el 42,2% de la electricidad en España. El Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC 2030) (<https://www.idae.es/informacion-y-publicaciones/plan-nacional-integrado-de-energia-y-clima-pniec-2021-2030>, 2020) presentado por el Gobierno a la Comisión Europea, en el cual se establecen los objetivos dirigidos a combatir el cambio y a aumentar la independencia energética del país, establece que el 81% de la electricidad producida en España deberá provenir de fuentes de energías renovables. Se fija el objetivo para el año 2030 de tener instalados 62 GW de energía eólica, 76 GW de solar fotovoltaica, 4,8 GW de solar termoeléctrica, 11 GW electrolizadores de hidrógeno verde y 1,4 GW de biomasa (www.miteco.gob., 2023).

La producción mundial de aceituna en el año 1961 fue de 8.205.586 t, alcanzando la cifra de 21.449.868 t en el año 2022. La producción mundial de aguacate en 1961 fue de 716.353 t, alcanzando la cifra de 8.978.275 t en el año 2022 (FAO_Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2024). Aunque se observa una producción mundial de aceituna bastante superior a la de aguacate, la tendencia en la producción de ambas cosechas es de un incremento anual progresivo. No obstante, se puede apreciar un incremento exponencial en las dos últimas décadas de la producción mundial de aguacate.

Alrededor de 3.106 kg de huesos enteros son generados anualmente en España por la industria de las aceitunas de mesa mientras que se estima en 4108 kg la producción de endocarpios triturados en las almazaras. Aunque las cantidades de huesos disponibles, en comparación con otros residuos de origen agrícola o forestal son relativamente pequeñas, la concentración geográfica de las instalaciones donde se obtienen y su elevada riqueza en polisacáridos permiten intuir ventajas en los costes de transporte y transformación frente a aquellos.

Ilustración 1. Producción y cosecha mundial de aceituna y aguacate: 1961-2022.

Fuente: (FAO_ Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2024)

Producción mundial (t)			Cosecha mundial (ha)			Producción mundial (t)			Cosecha mundial (ha)		
Año	Aceituna	Aguacate	Año	Aceituna	Aguacate	Año	Aceituna	Aguacate	Año	Aceituna	Aguacate
1961	8.205.586	716.353	1961	2.608.804	78.690	1992	10.926.590	2.144.056	1992	7.478.676	303.566
1962	5.410.901	747.298	1962	2.679.089	81.377	1993	10.929.163	1.976.818	1993	7.604.639	288.338
1963	9.952.300	787.311	1963	3.446.687	84.289	1994	11.473.084	2.087.879	1994	7.656.930	296.915
1964	5.494.727	788.522	1964	3.476.035	85.792	1995	10.210.862	2.137.057	1995	7.770.439	294.722
1965	7.053.370	857.193	1965	2.943.856	89.261	1996	15.457.161	2.234.936	1996	7.994.527	296.541
1966	7.037.893	884.536	1966	2.578.098	93.189	1997	15.101.144	2.199.248	1997	7.807.932	275.935
1967	7.532.741	945.037	1967	2.917.469	97.540	1998	14.844.709	2.370.548	1998	8.000.927	294.763
1968	7.769.049	960.427	1968	3.265.449	102.385	1999	14.083.780	2.467.699	1999	8.313.419	307.685
1969	6.802.599	1.005.429	1969	2.797.791	107.324	2000	15.654.217	2.699.739	2000	8.351.778	329.288
1970	7.527.383	1.029.650	1970	3.387.293	113.730	2001	15.334.345	2.755.415	2001	8.441.532	316.554
1971	8.343.893	1.086.786	1971	3.921.420	116.189	2002	15.965.256	2.934.929	2002	8.463.525	331.023
1972	8.066.311	1.124.012	1972	3.758.302	124.534	2003	18.463.929	3.111.754	2003	8.825.139	341.636
1973	8.282.052	1.168.951	1973	3.898.126	133.144	2004	18.051.285	3.152.922	2004	9.110.605	352.889
1974	8.034.544	1.180.212	1974	3.974.145	141.484	2005	15.965.113	3.339.822	2005	9.188.091	362.464
1975	9.909.121	1.243.261	1975	4.013.224	148.422	2006	18.713.075	3.558.270	2006	9.252.566	370.189
1976	8.019.757	1.280.299	1976	4.118.241	153.171	2007	16.979.435	3.501.060	2007	9.354.887	387.028
1977	8.803.486	1.347.809	1977	3.975.253	172.553	2008	17.781.851	3.347.345	2008	9.460.578	398.606
1978	9.430.607	1.409.038	1978	3.999.488	181.046	2009	19.022.164	3.810.595	2009	9.659.650	411.794
1979	8.304.959	1.348.699	1979	4.103.321	177.163	2010	20.626.352	3.777.990	2010	9.975.559	430.291
1980	11.217.525	1.577.865	1980	5.129.301	188.389	2011	21.304.445	4.067.150	2011	10.067.577	445.300
1981	8.078.302	1.544.661	1981	5.999.445	201.459	2012	17.877.752	4.310.736	2012	10.288.393	460.169
1982	11.058.712	1.664.338	1982	5.952.702	208.953	2013	22.067.400	4.537.847	2013	10.265.077	494.065
1983	9.283.618	1.676.042	1983	6.005.443	214.326	2014	16.335.792	5.061.273	2014	10.163.976	535.095
1984	9.577.005	1.661.982	1984	5.985.471	217.819	2015	20.873.698	5.473.730	2015	10.113.116	581.642
1985	9.875.913	1.752.860	1985	7.172.665	271.093	2016	20.048.764	5.995.574	2016	10.301.477	665.447
1986	9.217.988	1.961.073	1986	7.197.641	265.006	2017	21.362.306	6.344.056	2017	9.759.113	673.790
1987	11.433.059	1.825.021	1987	7.204.803	259.499	2018	24.554.817	6.842.058	2018	11.384.370	728.908
1988	9.079.745	1.907.246	1988	7.244.759	286.367	2019	21.582.850	7.219.430	2019	10.356.170	752.315
1989	10.513.144	1.676.413	1989	7.295.407	269.795	2020	23.846.447	8.209.609	2020	12.084.569	812.828
1990	9.023.906	1.851.282	1990	7.409.538	285.789	2021	23.499.055	8.570.284	2021	10.328.666	840.250
1991	12.811.899	2.057.227	1991	7.432.408	297.494	2022	21.449.868	8.978.275	2022	10.948.521	884.035

Debido al incremento anual progresivo de la producción mundial de aguacate resulta de interés el estudio y análisis del potencial energético y químico de la pirólisis de la semilla de aguacate como subproducto de la industria agroalimentaria del aguacate relativa a la transformación industrial de este fruto para la producción de guacamole y aceite de aguacate, ya que genera grandes cantidades de subproductos, principalmente cáscaras y semillas.

El aguacate, con una producción mundial en el año 2022 que alcanzó casi los 9 millones de toneladas, se ha convertido en un importante producto agroindustrial. La mayor parte de la producción y la industria de transformación se encuentran en América del Norte y Central, aunque el consumo está creciendo rápidamente principalmente en países desarrollados como Estados Unidos y la Unión Europea. El principal uso del fruto del aguacate es el consumo humano, aunque se han reportado otras aplicaciones relacionadas con la producción de cosméticos, suplementos nutricionales y alimento para ganado.

Sólo la pulpa del aguacate se utiliza para aplicaciones comerciales, mientras que otros elementos de la fruta como la semilla y la cáscara, no tienen ningún uso práctico y se eliminan en vertederos. Las semillas de aguacate, que representan hasta el 26% en peso de la masa del fruto, se producen en grandes cantidades en plantas centralizadas de transformación de aguacate. A pesar de su alto contenido de almidón, las semillas no se pueden utilizar para alimentar al ganado debido a la alta concentración de polifenoles, que imparten un sabor amargo y pueden ser tóxicos en niveles elevados.

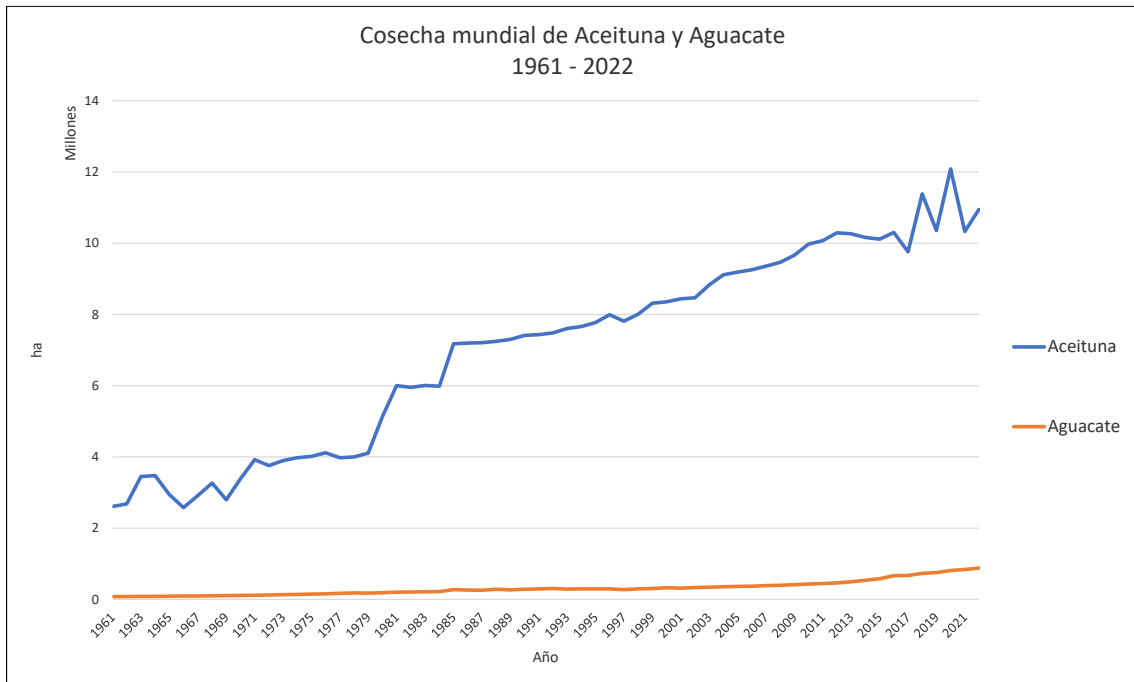


Ilustración 2. Cosecha mundial de Aceituna y Aguacate: 1961-2022
Elaborado a partir de datos de (FAO_Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2024)

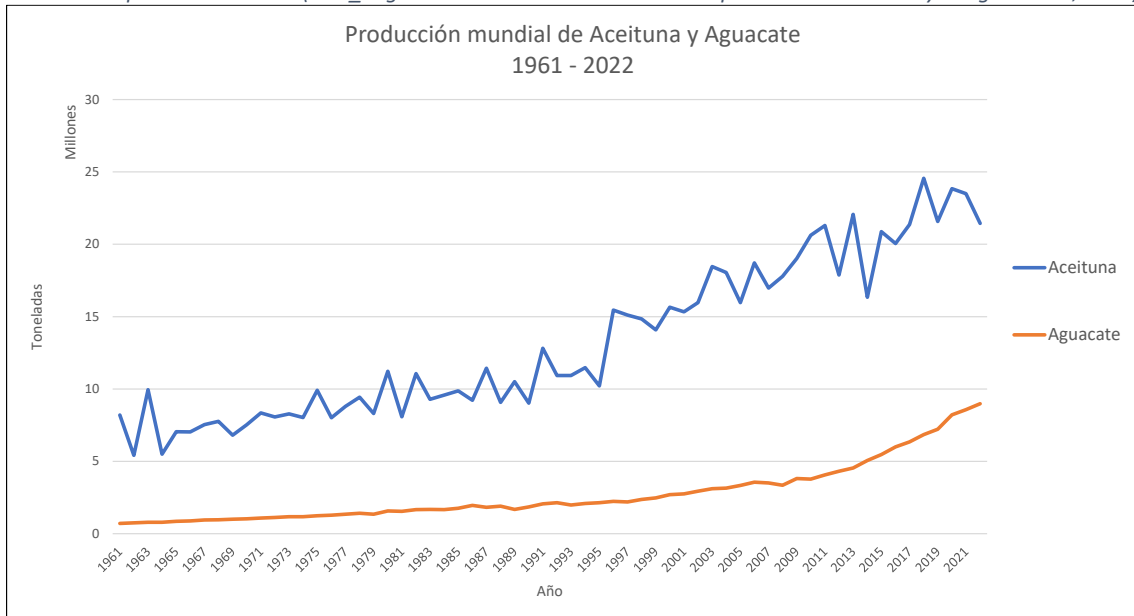


Ilustración 3. Producción mundial de Aceituna y Aguacate: 1961-2022
Elaborado a partir de datos de (FAO_Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, 2024)

Estas dos fuentes de biomasa presentan composiciones poliméricas distintas, de tal manera que resulta de interés analizar el efecto que presenta esta diferencia en la composición y características de la materia prima respecto de los productos obtenidos.

Este trabajo tiene como objetivo el estudio de las características de la biomasa lignocelulósica (huesos de aceituna) y de las características de la biomasa amilácea (huesos de aguacate), realizando un análisis comparativo entre las características de ambas biomásas y analizando su uso potencial como biocombustible y en la industria química, utilizando la tecnología de pirólisis.

Se proporciona información sobre las propiedades químicas, físicas y térmicas de ambas materias primas y se incluyen resultados preliminares que describen su transformación termoquímica mediante pirólisis utilizando un horno rotatorio.

3.2. Situación energética a nivel mundial, europeo y en España

3.2.1. Consumo energético a nivel mundial

Según los datos estadísticos de 2022 de la Agencia Internacional de Energía (IEA Statistics Renewables Information 2024), del total de la energía que se consume en el mundo, estimada en 14.951 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep), la biomasa supuso el 10,7% que representa el 66,9% del consumo mundial de energías renovables (IEA Statistics Renewables Information, 2024), lo que representa el 10,7% del consumo de energía primaria global.

Tabla 1. Evolución del consumo energético global (Mtep) 1990-2022
Elaborado a partir de datos de (IEA Statistics Renewables Information, 2024)

Evolución del consumo energético global (Mtep)	1990	2000	2010	2020	2021	2022
Europa	1.779	1.853	1.932	1.704	1.784	1.713
CIS	1.380	899	1.017	1.046	1.128	1.092
Norte América	2.122	2.524	2.479	2.330	2.434	2.483
América Latina	462	605	785	775	817	840
Asia	2.082	2.854	4.773	6.044	6.340	6.580
Pacífico	104	129	149	157	154	156
África	380	489	677	816	845	869
Medio Oriente	223	381	648	798	823	852
Total Mundial	8.734	10.008	12.816	13.966	14.647	14.951
Incremento del consumo mundial (Mtep)		1.274	2.808	1.150	681	304
Incremento del consumo mundial (%)		15%	28%	9%	5%	2%

Tabla 2. Distribución del consumo de energía primaria a nivel mundial. 2011 vs 2022
Elaborado a partir de datos de (IEA Statistics Renewables Information, 2024)

Distribución (%) del consumo de energía primaria a nivel mundial. 2011 vs 2022	2011	2022
Petróleo	31,5	29,3
Carbón	21,3	26,5
Gas Natural	28,8	23,4
Nuclear	5,1	4,9
Renovables	13	16,0

Distribución (%) del consumo de energía primaria a nivel mundial. 2011 vs 2022	2011	2022
Petróleo	31,5	29,3
Carbón	21,3	26,5
Gas Natural	28,8	23,4
Nuclear	5,1	4,9
Biomasa	9,7	10,7
Hidráulica	2,3	2,5
Eólica	0,3	1,1
Solar y geotermia	0,7	1,7

% sobre el total de Renovables. 2011 vs 2022	2011	2022
Biomasa	74,9	66,9
Hidráulica	17,6	15,6
Eólica	2,2	6,9
Solar y geotermia	5,3	10,6

Analizando los datos correspondientes a la evolución del consumo energético global en los últimos años desde 1990 hasta 2022, se observa una tendencia con un incremento anual progresivo. En la década de 1990 a 2000 el crecimiento del consumo global de energía primaria fue de 1.274 Mtep que representa un incremento del 15%, partiendo de un consumo de energía de 8.734 Mtep en el año 1990 y llegando a los 10.008 Mtep en el año 2000. En la siguiente década del año 2000 al 2010 el crecimiento del consumo global de energía primaria fue de 2.808 Mtep que corresponde a un incremento del 28%, por lo que el consumo aumentó respecto a la década anterior alcanzando los 12.816 Mtep en el año 2010. En la siguiente década del año 2010 a 2020 el crecimiento del consumo de energía fue de 1.150 Mtep traducido en un incremento del 9% y alcanzando la cifra de 13.966 Mtep en 2020. En esta década se puede observar una disminución del crecimiento del consumo energético respecto a la década anterior.

Haga clic o pulse aquí para escribir texto.

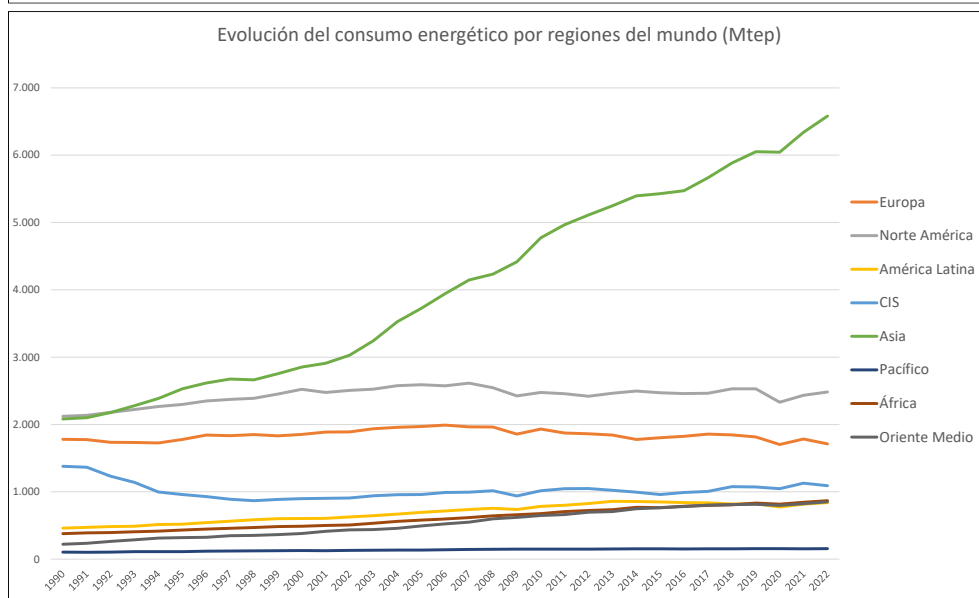
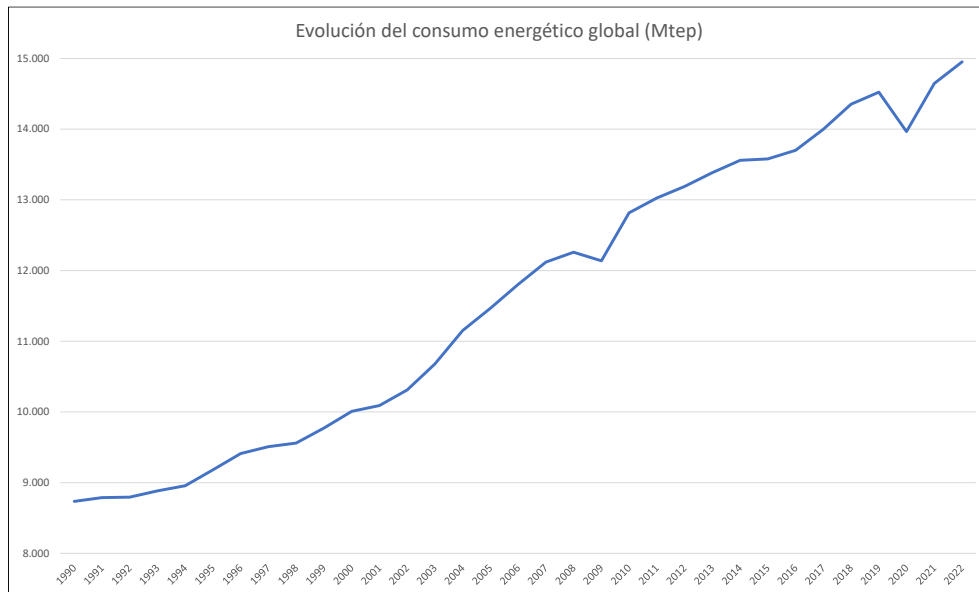


Ilustración 4. Evolución del consumo energético global (Mtep) 1990-2022
Elaborado a partir de datos de (Enerdata, 20024)

Analizando el consumo energético mundial por regiones se observa que las únicas regiones que mantienen una tendencia decreciente en el consumo energético son Europa y Norte América,

desde el año 2007. El resto de las regiones siguen una tendencia creciente. Es alarmante el caso de Asia a que el la curva de crecimiento que mantiene desde hace años es muy pronunciada.

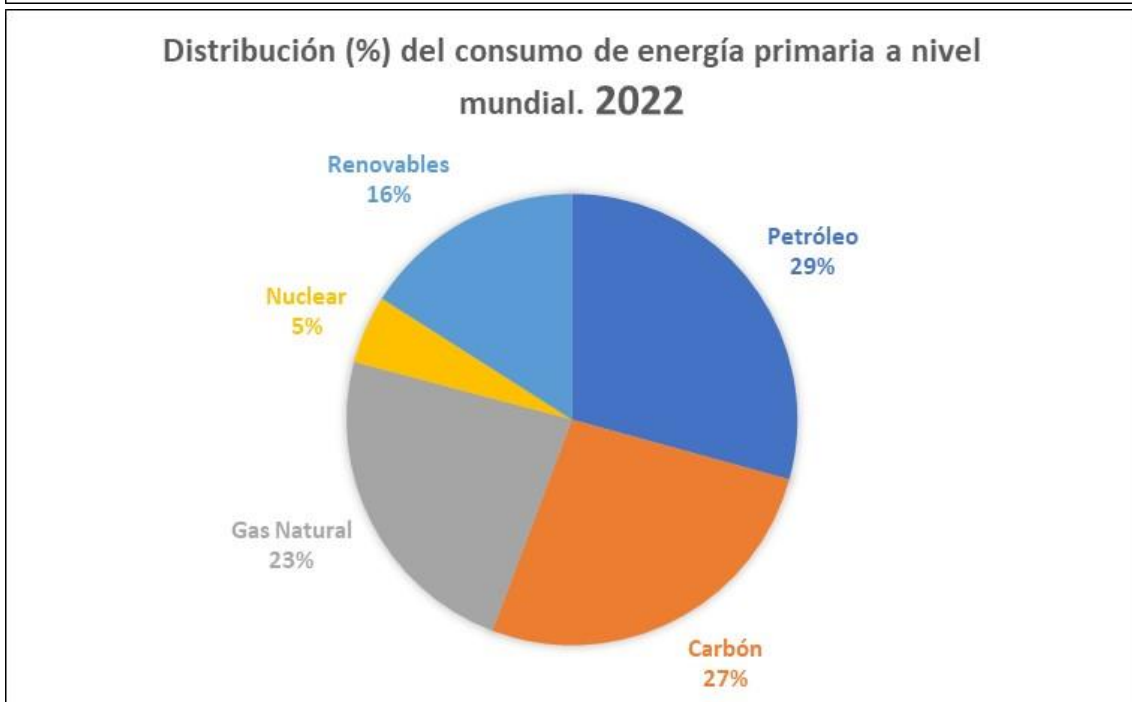
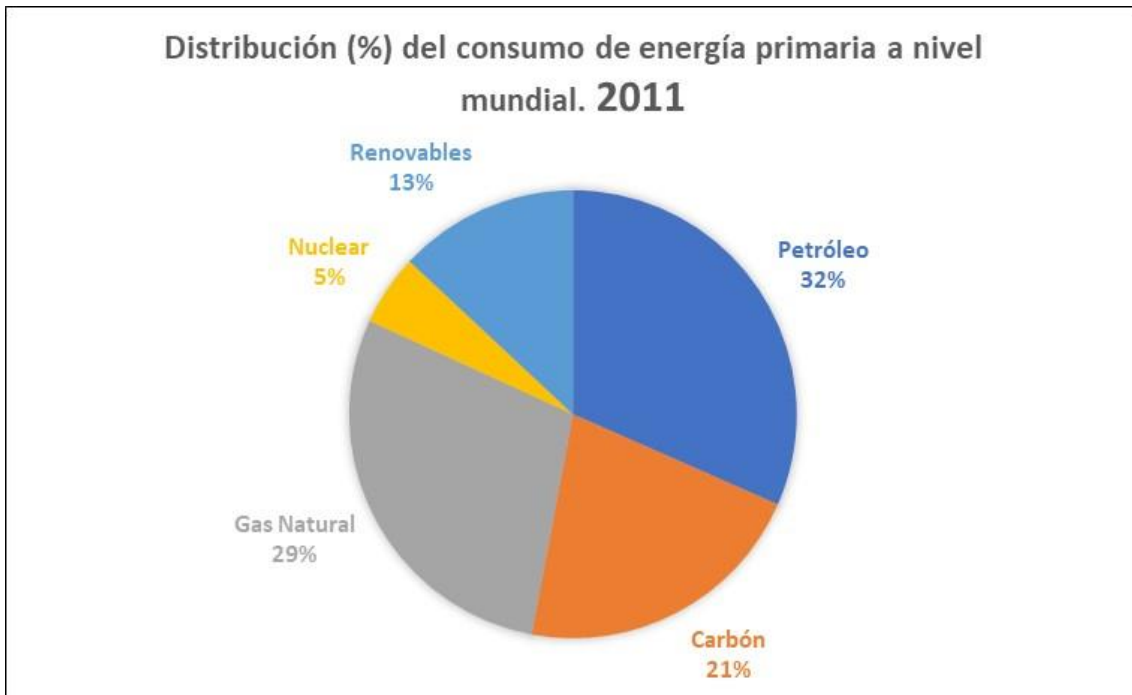


Ilustración 5. Distribución del consumo energía primaria a nivel mundial 2011 vs 2022
Elaborado a partir de datos de (IEA Statistics Renewables Information, 2024)

Haga clic o pulse aquí para escribir texto.

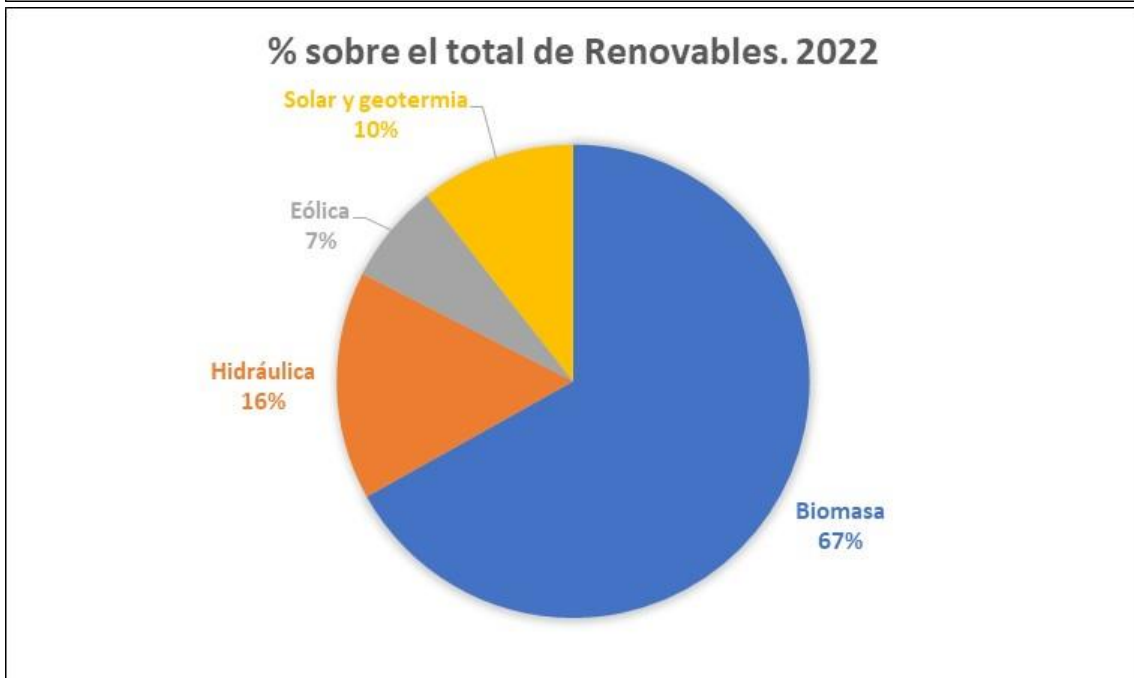
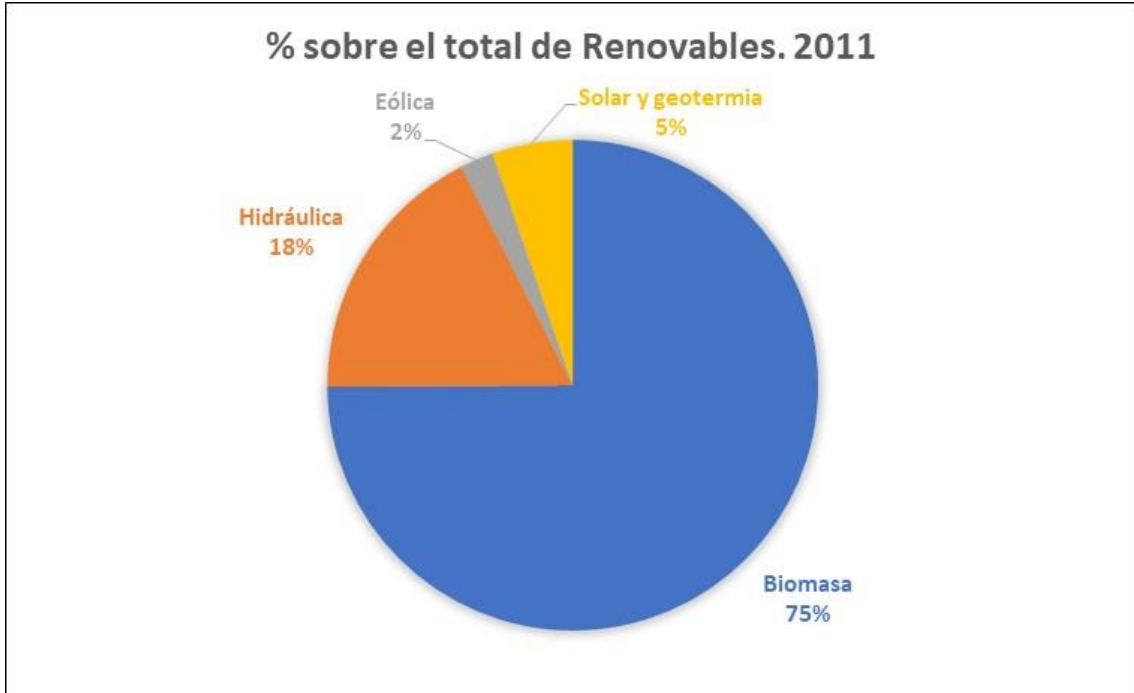


Ilustración 6. Consumo global de energía primaria. % Renovables 2011 vs 2022
Elaborado a partir de datos de (IEA Statistics Renewables Information, 2024)

Haga clic o pulse aquí para escribir texto.

Realizando un análisis comparativo en la distribución del consumo de energía primaria a nivel mundial entre los años 1990 y 2022, se aprecia el incremento de las energías renovables del 13%

al 16% y la disminución del petróleo del 32% al 29%, del gas natural del 29% al 23% y del carbón del 27% al 21%.

Comparando la distribución del consumo de los distintos tipos de energías renovables dentro del total de energías renovables entre 1990 y 2022, se observa el incremento de energía solar y geotermia del 5% al 10% y el incremento de energía eólica del 2% al 7%, y la disminución en los porcentaje de participación de la energía hidráulica del 18% al 16% y de la biomasa del 75% al 67%.

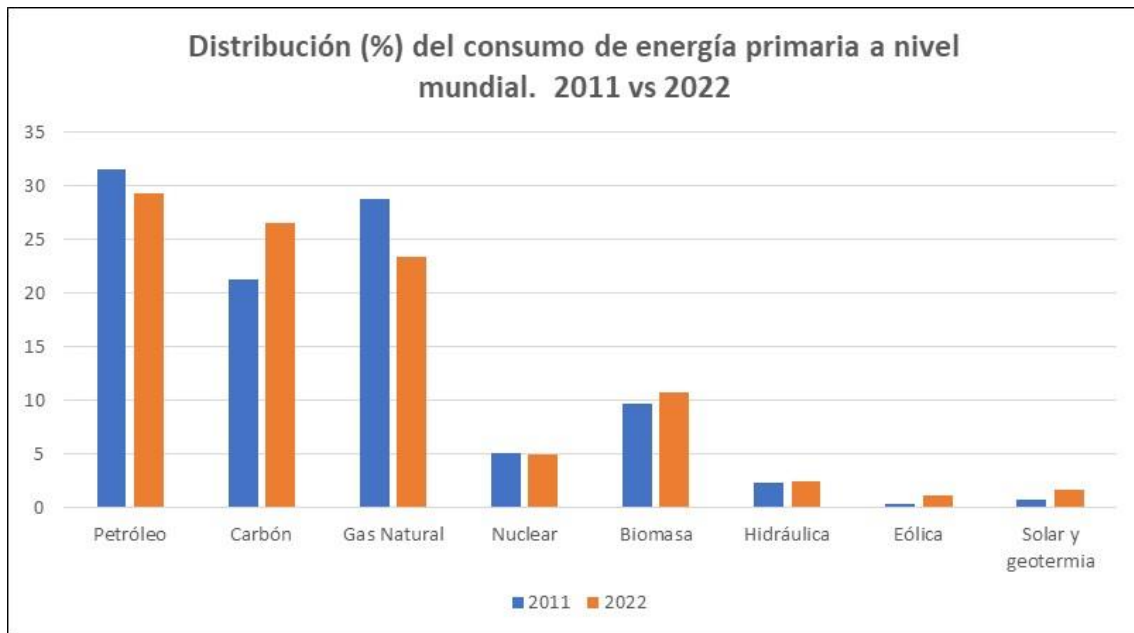


Ilustración 7. Distribución del consumo de energía primaria a nivel mundial. 2011 vs 2022
Elaborado a partir de datos de (bp Statistical Review of World Energy, 2023)

No obstante, se puede apreciar un notable crecimiento entre el año 2011 y el año 2022 de las fuentes de energías renovables en el total del consumo de energía primaria y una disminución del consumo de petróleo, carbón y gas natural.

Analizando la diferencia de los porcentajes de distribución del consumo de energía primaria global por regiones mundiales entre el año 1990 y el año 2022 se observa una importante disminución en Europa, bajando del 21% al 12%, y en Norte América, bajando del 25% al 17%. Por el contrario, se observa un incremento en las demás regiones del mundo (Asia, África, Oriente Medio, CIS y América Latina), y de manera significativa en Asia, con un aumento del 24% en 1990 al 45% en 2022.

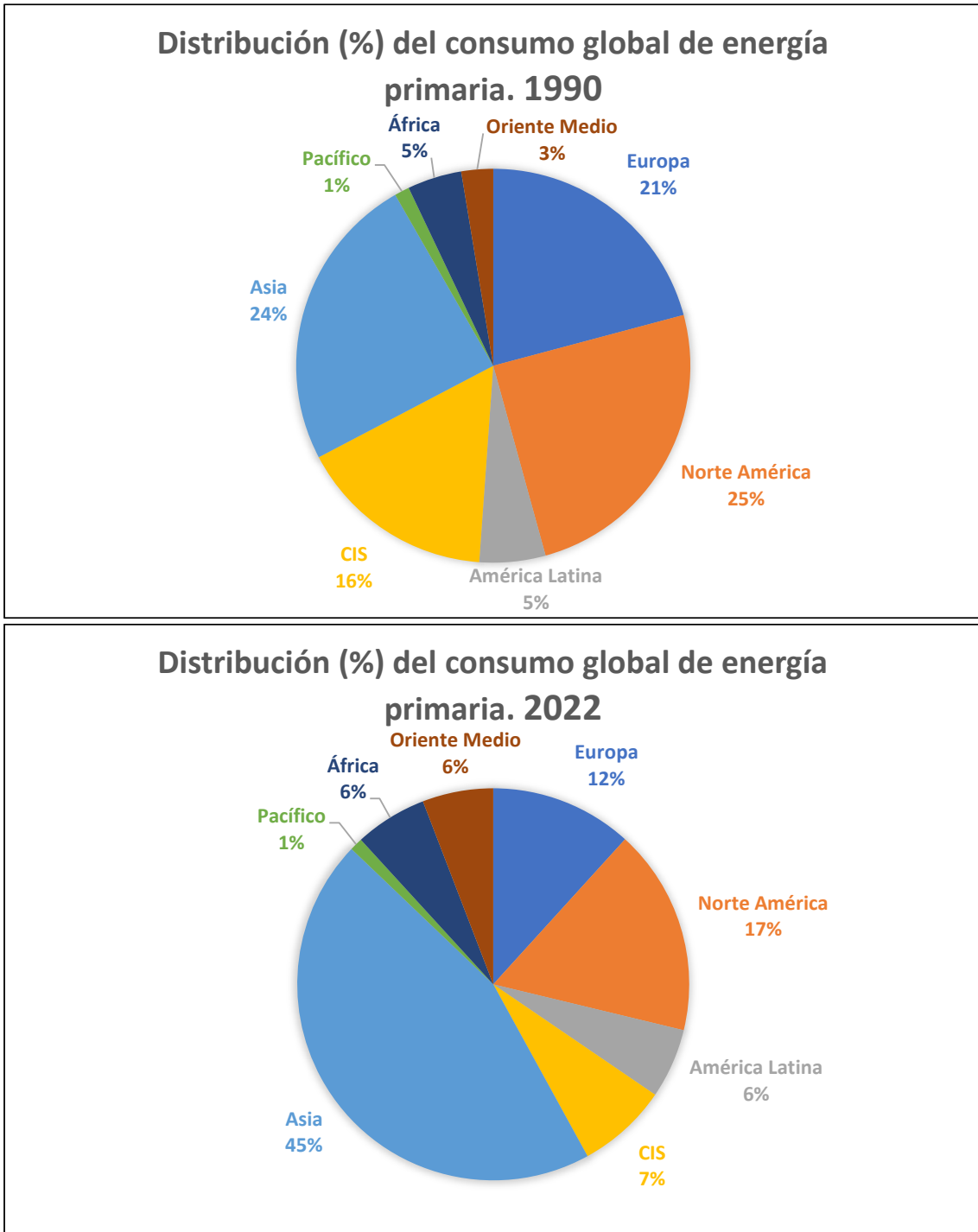


Ilustración 8. Distribución del consumo global de energía primaria. 1990 vs 2022
Elaborado a partir de datos de (Enerdata, 2024)

3.2.2. Consumo energético en la Unión Europea

El consumo de energía primaria en la Unión Europea seguía una tendencia creciente hasta el año 2010 alcanzando en ese año las 1.529 Mtep. Sin embargo, a partir de 2010 el consumo energético se ha ido reduciendo manteniendo una tendencia decreciente, llegando en el año 2022 a las 1.313 Mtep (Eurostat Database, 2024).

Tabla 3. Evolución del consumo energético en la UE (Mtep) 1990-2022
Elaborado a partir de datos de (Eurostat Database, 2024)

Evolución del consumo energético en la UE (Mtep)	1990	2000	2010	2020	2021	2022
Bélgica	47	58	60	51	56	51
Chequia	50	41	45	40	43	43
Francia	224	254	263	218	234	212
Alemania	352	337	330	279	288	270
Italia	146	172	174	138	150	145
Países Bajos	67	75	82	69	72	63
Polonia	103	88	100	102	108	104
Portugal	17	25	23	20	20	22
Rumanía	62	36	35	32	34	32
España	88	122	128	108	115	115
Suecia	47	47	50	44	47	46
Reino Unido	206	223	203	154	159	154
Noruega	21	25	32	28	29	28
Turquía	51	76	104	147	160	156
Europa	1.779	1.853	1.932	1.704	1.784	1.713
Unión Europea	1.442	1.476	1.529	1.311	1.374	1.313

Analizando el consumo total de la UE por países, se observa una disminución del consumo durante los últimos años en la mayor parte de los países europeos. Esta disminución en el consumo de energía en la mayor parte de los países de la UE comienza en la década 2000-2010, aunque se puede observar que Alemania ha mantenido una tendencia de disminución del consumo energético desde 1990. Por el contrario, en el caso de Turquía, se puede apreciar una tendencia contraria al resto de los países europeos, con un incremento progresivo en su consumo de energía desde 1990 hasta el año 2022, triplicando su valor en 2022 (156 Mtep) respecto a 1990 (51 Mtep).

Este notable incremento del consumo energético de Turquía se traduce en un cambio en la distribución del consumo de energía primaria en la UE, observándose un aumento del porcentaje en el consumo energético de este país del 4% en el año 1990 al 11% en el año 2022, formando parte actualmente Turquía de los países con mayor consumo de energía primaria de la UE, junto a Francia (15%), Alemania (24%), Italia (10%), Reino Unido (11%) y España (8%).

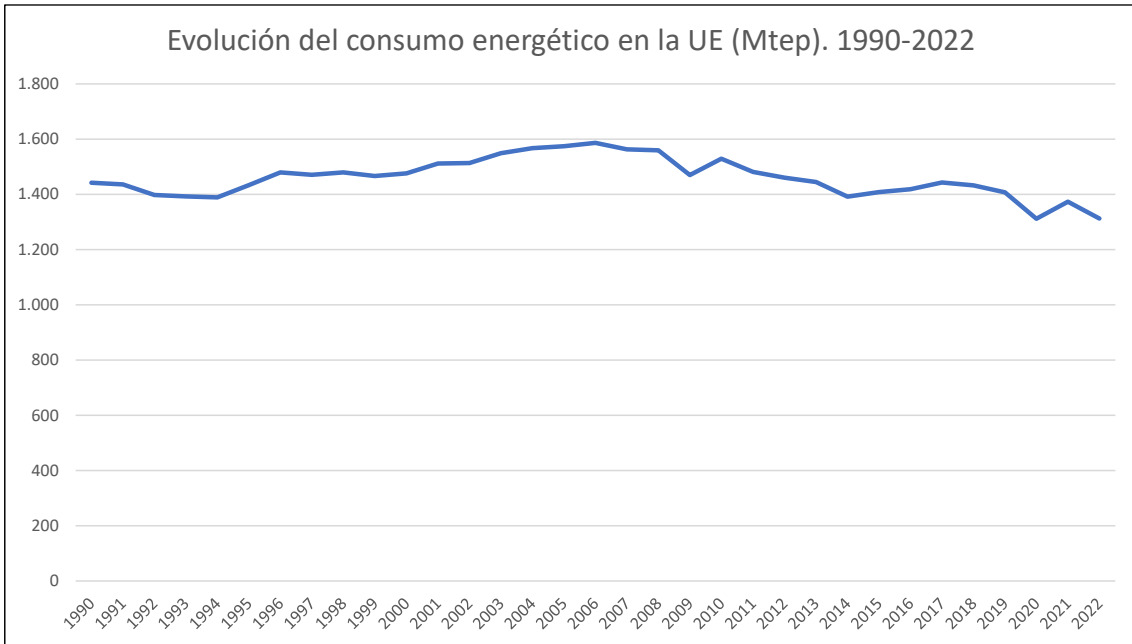


Ilustración 9. Evolución del consumo energético en la UE (Mtep) 1990-2022
Elaborado a partir de datos de (Eurostat Database, 2024)

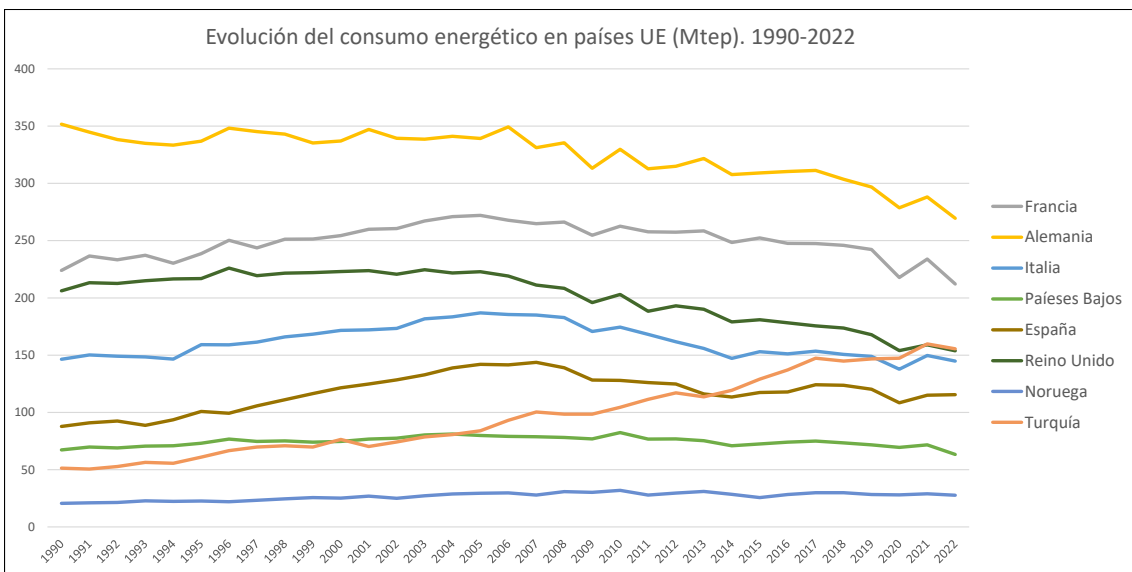


Ilustración 10. Ilustración 6. Evolución del consumo energético por países de la UE (Mtep)
Elaborado a partir de datos de (Eurostat Database, 2024)

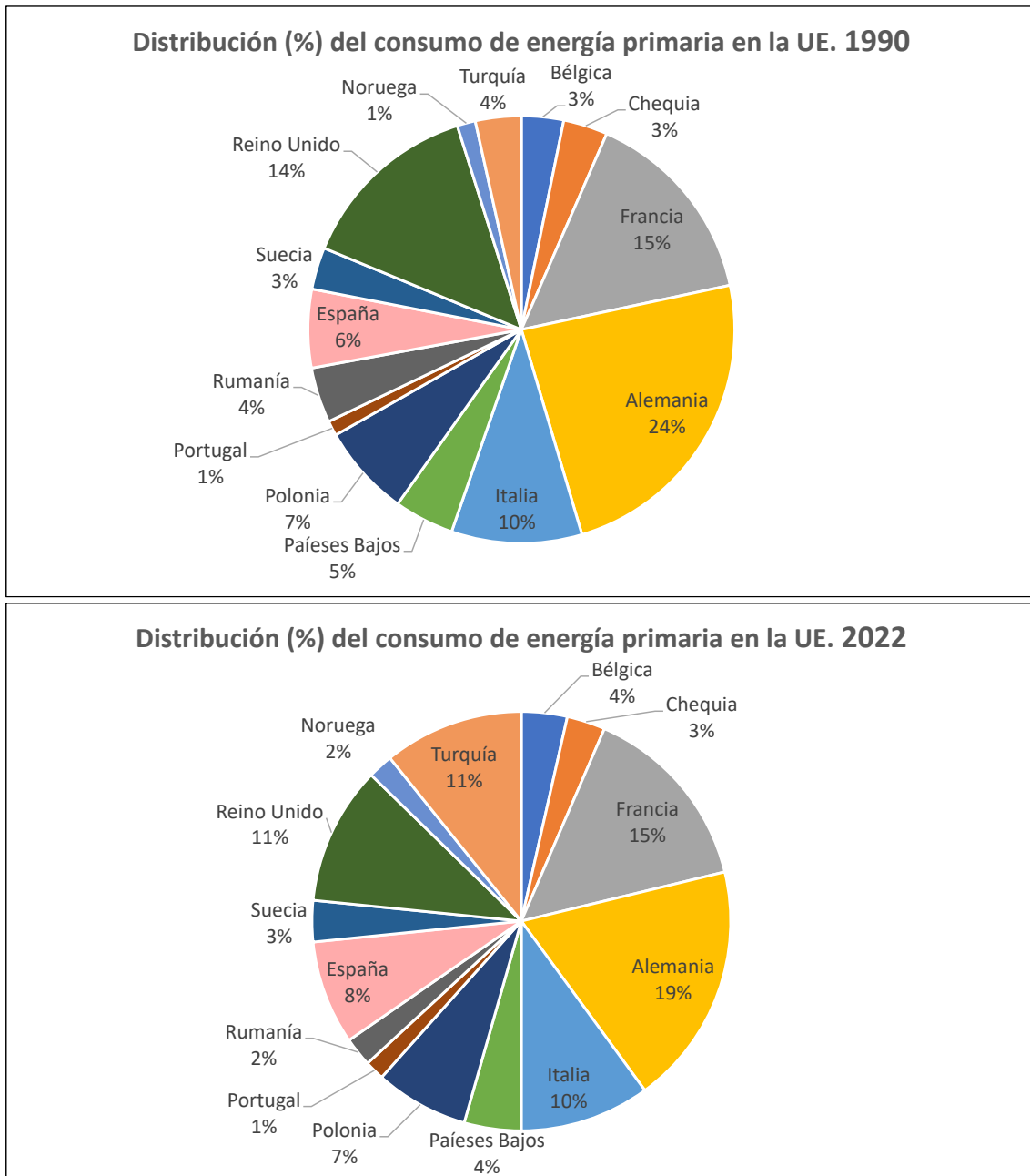


Ilustración 11. Distribución del consumo de energía primaria en la UE. 1990 vs 2022
 Elaborado a partir de datos de (Eurostat Database, 2024)

Respecto a la distribución de las fuentes de energía en relación al consumo total de energía primaria en la UE, comparando los datos entre el año 2018 y 2022, se puede observar un incremento en el porcentaje de energías renovables del 8,8% al 13,9%, y una disminución en los porcentajes del gas natural (23,3% a 22,5%), del carbón (15,2% a 12,6%) y de la energía nuclear (9,9% a 8,4%).

Tabla 4. Distribución del consumo de energía primaria en la UE. 2018-2022
Elaborado a partir de datos de (Eurostat Database, 2024)

Distribución (%) del consumo de energía primaria en la UE	2018	2019	2020	2021	2022
Petróleo	35,9%	36,3%	33,8%	33,4%	36,0%
Gas natural	23,3%	23,9%	25,2%	24,9%	22,5%
Carbón	15,2%	13,3%	12,2%	12,5%	12,6%
Energía nuclear	9,9%	9,9%	9,6%	9,6%	8,4%
Hidráulica	6,8%	6,7%	7,5%	7,4%	6,7%
Renovables	8,8%	9,9%	11,6%	12,2%	13,9%

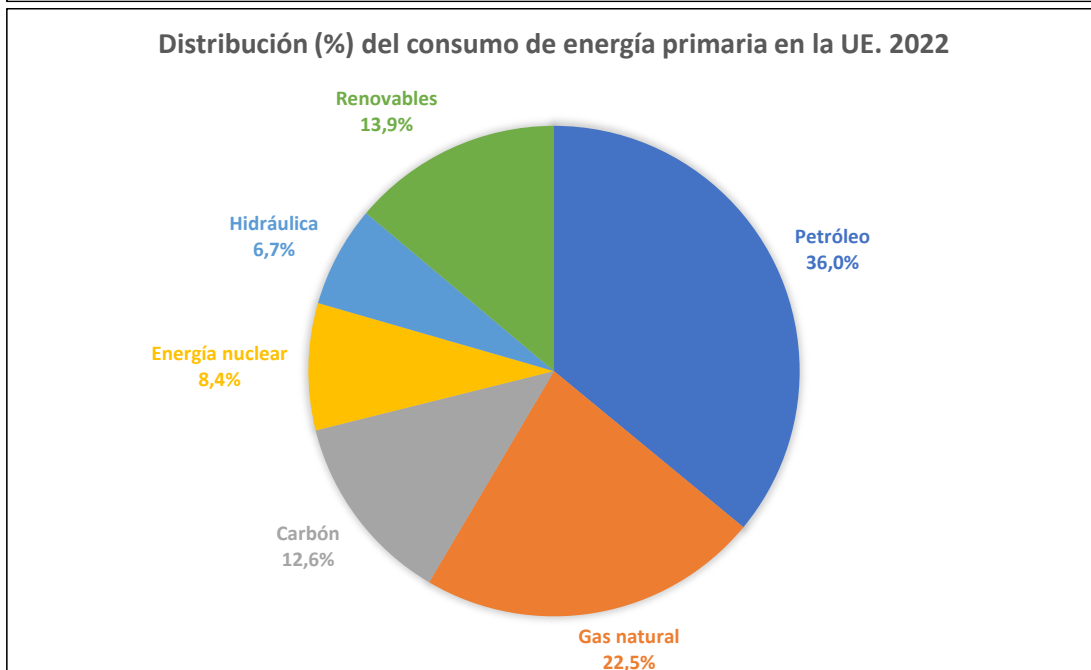
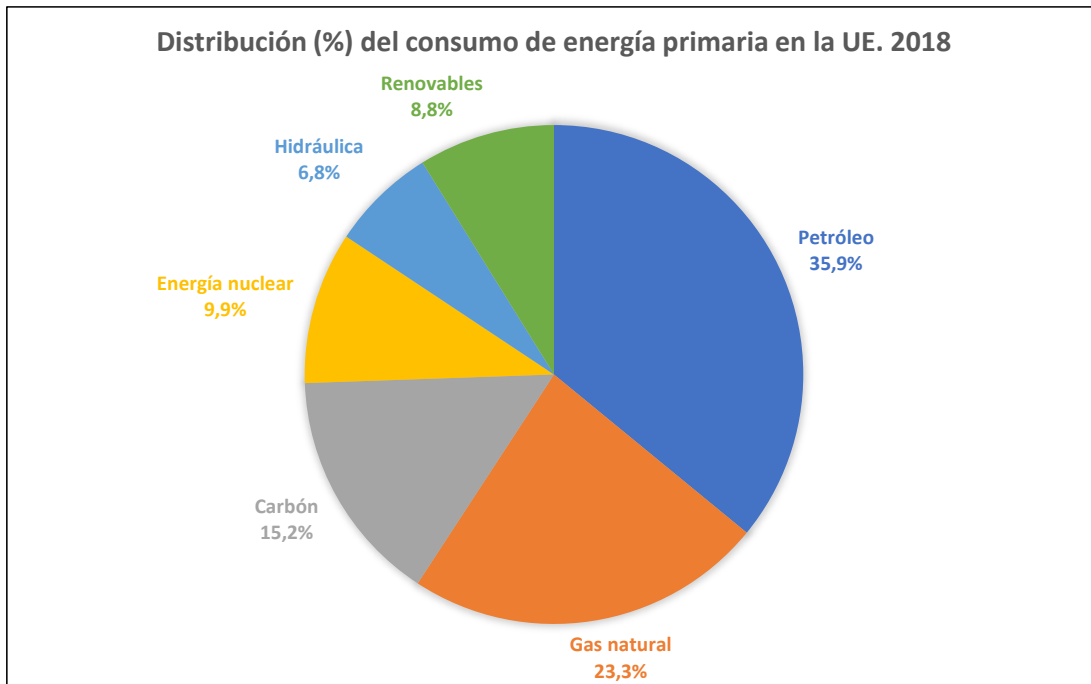


Ilustración 12. Distribución del consumo de energía primaria en la UE. 2018 vs 2022
Elaborado a partir de datos de (Eurostat Database, 2024)

3.2.3. Consumo energético en España

Analizando la evolución del consumo energético en España en los últimos años se observa un incremento progresivo desde el año 1990 con un consumo de 88 Mtep, hasta el año 2007 en el que se alcanzó el valor más alto con 144 Mtep, y una tendencia de disminución del consumo a partir de ese año hasta la actualidad con un consumo energético en el año 2022 de 115 Mtep (IDAE Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2024).

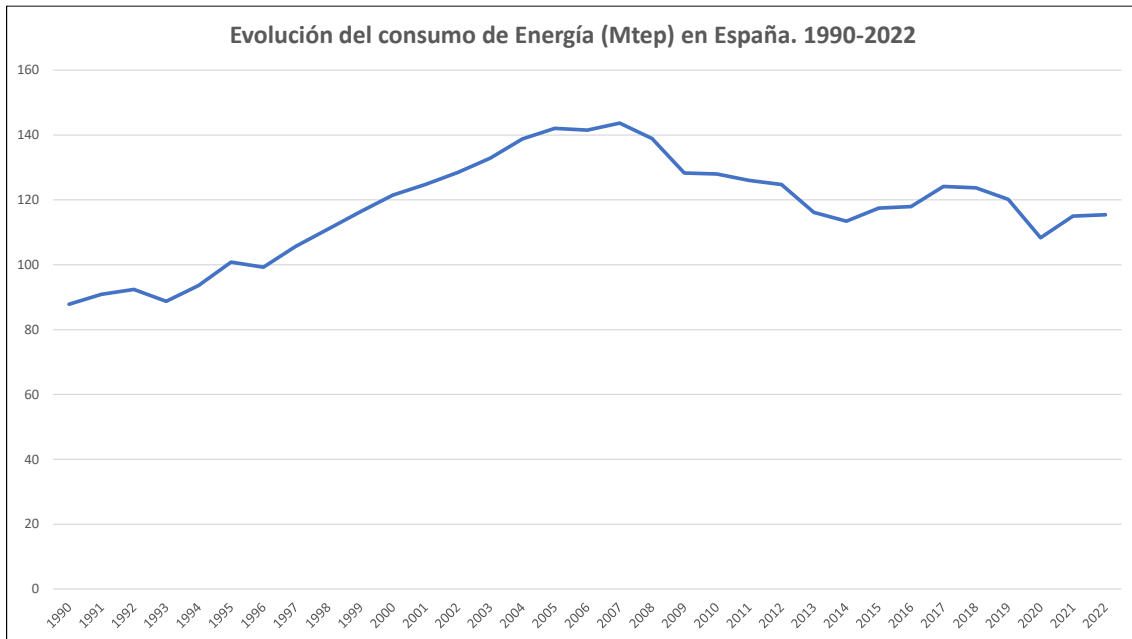


Ilustración 13. Evolución del consumo de Energía (Mtep) en España. 1990-2022
Elaborado a partir de datos de (IDAE Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2024)

Observando la evolución en la distribución de la energía bruta disponible en España en los últimos años desde 1990 hasta 2022, se aprecia un importante incremento de las energías renovables hasta duplicar su porcentaje de contribución en el total del consumo energético aumentando del 7% en 1990 hasta el 15% en 2022, y una gran disminución de en el porcentaje de contribución del carbón bajando del 21% en 1990 hasta el 3% en 2022.

Se aprecia un cambio en la tendencia de la utilización del petróleo que mantenía una tendencia creciente hasta el año 2007 y siguiendo una tendencia decreciente con una disminución progresiva desde ese año hasta 2022. El porcentaje de contribución del petróleo en el consumo de energía en España, aunque sigue siendo predominante en el total, se ha disminuido desde el año 1990 con un 52% hasta el 48% en 2022.

Es notable el incremento del porcentaje del gas natural en los últimos años, siendo del 5% en 1990 y alcanzando el 22% en el año 2010, manteniéndose este porcentaje en 2022.

Tabla 5. Distribución de la energía bruta disponible

Elaborado a partir de datos de (IDAE Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2024)

Distribución de la energía bruta disponible en España	1990		2000		2010		2020		2021		2022	
	ktep.	%	ktep.	%	ktep.	%	ktep.	%	ktep.	%	ktep.	%
CARBON	19.289,3	20,9%	20.940,4	16,1%	7.281,1	5,3%	3.099,8	2,6%	3.096,9	2,5%	3.592,7	2,8%
PETROLEO	47.610,2	51,7%	70.447,9	54,2%	69.341,4	50,1%	52.046,1	44,0%	57.497,2	45,9%	62.455,2	48,8%
GAS NATURAL	4.970,3	5,4%	15.219,0	11,7%	31.129,5	22,5%	27.936,5	23,6%	29.513,6	23,6%	28.352,7	22,1%
NUCLEAR	13.998,6	15,2%	16.046,3	12,3%	16.134,8	11,6%	15.174,0	12,8%	14.725,0	11,8%	15.252,3	11,9%
ENERGIAS RENOVABLES	6.221,9	6,8%	6.812,5	5,2%	15.044,3	10,9%	19.089,5	16,2%	19.825,7	15,8%	19.611,6	15,3%
- Hidráulica	2.190,0	2,4%	2.429,6	1,9%	3.637,5	2,6%	2.623,1	2,2%	2.547,4	2,0%	1.512,4	1,2%
- Eólica	1,2	0,0%	406,4	0,3%	3.806,6	2,7%	4.853,3	4,1%	5.336,3	4,3%	5.398,5	4,2%
- Biomasa y residuos	4.006,5	4,3%	3.869,2	3,0%	5.116,9	3,7%	5.608,5	4,7%	5.887,6	4,7%	5.915,0	4,6%
- R.S.U.	40,5	0,0%	114,7	0,1%	174,2	0,1%	236,1	0,2%	283,2	0,2%	284,2	0,2%
-Biomasa	3.955,9	4,3%	3.623,3	2,8%	4.665,6	3,4%	5.049,1	4,3%	5.278,5	4,2%	5.297,5	4,1%
-Biogas	10,2	0,0%	131,2	0,1%	277,1	0,2%	323,4	0,3%	325,9	0,3%	333,3	0,3%
- Biocombustibles y otros biolíquidos			70,7	0,1%	1.453,0	1,0%	1.406,0	1,2%	1.409,0	1,1%	1.364,4	1,1%
- Biogasolina					232,2	0,2%	86,8	0,1%	113,9	0,1%	102,8	0,1%
- Biodiesel			70,7	0,1%	1.220,9	0,9%	1.316,3	1,1%	1.292,0	1,0%	1.258,7	1,0%
- Otros biolíquidos							2,8	0,0%	3,1	0,0%	2,8	0,0%
- Geotérmica	3,1	0,0%	4,1	0,0%	0,2	0,0%	0,2	0,0%	0,2	0,0%	0,2	0,0%
- Calor ambiente							960,3	0,8%	1.072,5	0,9%	1.211,2	0,9%
- Solar	21,0	0,0%	32,5	0,0%	1.030,2	0,7%	3.635,8	3,1%	3.571,1	2,9%	4.208,0	3,3%
-Fotovoltaica	0,8	0,0%	1,2	0,0%	552,5	0,4%	1.347,8	1,1%	1.885,0	1,5%	2.681,6	2,1%
-Solar termoeléctrica					298,9	0,2%	1.960,3	1,7%	1.348,9	1,1%	1.182,1	0,9%
-Solar termica	20,2	0,0%	31,3	0,0%	178,8	0,1%	327,7	0,3%	337,3	0,3%	344,2	0,3%
-Marina							2,3	0,0%	1,6	0,0%	2,0	0,0%
RESIDUOS NO RENOVABLES	60,9	0,1%	189,5	0,1%	322,2	0,2%	539,7	0,5%	517,3	0,4%	515,1	0,4%

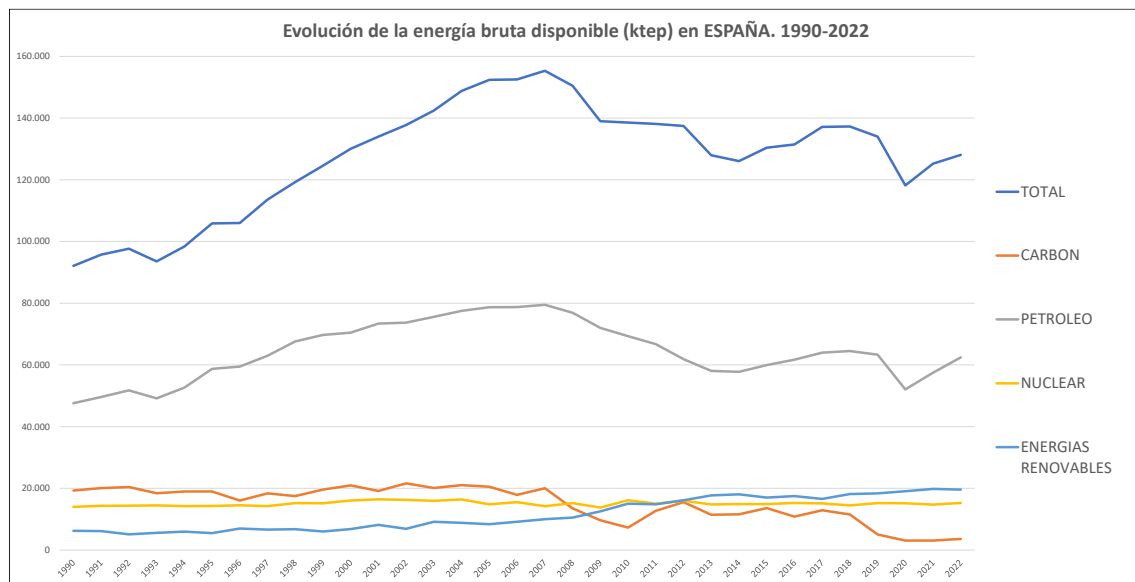


Ilustración 14. Evolución de la energía bruta disponible (ktep) en España. 1990-2022

Elaborado a partir de datos de (IDAE Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2024)

Analizando la evolución de la utilización de las energías renovables desde el año 1990 hasta 2022 se observa una importante modificación en los porcentajes de distribución. En 1990 las únicas fuentes de energías renovables eran la energía hidráulica (35%) y la energía de la biomasa y residuos (65%). En el año 2010 se observa un importante cambio en la distribución, formando parte del uso de energías renovables la energía solar con 7%, la energía eólica con un 25% y los biocombustibles con 10%, disminuyendo por lo tanto los porcentajes de energía hidráulica (24%) y de biomasa y residuos (34%). Desde el año 2010 se ha mantenido esta tendencia aumentando de manera notable las instalaciones de energía solar y de energía eólica en España, alcanzando en el año 2022 la energía solar el porcentaje del 23% y la energía eólica el 29% respecto al total de las fuentes de energías renovables instaladas para la producción de energía en España.

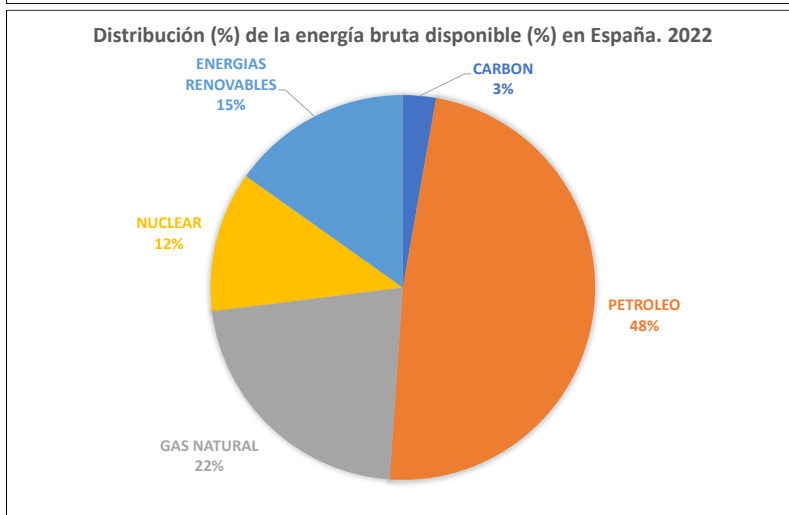
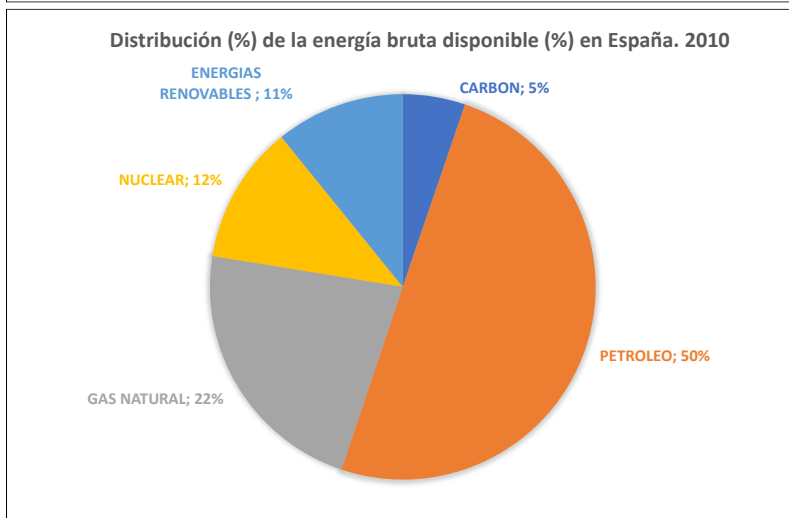
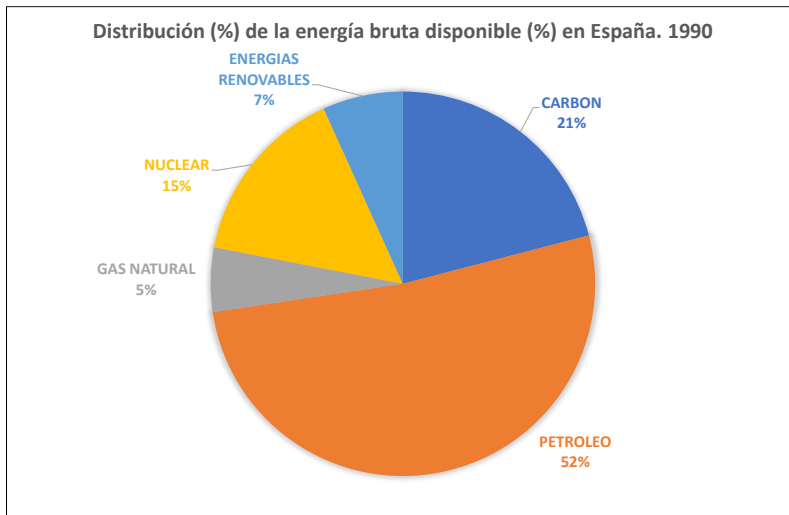


Ilustración 15. Distribución de la energía bruta disponible en España. 1990 vs 2010 vs 2022
Elaborado a partir de datos de (IDAE Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2024)

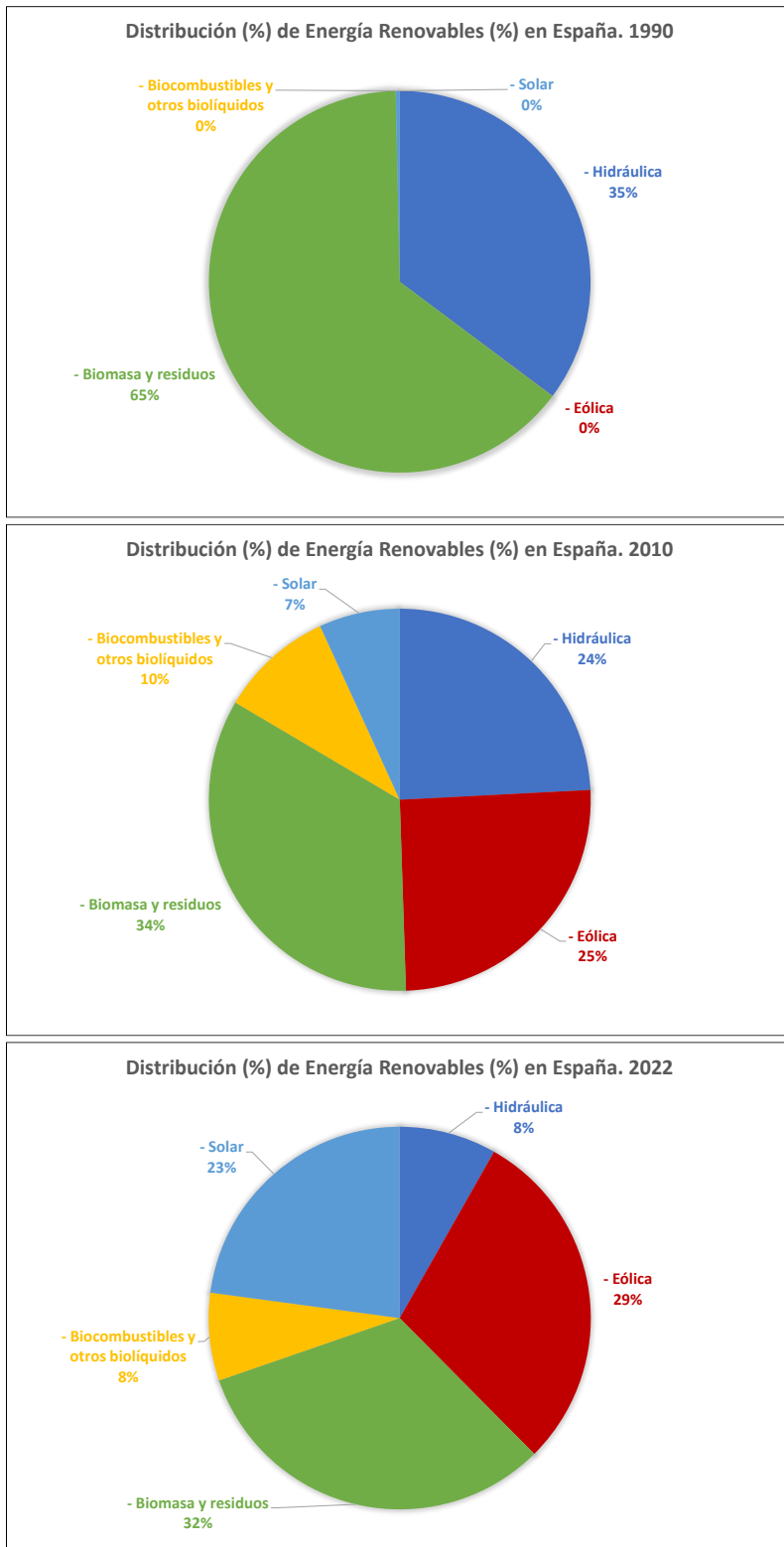


Ilustración 16. Distribución de Energía Renovables (%) en España. 1990 vs 2010 vs 2022
Elaborado a partir de datos de (IDAE Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía, 2024)

3.3. Importancia de la biomasa como fuente de energía

3.3.1. Concepto y definición de biomasa energética

Se define biomasa como “la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía”, es decir, cualquier sustancia orgánica de origen vegetal o animal, incluyendo los materiales que resultan de su transformación natural o artificial. En la actualidad la biomasa engloba al grupo de productos energéticos y materias primas de tipo renovable que se originan a partir de la materia orgánica, quedando por tanto excluidos los combustibles fósiles o los productos orgánicos derivados de ellos, aunque también tuvieron un origen biológico en épocas remotas. Así pues, la Asociación Española de Normalización y Certificación (AENOR), utiliza la definición de la Especificación Técnica Europea CEN/TS 14588 para catalogar la “biomasa” como “todo material de origen biológico excluyendo aquellos que han sido englobados en formaciones geológicas sufriendo un proceso de mineralización”.

3.3.2. Composición elemental de la biomasa

La biomasa contiene 21 elementos esenciales para las funciones vitales:

- Los 6 macroelementos C, H, O, N, P y S constituyen el 96% de la biomasa en base seca, siendo el carbono y el oxígeno los más abundantes (43-48%), seguidos del hidrógeno (5,5-6,5%) y el nitrógeno (1,5-5%).
- Los 7 elementos, Ca, Na, K, Cl, I, Mg y Fe, son menos abundantes constituyendo un 3,9% de la biomasa en base seca, formando parte de sales o de moléculas específicas.
- Los restantes 8 elementos esenciales, Cu, Zn, Mn, Co, Mo, Ni, Se y Si, son oligoelementos o elementos traza y constituyen el 0,1% de la biomasa.

También se encuentran otros elementos en la biomasa como el Al, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb, Sb, Ti, Tl, V y W, apareciendo en las cenizas en distinta proporción (Fernández, 2003).

Cada uno de estos elementos influyen de diferente manera sobre las características energéticas de la biomasa:

- Elementos que tienen efectos sobre la combustión: C, H y O
 - o El carbono (C) y el hidrógeno (H) desprenden energía al oxidarse completamente, produciendo CO_2 y H_2O .
- Elementos con influencia sobre la corrosión y el medio ambiente: Cl, N y S
 - o El cloro (Cl) puede dar lugar a dioxinas y cloro libre, nocivos para el medio ambiente, y HCl, que junto al vapor de agua puede causar corrosión de materiales férricos.
 - o El nitrógeno (N) puede dar origen a óxidos de nitrógeno (NO_x), que son emisiones de efectos nocivos para la salud.
 - o El azufre (S) produce óxidos de azufre, principalmente SO_2 que con el vapor de agua se transforma en ácido sulfúrico, corrosivo para materiales férricos y al propagarse con las emisiones en el aire es uno de los causantes de las lluvias ácidas.
- Elementos mayoritarios presentes en forma de óxidos en las cenizas de la combustión de la biomasa: Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Na, P, Se, Si y Ti.
 - o El sodio (Na) y el potasio (K) pueden influir en la vitrificación de las cenizas.

- El calcio (Ca) y el magnesio (Mg) pueden neutralizar el efecto de vitrificación de las cenizas del Na y K.
- El contenido en K, P, Mg y Fe de las cenizas puede determinar el uso de la biomasa como fertilizante.
- Elementos minoritarios en las cenizas de la combustión de la biomasa: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn.
 - Pueden tener aplicación como micronutrientes en aplicaciones fertilizantes de las cenizas.
 - Algunos de estos microelementos, como el Cd, Hg o Zn, dependiendo de la concentración, pueden resultar nocivos para la salud humana, haciendo por tanto inviable el uso de las cenizas de la biomasa como fertilizante.

3.3.3. Principales compuestos orgánicos que forman la biomasa

Los principales grupos de compuestos formados en el metabolismo vegetal son: hidratos de carbono, proteínas, lípidos y ácidos nucleicos (De Jong, 2014).

- Hidratos de carbono

Se consideran los productos primarios de la producción de biomasa. Forman parte del 60% de la materia orgánica vegetal no especializada. Son compuestos formados por la combinación de carbono (C) con hidrógeno (H) y oxígeno (O) en una proporción aproximada 1:2:1 (C:H:O). Los compuestos más simples son los azúcares solubles, que están formados por una o varias moléculas (monosacáridos, disacáridos y oligosacáridos). Los polisacáridos son agregados de moléculas de monosacáridos y pueden tener una función de reserva (almidón) o estructural (celulosa).

Los hidratos de carbono de interés en biomasa energética son los azúcares solubles, los polisacáridos de reserva y los polisacáridos estructurales

- Azúcares solubles: forman parte de procesos metabólicos actuando como sustancias de reserva. Su fórmula genérica es $(\text{CH}_2\text{O})_n$ para valores de n: 3, 5 o 6.

Pueden tener función de aldehído (aldosas) o de cetona (cetosas) y pueden adoptar formas cíclicas, principalmente piranosas (hexagonal) o furanosas (pentagonal).

Pueden ser utilizados como materias primas para la producción de alcoholes por vía fermentativa.

Los más importantes son la glucosa y la fructosa, de fórmula genérica $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)$, presentes en muchos frutos como azúcares de reserva.

El disacárido más importante desde el punto de vista del aprovechamiento energético es la sacarosa, formado por la unión mediante enlace glucosídico de una molécula de glucosa y otra de fructosa, siendo su fórmula genérica $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$. La sacarosa es el principal componente de los hidratos de carbono de reserva de la caña de azúcar, la remolacha azucarera y el sorgo azucarero.

- Polisacáridos de reserva:
 - *Almidón*: es un polímero de glucosa formado por dos grupos de moléculas poliméricas: la amilosa (20-25%), soluble en agua, formada por una cadena lineal de moléculas de glucosa, y la amilopectina (75-80%), muy poco soluble en agua, con una configuración ramificada de cadenas de glucosa.

El almidón se encuentra como hidrato de carbono de reserva en el grano de los cereales, en las patatas y en muchas semillas, raíces y tubérculos. La hidrólisis del almidón produce glucosa que se puede fermentar por las levaduras para la producción de etanol.

- *Inulina*: es un polímero formado por cadenas de fructosa (polifruetosanos), con una molécula de glucosa en el extremo de cada unidad polimérica. Se hidroliza fácilmente por vía ácida o enzimática para dar como resultado final una mezcla de moléculas de fructosa y glucosa. Es el polisacárido de reserva de algunas familias vegetales como Compuestas y Liliáceas. En relación a la biomasa energética se han considerado los tubérculos de patata y la raíz de achicoria como materia prima para la producción de bioetanol tras el proceso de hidrólisis o el uso de microorganismos que fermentan la inulina.

○ Polisacáridos estructurales

Comprenden la celulosa, las hemicelulosas y la lignina. Son los componentes mayoritarios de las paredes celulares de los vegetales y se encuentran íntimamente mezclados entre sí. Son el componente mayoritario de la biomasa lignocelulósica (Mohan et al., 2006).

- *Celulosa*: es el polisacárido más abundante y es el componente mayoritario de las paredes de las células vegetales. Su molécula es lineal, formada por un gran número de unidades de glucosa (200-5.000). Las moléculas se agregan en haces unidas entre sí por puentes de hidrógeno formando las micelas, que unidas entre sí conforman las microfibrillas, que a su vez se unen en grupos formando fibrillas. La agregación de unas 1.500 fibrillas da lugar a las fibras de celulosa, visibles a simple vista. Debido a la fuerte unión de las moléculas, su hidrólisis requiere bastante energía (Yang et al., 2007).
- *Hemicelulosas*: se encuentran asociados con la celulosa en las paredes vegetales, y están compuestos por polímeros de pentosas (D-xilosa y L-arabinosa) y de hexosas (D-manosa, D-galactosa y D-glucosa). Su hidrólisis es más fácil que la de la celulosa.
- *Pectinas*: son polímeros de ácido galacturónico que forman parte de las láminas medias de las células, encontrándose asociadas a las paredes. Forman parte de la biomasa lignocelulósica, en menor proporción que la celulosa y hemicelulosa.
- *Lignina*: es el polímero vegetal más abundante después de la celulosa, y es uno de los componentes más importantes de la pared secundaria, constituyendo 1/3 de ésta y proporcionando resistencia mecánica. Se encuentra formando parte del recubrimiento de las agrupaciones de cadenas de celulosa, lo que dificulta el acceso de agentes hidrolizantes para la ruptura de estas cadenas, dificultando por tanto su degradación. Es una molécula muy compleja con una estructura tridimensional formada por polimerización de cuerpos fenólicos. Se disuelve con ácido nítrico o bases fuertes.

El poder calorífico superior (PCS) de la celulosa es de 19,05 kJ/g (4,55 kcal/g), y para la producción de 1 gramo de celulosa es necesario gastar 19,74 kJ/g (4,7 kcal), por lo que el rendimiento energético de la producción de celulosa es muy elevado, 96,5% (Onokwai et al., 2022).

- **Proteínas**

Forman el 25% de la materia orgánica vegetal y el 80% del protoplasma celular. Las unidades elementales de las proteínas son los aminoácidos, que son moléculas que tienen un grupo amino (-NH₂) y un grupo carboxilo (-COOH). Los aminoácidos se combinan entre sí mediante un enlace amida denominado enlace peptídico. Existen 20 aminoácidos esenciales, que se unen entre sí en base a una secuencia determinada en cada proteína. La función de las proteínas puede ser enzimática, realizada por proteínas globulares, estructural, realizada por proteínas fibrosas, o mixta.

El poder calorífico superior (PCS) de las proteínas es 22,19 kJ/g (5,3 kcal/g), pero para la formación de 1g de proteína se requiere el consumo de 40,33 kJ/g, de tal manera que el rendimiento para la formación de proteína es del 55%, muy inferior al de producción de celulosa (San Miguel & Gutiérrez, 2015).

- **Lípidos**

Constituyen un grupo heterogéneo de compuestos que se caracterizan por su insolubilidad en agua (carácter hidrófobo) y por su abundancia en enlaces carbono-hidrógeno (C-H), que les proporciona un elevado contenido energético. Su abundancia en la biomasa vegetal es del 6%, aunque en las semillas y frutos oleaginosos tiene una elevada concentración. En los lípidos presentes en la biomasa destacan las grasas o aceites, y algunas moléculas de naturaleza lipídica como la cutina, la suberina, las ceras y los fosfolípidos.

- Grasas: son triglicéridos, moléculas formadas por la esterificación de los tres grupos hidroxilo de la glicerina por tres moléculas de ácidos grasos, que están formados por un grupo carboxilo y una cadena hidrocarbonada. Las grasas a temperatura ambiente se encuentran en estado líquido denominándose aceites. Los átomos de carbono que forman las cadenas de ácidos grasos pueden estar saturados con hidrógeno (saturados) o tener algún doble enlace (insaturados). El grado de insaturación de los ácidos grasos rebaja el punto de solidificación de los triglicéridos. Desde el punto de vista bioenergético, para la formación de 1g de una grasa con PCS de 38,93 kJ/g (9,3 kcal/g) se necesita un gasto de 50,45 kJ/g, por lo que el rendimiento energético es del 77,2% (Esteves et al., 2023).
- Cutina: es el principal componente de la cutícula de los vegetales que sirve de matriz para el depósito de las ceras en la epidermis celular.
- Suberina: constituye hasta el 50% de las paredes celulares del tejido suberoso, que se localiza en los vegetales al exterior de la corteza (suber), en la endodermis y en el tejido cicatricial que se forma en las heridas. Actúa como una barrera entre las plantas y el ambiente. Es un biopolímero formado por ácidos orgánicos alifáticos y aromáticos.
- Ceras: son ésteres formados por la unión de un ácido con un alcohol, ambos de cadena larga. Se unen a las moléculas de cutina o de suberina para dar impermeabilidad, actuando como protectores de desecación.
- Fosfolípidos: forman parte de las membranas del protoplasma celular. Están formados por una molécula de glicerol esterificada en dos de sus grupos hidroxilo por moléculas de ácidos grasos y el tercero por una molécula de fosfato unida a una

base nitrogenada. La parte que contiene las cadenas de ácidos grasos es hidrófoba y la parte que contiene al grupo fosfato es hidrófila. Son compuestos de gran importancia biológica.

- **Nucleótidos y ácidos nucleicos**

Los nucleótidos son moléculas complejas formadas por tres subunidades: una base nitrogenada de naturaleza púrica (adenina, guanina) o pirimidínica (citosina, timina, uracilo), una molécula de azúcar de 5 átomos de carbono (pentosa: ribosa o desoxirribosa), y un grupo fosfato. Dos derivados de los nucleótidos de gran importancia en el intercambio de energía son el ATP (adenosín trifosfato) y el ADP (adenosín difosfato).

Los ácidos nucleicos están formados por largas cadenas de nucleótidos, que se caracterizan por la secuencia de las bases que los forman. Existen dos tipos, el ADN (ácido desoxirribonucleico) y el ARN (ácido ribonucleico), caracterizados por el tipo de azúcar que los componen (ribosa en el ARN y desoxirribosa en el ADN) y por las 4 bases que forman los nucleótidos (ambos contienen las mismas bases púricas, pero el ADN contiene como bases pirimidínicas citosina y timina y el ARN contiene citosina y uracilo). En la secuencia de bases de la molécula de ADN reside el código genético que se expresa mediante la transcripción en forma de ARN para la síntesis de proteínas específicas. La secuencia de tres bases consecutivas se corresponde con un aminoácido determinado. Existen tres tipos de ARN que intervienen en la síntesis de las proteínas: el ARN mensajero (ARN-m) que copia el mensaje del ADN codificado y lo transfiere a los ribosomas para que sinteticen las proteínas, el ARN ribosómico (ARN-r) que es un componente de los ribosomas, y el ARN de transferencia (ARN-t) encargado de llevar los aminoácidos del citoplasma a los ribosomas para que se sinteticen las proteínas.

3.3.4. Caracterización de la biomasa

Los principales métodos de caracterización de la biomasa son el análisis elemental, el análisis de los componentes orgánicos, el análisis inmediato y el poder calorífico, siendo estos dos últimos los principales métodos para la determinación de la energía (San Miguel & Gutiérrez, 2015).

- Análisis elemental

Consiste en determinar la proporción de los principales elementos que componen la biomasa, generalmente en base seca: C, H, O, N, y S. Se realiza mediante equipos denominados analizadores elementales. También se puede determinar el contenido en: Cl, P, K y Na, mediante métodos basados en colorimetría, fotometría de llama y absorción atómica.

A partir del contenido en carbono, hidrógeno y oxígeno se puede obtener por fórmulas empíricas una estimación del poder calorífico de la biomasa. También existen fórmulas que tienen en cuenta el contenido en azufre y nitrógeno.

- Análisis de componentes orgánicos

Consiste en la determinación del contenido en principios inmediatos, hidratos de carbono, proteínas, lípidos y elementos minerales de las cenizas, referido a materia seca.

- Análisis inmediato

Mediante estos ensayos se determinan los porcentajes de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas, que sirven para realizar una caracterización rápida de un biocombustible. El contenido de humedad se suele expresar en base húmeda y los demás en base seca.

Para este tipo de ensayos se han aprobado las normas europeas (EN) para combustibles sólidos, adoptadas por la normativa española (UNE).

- El **contenido en humedad** (normas UNE-EN 14774-1, 14774-2 y 14774-3: 2010) se realiza calentando la muestra en estufa a 105°C hasta obtener una masa constante.
- El **contenido en materias volátiles** (normas UNE-EN 15418: 2016) se determina sometiendo una muestra seca a 900°C en mufla sin contacto con el ambiente durante 7 minutos, y obteniendo la proporción que representa la disminución de la masa sobre la masa seca inicial.
- El **contenido en cenizas** (norma UNE-EN 14775: 2010) se obtiene a partir de la masa de las cenizas obtenidas a partir de una muestra de biomasa sometida a 550°C durante un tiempo variable según la norma.

En la primera fase se aumenta la temperatura hasta 250°C (4,5-7,5°C/min) y alcanzado este punto se mantiene la temperatura durante 60 minutos permitiendo así que se eliminen los compuestos volátiles. Después se eleva la temperatura (10°C/min) durante 30 minutos hasta alcanzar los 550°C y dejando que se complete la formación de cenizas durante 120 minutos.

- El **carbono fijo** es la fracción carbonosa que queda después de eliminar la humedad y las materias volátiles, y se determina como diferencia entre la masa obtenida tras la eliminación de la humedad y las materias volátiles junto con la masa de las cenizas, refiriendo dicha diferencia al peso seco de la muestra y expresada en porcentaje. Es la fracción de los biocombustibles que produce las brasas en la combustión.

- Poder calorífico de la biomasa

En la caracterización del contenido energético de la biomasa o de los biocombustibles se consideran dos conceptos: el poder calorífico superior (PCS) y el poder calorífico inferior (PCI). Ambos pueden referirse a la biomasa seca (PCS y PCI) o a la biomasa con una determinada humedad, indicando en este segundo caso el % de humedad de la biomasa mediante el subíndice h: $(PCS)_h$ y $(PCI)_h$.

- El poder calorífico superior (PCS) representa la energía total que se desprende en la combustión completa y a volumen constante de 1kg de biomasa. Se expresa en KJ/kg o kcal/kg. Su determinación se realiza siguiendo la norma UNE-EN 14918:2011 utilizándose para ello equipos denominados calorímetros.

Existen fórmulas empíricas para la estimación del PCS a partir del contenido en C, H y O, y también fórmulas que añaden el contenido en S y N.

- Las condiciones normales en que se realiza la combustión son a presión constante, de tal manera que junto con los humos se va el agua producida en la combustión y la contenida en la biomasa, en forma de vapor, arrastrando con ello la energía consumida en la vaporización del agua. Por este motivo resulta más útil a efectos prácticos conocer el poder calorífico inferior (PCI), que se obtiene de restar al PCS el calor latente de vaporización del agua formada tanto en la oxidación del hidrógeno contenido en la biomasa como del contenido en agua.

3.3.5. Tipos de biomásas

Según su origen:

- Biomasa **primaria**: es la materia orgánica formada directamente por los seres fotosintéticos. Se incluye toda la biomasa vegetal.
- Biomasa **secundaria**: es la producida por los seres heterótrofos que utilizan en su nutrición la biomasa primaria. Este tipo de biomasa implica una transformación biológica de la biomasa primaria.
- Biomasa **terciaria**: es la producida por los seres que se alimentan de biomasa secundaria.

Según su naturaleza:

La materia orgánica de los vegetales está constituida en su mayoría por: hidratos de carbono (60%), principalmente compuestos lignocelulósicos o amiláceos, y en menor proporción por proteínas (25%), lípidos (6%) y sales minerales (9%), siendo estos porcentajes genéricos ya que la biomasa vegetal no es homogénea (CIEMAT, 2007).

La biomasa vegetal se puede clasificar en función del grupo de compuestos preponderantes. Al ser los hidratos de carbono los compuestos más abundantes, esta clasificación se realiza atendiendo a la forma en que éstos se encuentran en la misma:

- Biomasa **lignocelulósica**: predominan las holocelulosas (celulosa y hemicelulosas) y la lignina.
- Biomasa **amilácea**: predominan los hidratos de carbono de reserva (almidón o inulina)
- Biomasa **azucarada**: el principal hidrato de carbono está constituido por azúcares, monosacáridos (glucosa, fructosa) o disacáridos (sacarosa).

En función del contenido hídrico de la biomasa se distingue entre:

- Biomasa **seca**: < 13% de humedad
- Biomasa semiseca o **fresca**: si el contenido de agua aumenta (13-90% de humedad)

Algunos tipos de biomasa contienen abundante cantidad de aceite, como las pipas de girasol o las aceitunas, denominándose biomásas oleaginosas.

Otros tipos de biomasa denominadas laticíferas, tienen hidrocarburos y esteroides como productos específicos de su metabolismo secundario (látex).

También existe un tipo de biomasa con un alto contenido en proteínas, denominada biomasa proteica, que debido a su elevado precio y por motivos ambientales debidos a la mayor producción de óxidos de nitrógeno (NO_x) que se generan en su combustión, no se suelen utilizar para fines energéticos (Fernández, 2003).

3.3.6. Fuentes de biomasa para fines energéticos

- **Biomasa natural**: es la producida espontáneamente en las tierras no cultivadas (tierras forestales) y que el hombre ha utilizado tradicionalmente para satisfacer sus necesidades calóricas (leñas). No se considera la más adecuada para su aprovechamiento energético debido al riesgo de deforestación posible.

- **Biomasa residual:** es la que se genera como consecuencia de cualquier proceso en que se consume biomasa. Es la producida en explotaciones agrícolas, forestales o ganaderas, y los residuos de origen orgánico generados en las industrias y en los núcleos urbanos. La utilización de esta biomasa residual como aprovechamiento energético ofrece ventajas como la descontaminación producida al eliminar estos residuos, y costes reducidos.
- **Excedentes de cosechas agrícolas:** los cultivos agrícolas generadores de excedentes han estado seleccionados para fines alimenticios, de tal manera que el aprovechamiento energético de estos excedentes agrícolas debe ser coyuntural y únicamente por razones sociales o estratégicas.
- **Biomasa producida mediante cultivos energéticos (Agroenergética):** son cultivos realizados con la finalidad de producir biomasa transformable en combustible, en lugar de producir alimentos. El balance energético de la producción de biomasa energética debe ser positivo respecto a la energía tradicional empleada en las operaciones de cultivo, recolección y preparación del biocombustible. Actualmente es importante la producción de caña de azúcar en Brasil y la producción de maíz en Estados Unidos para la obtención de etanol para como combustible de automoción. En Europa se ha desarrollado esta actividad para la utilización de tierras agrícolas retiradas de cultivo para el cultivo de colza para producción de biodiésel o para el cultivo de maíz para producción de biogás. El excedente de tierras de cultivo que no son necesarias para fines alimentarios abre una vía para reorientar la actividad agraria hacia la producción de energía, como la producción de biomasa lignocelulósica para aplicaciones térmicas.
 - Cultivos productores de biomasa para empleo como combustible:
 - Especies leñosas cultivadas en alta densidad y corta rotación: eucaliptos, acacias, chopos.
 - Especies herbáceas de alta producción: cultivo de cardo o tabaco arbóreo en las tierras de secano retiradas de la producción de cereales.
 - Cultivos productores de biocarburantes (combustibles líquidos para automoción):
 - Cultivos oleaginosos productores de aceite para su transformación en biodiésel: girasol y colza. Actualmente están lejos de ser rentables para esta finalidad.
 - Cultivos productores de biomasa transformable en etanol: cereales, remolacha y caña de azúcar, y nuevos cultivos prometedores como la patata y el sorgo azucarero.

4. TECNOLOGÍAS PARA EL USO Y TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA ENERGÉTICA

4.1. Transformación de la biomasa energética

La biomasa puede aprovecharse como fuente energética por combustión directa o transformándola en otros combustibles derivados de la misma. Existen diferentes métodos de tratamiento físicos, químicos y biológicos, que dependen del origen y características de las materias primas y que permiten obtener productos sólidos, líquidos y gases, para su uso en aplicaciones industriales y domésticas muy diversas: calor, electricidad y automoción (Chung, 2013).

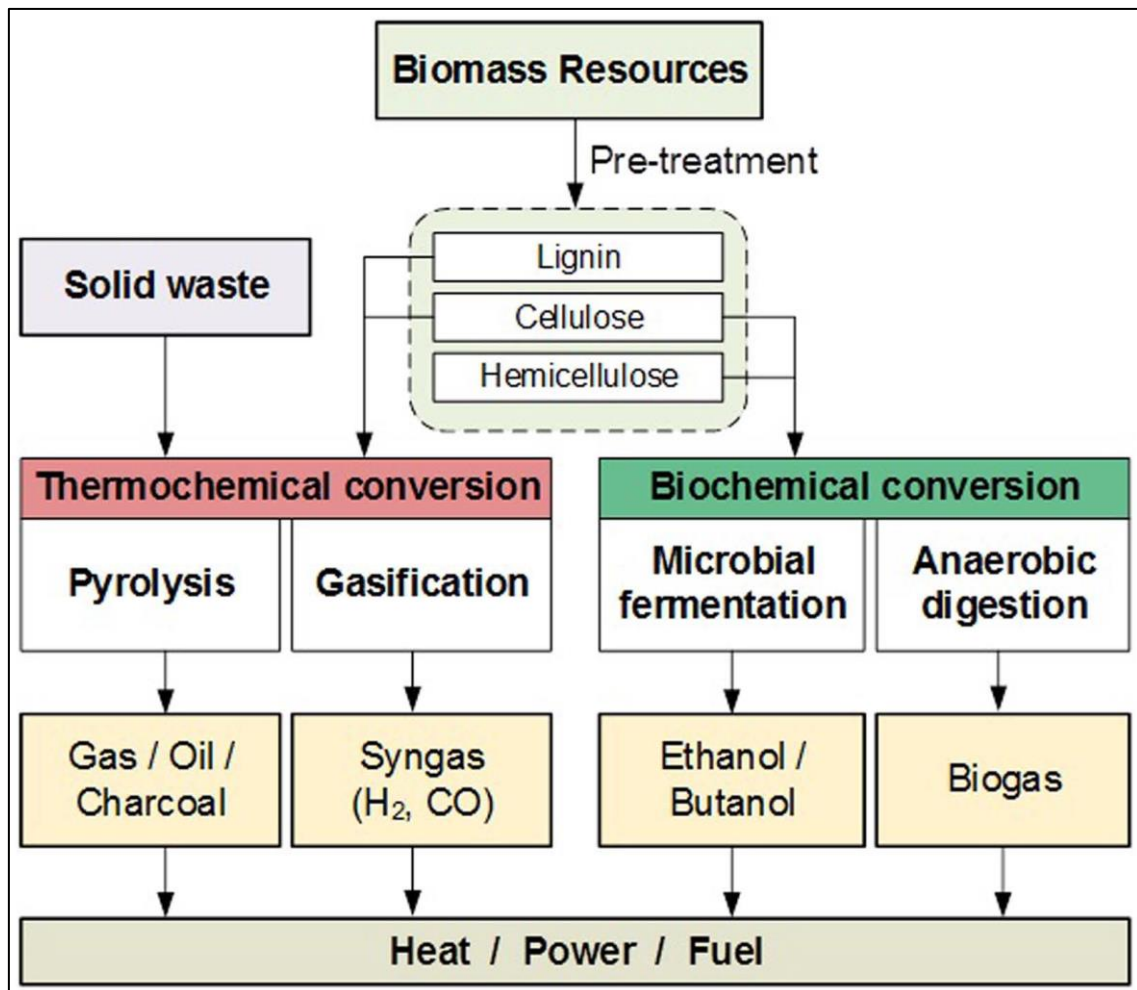


Ilustración 17. Procesos de transformación de la biomasa.

Fuente: (Chung, 2013)

Respecto al origen de las materias primas utilizadas y los productos obtenidos se distinguen los biocombustibles de 1ª y 2ª generación. Los biocombustibles de 1ª generación son el bioetanol, biodiésel y el biogás, derivados de cultivos agrícolas como las especies azucaradas, amiláceas y oleaginosas que tienen generalmente un uso primario en alimentación (caña, remolacha, cereales, girasol, colza). Los biocombustibles de 2ª generación se basan en procesos termoquímicos de transformación de materias primas lignocelulósicas como especies arbóreas, residuos como paja de cereal o las algas, que dan lugar a productos energéticos valiosos: carbón,

hidrocarburos y metanol, consiguiendo una base de recursos más amplia y sostenible ya que no entran en competencia con otros usos críticos de la biomasa. Las biorrefinerías, análogamente a las refinerías convencionales cuyo objetivo es la producción de combustibles, productos químicos y electricidad, están siendo objetivo de investigación como sistemas que contribuyan a incrementar la biomasa dentro del mercado energético y de sus productos derivados (Liew et al., 2014).

4.2. Procesos de conversión de la biomasa

La utilización de unos u otros procesos en la conversión de la biomasa dependen de las materias primas empleadas, de las transformaciones necesarias y de los principales productos energéticos obtenidos.

4.2.1. Procesos termoquímicos

Son procesos de conversión a elevadas temperaturas que se aplican fundamentalmente a la biomasa lignocelulósica seca primaria o residual.

Combustión

El objetivo básico de la combustión es la generación de energía térmica a partir de una reacción de oxidación-reducción con una estequiometría media de biomasa leñosa.

Pirólisis y Gasificación

La pirólisis consiste en la descomposición térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno, produciendo gases, líquidos piroleñosos (bioaceite) y un sólido carbonoso (char). Sus cantidades y composición dependen de la biomasa original, del tiempo de residencia, de la temperatura de pirólisis, de la velocidad de calentamiento y del tipo de reactor (A. V. Bridgwater & Bridge, 1991).

La gasificación combina la pirólisis y agentes gasificantes como el vapor de agua, oxígeno, dióxido de carbono o hidrógeno, con condiciones de operación y productos diversos.

4.2.2. Procesos por vía húmeda

Son procesos químicos y bioquímicos que se producen a bajas temperaturas.

Hidrólisis ácida y enzimática y fermentación

El objetivo primario es la obtención de líquidos azucarados fermentables a base de pentosas y hexosas (glucosa, fructosa) para la posterior producción de alcohol.

Biometanización

Consiste en procesos de digestión anaerobia que se aplican preferentemente a biomásas residuales húmedas (lodos de depuradoras, purines ganaderos), a cultivos energéticos como el maíz y a residuos sólidos urbanos (RSU), con el objetivo de obtener un biogás rico en metano y un residuo compuesto por los microorganismos y los materiales no digeridos que puede ser utilizado como biofertilizante.

Extracción y esterificación

Son procesos físicos (prensado, extracción y destilación) de las biomásas oleaginosas (soja, girasol, colza) cuya finalidad es la obtención de hidrocarburos y aceites vegetales que se pueden emplear como combustibles directamente, o convertirse en ésteres metílicos (biodiésel) utilizable en automoción, mediante reacciones de trans-esterificación con alcohol.

4.2.3. Análisis de las tecnologías de transformación de biomasa

Actualmente existen distintos grados de avance en el campo de las tecnologías de transformación de la biomasa energética. Entre las tecnologías con alto grado de desarrollo cabe citar la combustión de biomasa, el aprovechamiento energético del biogás de vertederos y lodos de depuración, la fermentación alcohólica y destilación de productos agrícolas y la esterificación de aceites vegetales para automoción (vehículos diésel). Otras tecnologías de transformación de la biomasa se encuentran en desarrollo, como la gasificación de biomasa lignocelulósica para generación de electricidad, la cogeneración con biomasa y la metanización de residuos para biogás. Respecto a tecnologías emergentes, destacan la hidrólisis de lignocelulosas (sacarificación, fermentación y destilación) y la pirólisis, gasificación y conversión a hidrocarburos e hidrógeno.

4.3. Combustión de biomasa

El objetivo de la combustión es la generación de energía térmica a partir de biomasa leñosa. La combustión es un proceso químico de oxido-reducción que se produce cuando reacciona un material combustible de naturaleza orgánica (reductor) con un comburente (oxidante), como el oxígeno atmosférico. Las reacciones de combustión se caracterizan por ser muy exotérmicas, generando gran cantidad de calor. Este desprendimiento de calor hace de la combustión un proceso fundamental en el aprovechamiento de recursos energéticos como la biomasa lignocelulósica. El calor derivado de estos procesos puede ser empleado en aplicaciones térmicas o para la generación eléctrica en centrales que pueden operar solamente con biomasa o en co-combustión con otros combustibles fósiles.

La biomasa lignocelulósica está formada por distintos componentes orgánicos (celulosa, hemicelulosa, lignina y extractos) e inorgánicos (agua, cenizas). La complejidad estructural del material y las diferencias en el comportamiento químico y térmico de cada uno de estos componentes hace que el proceso de combustión no sea homogéneo. La combustión se produce cuando los elementos combustibles de la fracción orgánica (C, H y S) se combinan con el oxígeno, dando lugar a productos parciales (CO, SO₂) o totalmente oxidados (CO₂, H₂O, SO₃) (Jenkins et al., 1998).

En un proceso de combustión de biomasa lignocelulósica se suelen distinguir cuatro etapas:

1. Secado y volatilización de compuestos ligeros.
2. Descomposición térmica de polímeros.
3. Combustión de la fracción volátil.
4. Combustión de la fracción carbonizada.

Cada una de estas etapas tiene lugar en un rango de temperaturas determinado y contribuye de forma diferente al balance energético del proceso. Si la biomasa se calienta de forma progresiva, las etapas descritas tienen lugar de forma sucesiva, aunque pueda haber un grado de

solapamiento entre ellas. Este proceso se observa de forma gráfica mediante una técnica denominada *Análisis Termogravimétrico* (TGA). Esta técnica registra la masa del combustible a medida que se calienta en condiciones controladas. La curva TG describe la evolución de la masa del material y la curva DTG muestra la derivada de la masa respecto del tiempo (dm/dt).

4.4. Gasificación de biomasa

La gasificación termoquímica es un proceso que tiene como fin la transformación de un sustrato carbonoso de naturaleza sólida en un gas combustible. Este proceso tiene lugar a temperaturas elevadas (>850 °C) y en presencia de gases reactivos (agentes gasificantes) que aportan al medio condiciones levemente oxidantes (A. V. Bridgwater, 1995).

La gasificación mineral tuvo bastante importancia comercial en el pasado. Actualmente el interés de esta tecnología está relacionado con la valorización energética de combustibles alternativos, como la biomasa lignocelulósica o los residuos sólidos.

La gasificación comercial de biomasa lignocelulósica se suele realizar en mezclas de aire/vapor de agua, con un aporte de oxígeno inferior al estequiométrico. El gas producido en estas condiciones recibe el nombre de gasógeno (gas producto, gas ciudad o gas pobre) y se caracteriza por contener hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO). El CO procede principalmente de la oxidación parcial del carbono elemental presente en el combustible y el hidrógeno molecular procede de la oxidación del hidrógeno elemental del combustible y del agua que actúa como agente gasificante (Adams et al., 2018).

El gas producto está diluido en nitrógeno atmosférico y tiene un poder calorífico limitado entre 4 y 6 MJ/Nm³, muy inferior a otros combustibles gaseosos como el biogás con 15-25 MJ/Nm³ y el gas natural con 46-45 MJ/Nm³.

La composición del gas producto depende de las condiciones del proceso y las características de la biomasa. Una composición típica podría ser la siguiente:

- N₂: 50-60 %
- H₂: 12-15 %
- CO: 15-20 %
- CO₂: 8-15 %
- CH₄: 2-4 %
- C₂H₆: < 1 %
- C₂H₄: < 1 %

Este gas puede ser empleado en distintas aplicaciones energéticas como hornos, calderas y motores para la producción de calor, electricidad e incluso para la propulsión de vehículos de transporte.

Otra alternativa tecnológicamente más avanzada supone la gasificación en oxígeno puro, en vapor de agua e en CO₂. El producto generado en estas condiciones se denomina gas de síntesis (*syngas*). Al no estar diluido en nitrógeno, su poder calorífico es más elevado (12-20 MJ/Nm³) lo que facilita su uso en aplicaciones energéticas de alta eficiencia, tales como turbinas de gas, motores y pilas de combustible.

El H₂ y el CO se pueden emplear en procesos de síntesis química para la producción de metanol y carburantes sintéticos, vía Fischer-Tropsch.

Otra opción es la separación y purificación del hidrógeno para su empleo en pilas de combustible, en procesos de hidrogenación o para la síntesis de amoníaco, mediante el proceso de Haber-Bosch.

Todas las aplicaciones descritas requieren de un proceso previo de limpieza y acondicionamiento del gas.

Los combustibles en fase gas tienen una serie de ventajas respecto a los combustibles sólidos. El estado gaseoso facilita su transporte y distribución mediante tuberías. Su alimentación a los sistemas energéticos es más precisa lo que permite conseguir eficiencias energéticas más elevadas y menores emisiones contaminantes. Los combustibles gaseosos se pueden emplear en tecnologías de alta eficiencia energética para la generación de electricidad a pequeña (motores, turbinas de gas, pilas de combustible) y gran escala (centrales de ciclo combinado). La gasificación permite la valorización energética de materiales heterogéneos y de baja calidad combustible, como los residuos urbanos e industriales.

La gasificación no es un proceso homogéneo, sino que se desarrolla en una serie de etapas, siendo las cuatro etapas principales:

1. Etapa de secado: 70-150 °C
2. Etapa pirolítica: 250-600 °C
3. Etapa de combustión: > 400 °C
4. Etapa de gasificación: > 800 °C

Si el calentamiento del sustrato es progresivo, como en los reactores de lecho móvil, las etapas se desarrollan de forma secuencial y cada una de ellas en una zona concreta del reactor. Si el calentamiento es muy rápido, como ocurre en los reactores de lecho fluidizado, las etapas tienen lugar de forma simultánea.

Los productos de unas etapas actúan como reactivos de las siguientes, condicionando el rendimiento del proceso, la composición final de los gases, así como la formación de alquitranes, partículas y otros contaminantes.

La composición elemental determina el poder calorífico del sustrato y por tanto el potencial energético del proceso. El rendimiento energético de un proceso de gasificación optimizado suele estar entre el 70-80 %. El resto de la energía química presente en el sustrato original queda almacenada en otros productos de reacción (carbón, partículas y alquitranes) o se disipa en forma de pérdidas térmicas.

La gasificación de biomasa se puede realizar en distintos sistemas de reacción. Los reactores de gasificación de biomasa más empleados a nivel comercial son los siguientes (San Miguel & Gutiérrez, 2015):

- Reactores de Lecho Móvil
Son los reactores más simples para sistemas de baja y media capacidad. La tecnología de lecho móvil es la más robusta y económica de construir. Se emplea principalmente

en procesos de pequeña y mediana potencia que pueden ser alimentados exclusivamente con biomasa.

- Lecho móvil downdraft (*en corrientes paralelas*):
 - Tª operación: 700-1200 °C
 - Agente gasificante: aire/agua
 - PCI: 4,5-5 MJ/Nm³
 - Aplicación del gas: Motor (electricidad)
- Lecho móvil updraft (*en contracorriente*):
 - Tª operación: 700-900 °C
 - Agente gasificante: aire/agua
 - PCI: 5-6 MJ/Nm³
 - Aplicación del gas: Térmica
- Reactores de Lecho Fluidizado

La velocidad de calentamiento de la biomasa es muy rápida por lo que todas las etapas del proceso de gasificación se producen de forma simultánea. Los reactores de lecho fluidizado son más caros de construir que los de lecho móvil y requieren un mayor grado de desarrollo tecnológico. En estos reactores se pueden gasificar materiales heterogéneos siempre que el tamaño de partícula sea pequeño.

 - Lecho fluidizado burbujeante:
 - Tª operación: 850-950 °C
 - Agente gasificante: aire/agua
 - PCI: 5-5,5 MJ/Nm³
 - Aplicación del gas: Motor (electricidad)
 - Lecho fluidizado circulante:
 - Tª operación: 850-1000 °C
 - Agente gasificante: Oxígeno/agua
 - PCI: 15-20 MJ/Nm³
 - Aplicación del gas: Turbina (electricidad) + síntesis
- Lecho arrastrado:

Al igual que los reactores de lecho fluidizado circulante también se emplean en procesos de muy alta capacidad que suelen emplear carbón mineral como sustrato de gasificación. Estos reactores se desarrollaron a finales del siglo XX para la gasificación de carbón a gran escala (>500 MWt). En estos reactores el combustible debe ser pulverizado.

 - Tª operación: 1500 °C
 - Agente gasificante: Oxígeno/agua
 - PCI: 15-22 MJ/Nm³
 - Aplicación del gas: Turbina (electricidad) + síntesis

El principal interés de la tecnología de gasificación es la valorización energética de biomasa lignocelulósica y residuos orgánicos en plantas de pequeña y mediana potencia. En comparación con el carbón mineral, la gasificación de biomasa tiene una serie de dificultades adicionales que están relacionadas con el menor contenido energético del sustrato, el mayor contenido en agua y el elevado contenido en volátiles, que implica una mayor formación de alquitranes. A pesar de

que los rendimientos energéticos teóricos son superiores que en la combustión, los procesos de gasificación no consiguen la fiabilidad y robustez necesaria para competir con la tecnología de combustión. El problema principal se sigue centrando en la formación de alquitranes, lo que supone un impedimento para su aplicación en sistemas de alta eficiencia energética (motores, turbinas) y más aún en procesos de síntesis química (A. V. Bridgwater, 1995).

4.5. Pirólisis de biomasa

La pirólisis es un proceso mediante el cual un material sufre una transformación química al ser expuesto a altas temperaturas en ausencia de oxígeno. Supone una etapa fundamental en el proceso de conversión termoquímica de los combustibles sólidos. Los procesos de gasificación y de combustión incluyen una etapa pirolítica inicial de descomposición térmica del combustible que condiciona las siguientes etapas oxidativas.

La pirólisis se puede definir como la degradación térmica en ausencia de agentes oxidantes, o con una concentración de oxidante lo suficientemente baja como para que los procesos de gasificación no sean significativos, que se produce a temperaturas entre 500 y 800 °C (A. V. Bridgwater & Bridge, 1991). La pirólisis de biomasa genera tres fracciones características: sólidos, líquidos y gases. Las características y la cantidad producida de cada una de las fracciones dependen de las condiciones operacionales del proceso de pirólisis: temperatura máxima, tiempo de residencia y velocidad de calentamiento (A. V. Bridgwater, 2012)

La pirólisis se emplea también en sí misma como vía de valorización energética de sólidos orgánicos. La finalidad de la pirólisis no es la producción directa de energía, sino que sirve de vía para la transformación del sustrato carbonoso en otros productos que tienen unas mejores propiedades combustibles o que pueden ser empleados como materia prima en la industria química.

La tecnología de pirólisis permite transformar la biomasa lignocelulósica en tres fracciones:

1. Un **sólido carbonizado** (carbón vegetal o char).
2. Una mezcla de gases combustibles.
3. Una mezcla de **compuestos orgánicos volátiles** (COVs), que condensan a temperatura ambiente para formar un bio-aceite.

El rendimiento, la composición y las propiedades combustibles de cada una de estas fracciones dependen principalmente de:

1. Diseño del reactor.
2. Condiciones del proceso.
 - a) Temperatura
 - b) Velocidad de calentamiento
 - c) Tiempo de residencia
3. Características de la biomasa.
 - d) Composición química
 - e) Humedad
 - f) Contenido de volátiles
 - g) Tamaño de partícula

h) Elementos catalíticos

La siguiente tabla describe las condiciones de operación y los rendimientos típicos de las de distintas tecnologías de pirólisis, en comparación con otros procesos oxidativos de transformación termoquímica (gasificación y combustión).

Tabla 6. Tecnologías termoquímicas para la transformación de biomasa lignocelulósica
Fuente: (San Miguel & Gutiérrez, 2015)

Proceso		Rendimiento de productos (% masa)			Condiciones
		Líquido	Carbón	Gas	
Pirólisis	Torrefacción	0-5	85-90	10-15	Temperatura: muy baja (250-300 °C) Velocidad de calentamiento: baja (< 2 °C/s) Tiempo de residencia: elevado (15-60 min) Atmósfera inerte
	Lenta (Carbonización)	20-30	30-40	30-40	Temperatura: baja (400-700 °C) Velocidad de calentamiento: baja (< 1 °C/s) Tiempo de residencia: elevado (5-48 h) Atmósfera inerte
	Rápida	65-75	10-15	10-20	Temperatura: moderada (450-550 °C) Velocidad de calentamiento: rápida (> 500 °C/s) Tiempo de residencia: corto (< 2 s) Atmósfera inerte
	Flash	5-10	20-30	60-70	Temperatura: elevada (800-1000 °C) Velocidad de calentamiento: rápida (> 10 °C/s) Tiempo de residencia de vapores: corto (< 10 s) Atmósfera inerte
Gasificación		0-5	5-10	85-95	Temperatura: muy elevada (800-1000 °C) Condiciones levemente oxidante
Combustión		0	0-5	95-100	Temperatura: alta (700-900 °C) Condiciones muy oxidantes

5. PIRÓLISIS DE BIOMASA

Las tecnologías de pirólisis tienen como fin la transformación de la biomasa lignocelulósica en otros productos (sólidos, líquidos y gases) con mejores propiedades o con aplicaciones en la industria química.

En función de las condiciones de operación y del diseño del proceso se han desarrollado sistemas que permiten modificar el rendimiento y la composición de cada una de estas fracciones.

La pirólisis rápida es una tecnología en fase de demostración que tiene como objetivo la producción de un producto condensable denominado bioaceite o biocrudo. A pesar de su potencial, el éxito comercial de esta tecnología es muy reducido debido principalmente a las propiedades químicas y combustibles de este bioaceite, que no permiten que sea empleado directamente en sistemas de transformación energética de alta eficiencia (motores, turbina, etc.). En la actualidad se investiga en el desarrollo de procesos que permitan mejorar las propiedades de este combustible y sus posibles aplicaciones en la industria química.

La tecnología de carbonización tiene como objetivo maximizar el rendimiento de sólidos que tienen propiedades combustibles mejoradas en comparación con la biomasa original.

5.1. Bases bioquímicas de la pirólisis de biomasa

Los compuestos orgánicos están formados por átomos (C, H, O principalmente) unidos entre sí mediante enlaces covalentes. Al aumentar la temperatura, estos átomos aumentan su energía de vibración. Cuando la energía cinética asociada a este movimiento excede la energía potencial del enlace químico, la unión se rompe.

Los productos primarios suelen ser muy inestables al ser de naturaleza radicalaria. Como consecuencia, la etapa inicial de lisis molecular suele venir acompañada de una reestructuración electrónica que puede incluir un amplio rango de reacciones intra e intermoleculares de eliminación, sustitución, adición recombinación, ciclación y aromatización (San Miguel & Gutiérrez, 2015).

La pirólisis de un compuesto simple, como la glucosa o el ácido acético, es de por sí un proceso muy complejo que implica distintas vías de reacción que tienen lugar de forma consecutiva y/o simultánea. La complejidad aumenta notablemente cuando el sustrato de reacción es un material compuesto con una variedad de enlaces muy amplia, como ocurre en el caso de la biomasa lignocelulósica (San Miguel & Gutiérrez, 2015).

Estructura y composición de la biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica está formada principalmente por tres polímeros estructurales (celulosa, hemicelulosa y lignina) y suele contener además agua (10-50%), extractos orgánicos (0-15%) y material mineral (0-15%):

- **Polisacáridos estructurales:**
 - **Celulosa:** homopolisacárido cristalino lineal formado por unidades de D-glucosa unidas mediante enlaces glucosídicos $\beta(1-4)$.

- **Hemicelulosa:** heteropolisacárido formado por unidades de pentosas, hexosas y ácido glucorónico, unidas también mediante enlaces glucosídicos $\beta(1-4)$.
- **Lignina:** polímero aromático con una estructura ramificada tridimensional formado por unidades de fenilpropano. Su contenido en oxígeno es del 20-25%, muy inferior al de la celulosa y la hemicelulosa que es del 49%.
- **Agua (10-50%):** puede estar presente en la biomasa lignocelulósica en forma libre o en forma ligada.
- **Extractos orgánicos (0-15%):** confieren a la biomasa lignocelulósica características específicas (olor, color, resistencia mecánica, biológica, impermeabilidad al agua, etc.), y pueden ser de distinta naturaleza química: ácidos grasos, triglicéridos, terpenoides, taninos, cauchos, ceras, alcaloides, proteínas, carbohidratos, etc.
- **Material Mineral (0-15%):** se caracteriza por la presencia de sílice, metales alcalinos (potasio y sodio) y alcalinotérreos (calcio y magnesio), y en concentraciones menores otros metales como el hierro y el manganeso. Estos metales suelen estar en forma de óxidos, silicatos, carbonatos, sulfatos, cloruros y fosfatos. La concentración de metales pesados como el cadmio, plomo zinc, cromo o níquel es muy reducida, mucho menor que en el carbón mineral, y va asociada a la contaminación.

5.2. Pirólisis de los componentes poliméricos de la biomasa

5.2.1. Descomposición térmica de los polisacáridos estructurales

El punto más frágil en las moléculas de celulosa y hemicelulosa es la unión (C-O) del enlace glucosídico. Esto significa que si el proceso de pirólisis se desarrolla a una temperatura muy moderada, la cadena polimérica se fractura de forma prioritaria en ese punto siguiendo un mecanismo denominado de *rotura aleatoria*. Esta rotura evoluciona hacia la formación de monómeros y estructuras oligoméricas anhidras.

En condiciones ideales (temperatura < 350 °C) la pirólisis de celulosa consigue rendimientos muy elevados de 1,6-anhidro- β -D-glucopiranososa (levoglucosán) y 1,6-anhidro- β -D-glucofuranosa.

Si las condiciones de degradación son más agresivas (temperatura más elevada) o si la biomasa contiene en su estructura especies catalíticas (K, Na, Ca), se generan otras rutas secundarias de descomposición molecular que implican la rotura de enlaces C-C en los anillos piranósicos y furanósicos. En este caso, el polímero se fracciona de una forma más desordenada generando una mezcla compleja de compuestos orgánicos oxigenados (ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos, alcoholes) y gases (monóxido y dióxido de carbono, agua hidrógeno, metano, etc.) (San Miguel & Gutiérrez, 2015).

5.2.2. Descomposición térmica de la lignina

La descomposición térmica de la lignina se inicia mediante la ruptura de los enlaces éter en posición β -O-4 de las unidades de fenilpropano. Las estructuras radicalarias que se forman se estabilizan mediante reacciones de sustitución de hidrógeno intra e intermolecular que causan la despolimerización aleatoria del material. El resultado final es la formación de estructuras oligoméricas y monoméricas que reproducen las estructuras fenólicas características de la lignina: alcoholes de tipo p-coumaril, p-coniferil y p-sinapil (Wu et al., 2009).

Como ocurre en los polisacáridos estructurales, la presencia de elementos catalíticos promueve la ruptura de otros enlaces menos débiles y de estructuras aromáticas. Esto reduce la concentración de compuestos fenólicos en los productos finales de reacción e incrementa la concentración de moléculas orgánicas de menor tamaño, similares a las descritas para la celulosa y hemicelulosa.

5.2.3. Reacciones de carbonización

Durante la pirólisis, las reacciones de lisis molecular (que llevan a la formación de especies volátiles y gases permanentes) compiten con las de carbonización (que conducen a la formación de estructuras sólidas de mayor peso molecular). Las bases químicas de la carbonización se describen en publicaciones clásicas como las de Lewis (Lewis, 1982) y Oberlin (Oberlin, 1984). La formación de carbón requiere que los productos intermedios sufran reacciones de recombinación y polimerización intra o intermolecular. Esta ruta se favorece cuando existe una interacción física entre reactivos, productos intermedios y se realiza de forma lenta (baja temperatura y velocidad de calentamiento), cuando el tamaño de partícula de la biomasa es grande (los vapores difunden lentamente hasta el exterior de la partícula) y cuando el tiempo de residencia de los productos de reacción es elevado (recirculación de vapores o bajo caudal de gas de transferencia).

Algunas estructuras moleculares son más favorables a la formación de carbón. Por ejemplo, la estructura tridimensional y aromática de la lignina favorece las reacciones de recombinación intramolecular. La celulosa, sin embargo, genera una fracción carbonosa muy reducida debido a que la descomposición térmica de este polímero lineal produce compuestos volátiles que pasan rápidamente a fase gas. La hemicelulosa produce más estructuras carbonizadas que la celulosa debido a su estructura ramificada y menos homogénea.

A temperaturas superiores a 900 °C, los productos primarios de carbonización pueden sufrir reacciones adicionales de aromatización y condensación que dan lugar a la formación de estructuras poliaromáticas y semigrafíticas más estables. Las temperaturas necesarias para que ocurra esta reordenación molecular suelen ser muy superiores, por lo que esta etapa de grafitización tiene poca incidencia en procesos convencionales de pirólisis de biomasa.

5.3. Etapas del proceso de pirólisis de biomasa

En un proceso de transformación pirolítica de biomasa lignocelulósica se observan cuatro etapas que tienen lugar de forma sucesiva si el calentamiento es suficientemente lento:

1. **Etapas de Secado:** a temperaturas entre 80-100 °C se evapora la humedad contenida en la biomasa. Esta etapa es muy endotérmica debido al elevado calor de vaporización del agua. El secado (natural o forzado) de la biomasa antes de ser sometida a pirólisis permite reducir el consumo energético de esta etapa e incrementar el rendimiento energético del proceso.
2. **Etapas de Deshidratación:** tiene lugar a temperaturas entre 150-300 °C e implica la deshidratación de los polisacáridos estructurales (celulosa y hemicelulosa). Las reacciones de deshidratación propiamente dichas son levemente exotérmicas y propician la formación de estructuras poliméricas y oligoméricas deshidratadas. En esta etapa se forman gases permanentes (CO y CO₂) y agua.

3. **Etapa de Pirólisis:** a temperaturas entre 200-600 °C tiene lugar la descomposición térmica de los polímeros que forman la biomasa lignocelulósica. Esto da lugar a la formación de biomasa carbonizada, vapores condensables (incluyendo agua y compuestos orgánicos volátiles) y gases permanentes.
4. **Etapa de carbonización:** a temperaturas a 800-1.000 °C tienen lugar reacciones de aromatización y condensación que llevan a la formación de estructuras semigrafíticas características de los materiales con un mayor grado de carbonización.

El comportamiento de los componentes poliméricos de la biomasa lignocelulósica durante el proceso de pirólisis se describen la siguiente figura, que muestra el análisis termogravimétrico (TGA) de la celulosa, hemicelulosa y lignina en una atmósfera de nitrógeno (Yang et al., 2007) (Wu et al., 2009).

El gráfico muestra cómo la lignina y la hemicelulosa comienzan a descomponerse a temperaturas muy bajas (200 °C). La pérdida de peso en el caso de la lignina es muy progresiva debido a la heterogeneidad del material y también a que las reacciones de lisis entran en competencia con las de carbonización. El residuo sólido que queda al final del proceso de pirólisis (600 °C) es muy elevado en el caso de la lignina (65,2 %) y la hemicelulosa (34,2 %), lo que confirma la capacidad de formación de material carbonizado por parte de estos dos polímeros.

La naturaleza cristalina de la celulosa hace que este polímero sea más resistente a la degradación térmica y que no se observen pérdidas superiores hasta temperaturas superiores a los 350 °C. Sin embargo, una vez iniciado, el proceso de descomposición es muy rápido debido a la homogeneidad y a la estructura lineal del polímero, que no favorece las reacciones de carbonización. Casi la totalidad de este material se transforma en productos volátiles durante el proceso pirolítico (solo 5,9 % de sólidos a 600 °C).

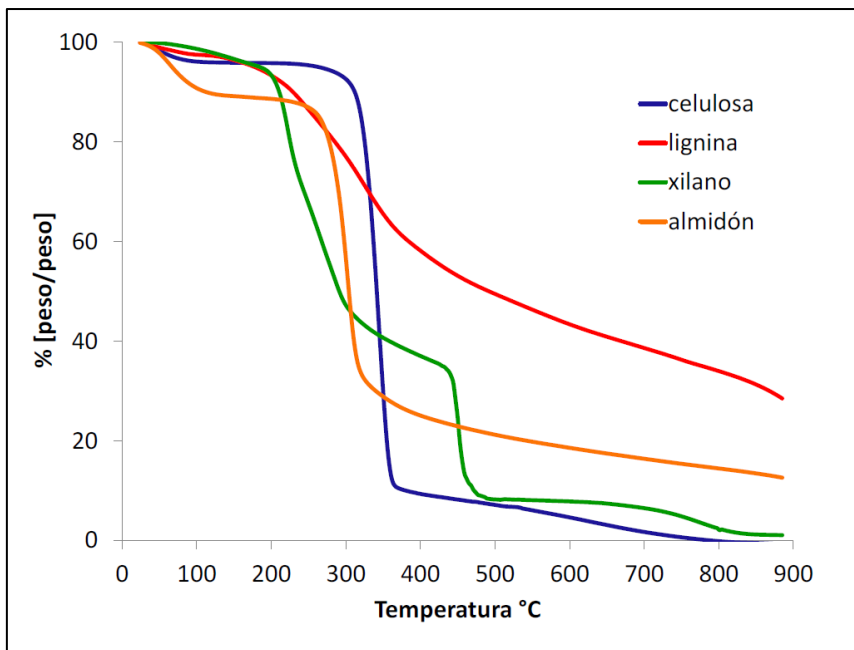


Ilustración 18. Análisis Termogravimétrico en atmósfera inerte de los componentes poliméricos de la lignocelulosa y almidón

Fuente: (Domínguez et al., 2016)

Esta figura muestra el Análisis Termogravimétrico (TGA) de la celulosa, xilano (hemicelulosa), lignina y almidón, en una atmósfera de nitrógeno (Wu et al., 2009b) (Sánchez et al., 2017). (Para todos los polímeros analizados se observa una pérdida de masa para temperaturas entre los 100 y 150 °C. Esta pérdida de agua se puede asociar a la pérdida de agua de los polímeros. En la celulosa, lignina y xilano esta pérdida de masa es alrededor del 5%, mientras que el almidón presenta una pérdida de masa del 10% aproximadamente. El xilano presenta pérdidas significativas de masa entre los 250 y 450 °C (50% aprox.) y 450 a 500 °C (30% aprox.), por encima de esta temperatura se observa una pérdida suave de la masa. La celulosa presenta una caída significativa entre los 320 y 350 °C (85% aprox.), por encima de esta temperatura se observa una pérdida suave de la masa hasta valores mínimos de masa a los 900 °C. El almidón presenta su mayor pérdida de masa entre los 250 y 350 °C (70% aprox.), por encima de esta temperatura se observa una caída suave de la masa hasta un mínimo del 10% a temperaturas en torno a 900 °C. Finalmente la lignina presenta su mayor pérdida de masa entre los 200 y 400 °C (30% aprox.), para temperaturas por encima de los 400 °C se observa una pérdida suave de la masa, hasta valores mínimos de peso de un 40%.

El gráfico muestra cómo la lignina y la hemicelulosa comienzan a descomponerse a temperaturas muy bajas (200 °C). La pérdida de peso en el caso de la lignina es muy progresiva debido a la heterogeneidad del material y también a que las reacciones de lisis entran en competencia con las de carbonización. El residuo sólido que queda al final del proceso de pirólisis (600 °C) es muy elevado en el caso de la lignina (65,2 %) y la hemicelulosa (34,2 %), lo que confirma la capacidad de formación de material carbonizado por parte de estos dos polímeros.

La naturaleza cristalina de la celulosa hace que este polímero sea más resistente a la degradación térmica y que no se observen pérdidas superiores hasta temperaturas superiores a los 350 °C. Sin embargo, una vez iniciado, el proceso de descomposición es muy rápido debido a la homogeneidad y a la estructura lineal del polímero, que no favorece las reacciones de carbonización. Casi la totalidad de este material se transforma en productos volátiles durante el proceso pirolítico (solo 2,9 % de sólidos a 600 °C).

5.4. La pirólisis como etapa de un proceso termoquímico

La pirólisis es una etapa fundamental en los procesos de transformación oxidativa de combustibles sólidos. Tanto la combustión como la gasificación de biomasa lignocelulósica se inician con una etapa de secado del sustrato de reacción seguida de una etapa pirolítica que supone la descomposición térmica de sus componentes poliméricos.

Estas reacciones pirolíticas son más rápidas que las reacciones de combustión y gasificación, por lo que estos procesos oxidativos (combustión y gasificación) tienen lugar de forma preferente sobre los productos de descomposición (material carbonizado, compuestos orgánicos volátiles y gases de pirólisis), y no sobre la biomasa original.

La etapa pirolítica es responsable de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs) y gases desde el combustible sólido. La formación de estas especies combustibles facilita el proceso de combustión (reduce la temperatura de ignición) y es responsable de la combustión en llama. En un proceso de gasificación, la formación de COVs durante la etapa pirolítica conlleva una mayor

presencia de alquitranes primarios en el gas producto. La biomasa lignocelulósica suele tener un mayor contenido de volátiles que el carbón mineral. Esto se puede reducir mediante carbonización o torrefacción.

5.5. La pirólisis como vía de valorización energética

La pirólisis se puede emplear como vía de valorización energética de materiales orgánicos. La pirólisis se suele describir como una tecnología versátil, ya que el proceso se puede adaptar con el fin de priorizar el rendimiento de determinadas fracciones (sólido carbonizado, bio-aceites o gases) o la formación de determinados compuestos de interés. Esta versatilidad puede ser contraproducente debido a la falta de homogeneidad y estandarización de estos productos.

Los principales parámetros de diseño y operación en un proceso de pirólisis de biomasa son:

- La temperatura
- La velocidad de calentamiento
- El tiempo de residencia (de reactivos y productos)

El tamaño de partícula condiciona de forma considerable estos dos últimos, debido a la baja conductividad térmica de la biomasa y las dificultades de difusión de los productos de pirólisis desde el interior de las partículas.

La siguiente tabla muestra los distintos procesos de pirólisis en función de las condiciones generales de operación (A. V. Bridgwater & Bridge, 1991).

Tabla 7. Distintos procesos de pirólisis en función de las condiciones de operación
Fuente: (San Miguel & Gutiérrez, 2015)

Tip de Pirólisis	Tiempo de residencia	Velocidad de calentamiento	Máxima temperatura (°C)	Productos mayoritarios
Carbonización	horas - días	Muy lenta	400	Carbón
Convencional	5 - 30 min	Lenta	600	Bio-combustible Carbón Gas
Rápida	0,5-5 s	Media - Alta	650	Bio-combustible
Flash	< 1 s	Alta	< 650	Bio-combustible Químicos Gas combustible
Ultra	< 0,5-5 s	Muy alta	1000	Químicos Gas combustible

La **pirólisis lenta** se ha empleado desde tiempos inmemorables para la transformación de madera en carbón vegetal.

La **torrefacción** es una forma de carbonización parcial que se desarrolla a bajas temperaturas con el fin de maximizar el rendimiento de la fracción sólida.

La **pirólisis rápida** es una tecnología reciente que tiene como objetivo maximizar la formación de productos condensables (bioaceites de pirólisis) (A. V. Bridgwater, 2012).

La **pirólisis flash** se lleva a cabo en condiciones más agresivas con el fin de favorecer la formación de gases combustibles.

En ocasiones los términos *pirólisis flash* y *pirólisis rápida* se emplean indistintamente. La pirólisis flash está muy poco estudiada en comparación con las otras tecnologías descritas.

5.6. Pirólisis rápida de biomasa lignocelulósica

La pirólisis rápida fue desarrollada en la década de 1980 y tiene como objetivo la conversión de biomasa lignocelulósica en un aceite combustible.

Maximizar la formación de compuestos orgánicos condensables requiere minimizar las reacciones secundarias de craqueo (que dan lugar a la formación de gases) y recombinación (que originan sólidos).

Esto se consigue cuando el proceso de pirólisis se lleva a cabo de la siguiente forma:

- Temperaturas de pirólisis relativamente bajas: 450-550 °C.
- Velocidades de calentamiento muy rápidas: > 500 °C/s.
- Tiempos de residencia de los vapores de reacción muy reducidos: < 2 s.
- Enfriamiento y condensación muy rápidos de los productos de reacción.

El aceite de pirólisis resultante, también denominado bio-crudo, se puede usar directamente en aplicaciones energéticas o puede emplearse como materia prima para la producción de combustibles y productos químicos refinados (A. V. Bridgwater, 2012).

A pesar de este potencial, el éxito de esta tecnología está siendo muy reducido debido a los elevados costes de producción y sobre todo a las propiedades del aceite de pirólisis, que son muy diferentes a los combustibles derivados del petróleo.

Reactores para pirólisis rápida de biomasa

Los reactores empleados en procesos de pirólisis rápida deben cumplir con las siguientes condiciones de operación:

- Velocidad de calentamiento de la biomasa muy rápida.
- Tiempo de residencia de la fracción volátil muy reducido.

Los primeros reactores para la pirólisis rápida de biomasa se desarrollaron en base a la tecnología de lecho fluidizado. El principal problema de este diseño es que requiere un caudal elevado de gas de transferencia que diluye la fracción volátil y dificulta la etapa de condensación. Para evitar este problema, se desarrollaron otros reactores como los de cono rotatorio, los reactores ablativos o los de tipo Auger (San Miguel & Gutiérrez, 2015).

1. Reactores de Lecho Fluidizado (Burbujeante, Circulante, en Fuente)
2. Reactores de Cono Rotatorio

3. Reactores Ablativos de Disco Rotatorio
4. Reactores de Tornillo tipo Auger
5. Pirólisis a Baja Presión

5.6.1. Bioaceite de pirólisis

El objetivo de la pirólisis rápida es transformar la biomasa lignocelulósica en un combustible líquido llamado *biocrudo* o *bioaceite de pirólisis*, cuyas características y posibles aplicaciones se exponen a continuación. El aceite de pirólisis es un líquido de color pardo, con apariencia homogénea y un fuerte olor ahumado. Desde el punto de vista estructural, se trata de una emulsión formada por una fase acuosa continua que estabiliza una fase orgánica discontinua.

La fase acuosa (FA) contiene en disolución compuestos orgánicos ligeros que provienen principalmente de la descomposición de los polisacáridos estructurales (celulosa y hemicelulosa) presentes en la biomasa.

La fase orgánica (FO) está formada por productos aromáticos de elevado peso molecular, insolubles en agua y que provienen principalmente de la descomposición de la lignina.

Se han publicado numerosos trabajos en los que se analizan las propiedades químicas, físicas y combustibles de estos bioaceites, entre los cuales cabe destacar el documento publicado por (Lehto et al., 2013) del instituto VTT de Finlandia, en el que se describe metodología estandarizada para su caracterización.

El bioaceite no es un material uniforme sino que sus propiedades varían en función del tipo de biomasa empleada para su producción, el diseño del proceso, las condiciones de pirólisis y las condiciones de condensación.

La siguiente tabla muestra las características generales de un bioaceite típico y se compara con otros combustibles líquidos convencionales de origen fósil y biomásico:

Tabla 8. Características del bioaceite de pirólisis típico comparado con otros combustibles líquidos convencionales
Fuente: (San Miguel & Gutiérrez, 2015)

Características	Bioaceite	Fueloil pesado	Diésel	Biodiésel	Etanol
Contenido en humedad (wt %)	20-30	<0,1	<0,05	<0,05	<0,05
pH	2,5-3,0	-	-	-	-
Densidad (kg7m ³)	1100-1250	950	820-860	860-900	794
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	15-1+9	40	45	36	30
Densidad energética (GJ/m ³)	17-22	38	38	31	24
Viscosidad a 40 °C (cP)	20-500	180	02-may	3,5-5,0	1,2
Temperatura de inflamación (°C)	45-100	90	60	150	12,8
Solubilidad en agua	50% aprox	No	No	No	No
Análisis elemental (% masa base seca)					
C	45-55	85	84-87	75-80	52,2
H	6-8	11	15-32	42339	13,1
O	40-50	1,0	< 0,1	10-11	34,7
N	0,1-0,5	0,3	< 0,1	< 0,1	-
S	< 0,05	1,5-2,5	< 0,001	< 0,001	-

5.6.1.1. Agua

El agua es un componente fundamental del bioaceite de pirólisis. El contenido suele variar entre un 20-30 %. La mayor parte de esta agua (60-75 %) proviene de la humedad contenida en la biomasa original y el resto se forma en las reacciones de pirólisis. Esta agua no se puede extraer por evaporación (debido a la inestabilidad térmica del bioaceite), por lo que la mejor forma de ajustar su contenido en el bioaceite es controlar el grado de humedad de la biomasa original (entre 8-12 %).

El agua tiene un impacto negativo en las propiedades combustibles del aceite de pirólisis ya que reduce su poder calorífico, reduce su temperatura de combustión, incrementa la temperatura de ignición y favorece la formación de inquemados (CO, COVs). Sin embargo, tiene que estar en cantidades suficientes como para que el bioaceite no tenga una viscosidad excesiva y no se desestabilice la emulsión.

5.6.1.2. Poder calorífico y densidad energética

El contenido energético del bioaceite es similar al de la biomasa original (15-20 MJ/kg). Este valor es inferior al de los derivados del petróleo (40-45 MJ/kg) y al de los carburantes convencionales de origen biológico (biodiesel = 36 MJ/kg; etanol = 30 MJ/kg). Este menor contenido energético se debe principalmente a la elevada concentración de oxígeno y agua.

El bioaceite tiene una densidad másica muy alta (1.100-1.250 kg/m³) que compensa en parte su menor poder calorífico. La densidad energética en torno a los 19-22 GJ/m³, un valor 3-8 veces mayor a la biomasa original pero un 40-45 % inferior a los combustibles derivados del petróleo.

5.6.1.3. Viscosidad

La viscosidad (a 40 °C) del bioaceite fresco (entre 20-500 cP) es muy superior a la de los derivados del petróleo, lo que dificulta su bombeo, inyección y atomización en sistemas energéticos. Este valor varía en función del contenido en agua. Una forma de reducir la viscosidad es mediante pre-calentamiento del aceite. Este tratamiento debe realizarse a temperaturas moderadas (50-75 °C) y durante tiempos cortos para evitar reacciones de recombinación y polimerización (que incrementarían la viscosidad). La viscosidad del bioaceite se puede reducir también mediante adición de disolventes polares (alcoholes) o mediante formación de emulsiones con combustibles fósiles.

5.6.1.4. Estabilidad química, térmica y envejecimiento

El aceite de pirólisis tiene una cierta inestabilidad química que hace que sus propiedades combustibles varíen con el tiempo (aumento de viscosidad, incremento del tamaño molecular medio y separación de fases). Desde el punto de vista químico, las reacciones de envejecimiento más comunes son las siguientes:

- Recombinación por reacción entre hidrocarburos insaturados.
- Esterificación entre grupos carboxilos y carbonilos.
- Eterificación entre grupos carbonilos e hidroxilos.

Estas reacciones son lentas a temperatura ambiente pero se aceleran con la temperatura y con la presencia de metales alcalinos (Na, K). Debido a esta inestabilidad térmica, el bioaceite no

puede ser vaporizado, destilado y/o secado por medios térmicos. La adición de disolventes polares (etanol, metanol) reduce la inestabilidad química del aceite, permitiendo su almacenamiento durante periodos más prolongados.

5.6.1.5. Sólidos en suspensión

El bioaceite de pirólisis suele contener partículas en suspensión (0,01-2,0 % en masa). El contenido depende del tipo de reactor de pirólisis empleado en su producción y del sistema de separación de sólidos (ciclones simples, múltiples, filtro cerámico, etc.). La presencia de estos sólidos supone un problema importante debido a la erosión mecánica que producen en los sistemas de transformación energética (inyectores, bombas, válvulas, cilindros, álabes de turbina, et.). Además, la ceniza de la biomasa contiene metales (K, Na, Ca) que catalizan las reacciones de envejecimiento. Estas partículas no se pueden separar por filtración del aceite una vez condensado, debido a su estructura coloidal.

5.6.1.6. Acidez y compatibilidad de materiales

La presencia de ácidos orgánicos y otros compuestos reactivos hacen que el bioaceite tenga un pH muy ácido (2,0-3,5) y sea muy corrosivo. Los materiales que van a estar en contacto con el bioaceite durante su transporte, almacenamiento o aplicación (motores, calderas, boquillas, bombas, tuberías, tanques, etc.) deben estar contruidos con materiales compatibles. Se ha descrito que el acero inoxidable, los polímeros olefinicos (PP, PEAD, PEBD) y los polímeros halogenados (PVC, Teflón®, Viton®) son compatibles con el bioaceite de pirólisis.

5.6.1.7. Composición química

La composición química del bioaceite varía en función del tipo de biomasa y las condiciones de pirólisis y condensación. Los compuestos más habituales se describen a continuación:

- **Ácidos carboxílicos:** acético y fórmico.
- **Cetonas:** acetona, 2-propanona, 2-butanona.
- **Aldehídos:** formaldehído, acetaldehído.
- **Hidroxicetonas:** 1-hidroxi-2-propanona, 1-hidroxi-2-butanona.
- **Hidroxialdehídos:** hidroxiacetaldehído.
- **Alcoholes:** metanol, etanol.
- Derivados de anillos piranósidos y furanósidos: furfural, 5-hidroximetil furfural.
- **Anhidrozúcares:** levoglucosán.
- **Compuestos fenólicos:** alcoholes de tipo p-coumaril, p-coniferil y p-sinapil.

El bioaceite producido en sistemas convencionales no contiene compuestos mayoritarios. La concentración de ácido acético, que es el compuesto más abundante en la mayoría de los bioaceites descritos en la literatura, suele ser inferior al 5 %.

5.6.2. Aplicaciones de los aceites de pirólisis

La ventaja principal del bioaceite de pirólisis, respecto a la biomasa lignocelulósica original, es su mayor densidad energética y su estado líquido. En teoría, estas propiedades facilitan su transporte y distribución y permiten su uso en aplicaciones de alta eficiencia energética como motores o turbinas.

La transformación pirolítica de biomasa lignocelulósica en aceites combustibles es técnicamente viable. Sin embargo, hasta el momento, el éxito comercial de esta actividad es mínimo. La única aplicación comercial del bioaceite actualmente es la producción de aditivos alimentarios (saborizantes ahumados).

Esto tiene dos causas fundamentales. La primera es el elevado coste de producción del bioaceite, que no puede competir con otros combustibles fósiles o renovables (incluyendo la biomasa sólida). La segunda es la calidad del combustible, que es muy inferior al de los derivados del petróleo (menor poder calorífico, corrosivo, inestabilidad térmica y química, elevada viscosidad, presencia de agua, presencia de partículas).

En la actualidad se continúa investigando para producir bioaceites con mejores propiedades combustibles y para adaptar los sistemas energéticos actuales a las características de estos combustibles alternativos.

A continuación se muestra las aplicaciones con mayor potencial de consumo:

5.6.2.1. Aplicaciones energéticas directas

Con el fin de facilitar el uso comercial de este combustible, el Comité Europeo de Normalización (CEN) ha creado un grupo de trabajo que tiene como fin estandarizar las propiedades de estos aceites para distintas aplicaciones (CEN/BT/WG 149. Combustibles alternativos líquidos y gaseosos) (Lehto et al., 2013).

Una de ellas es la producción térmica industrial en calderas y hornos en sustitución del fueloil convencional. Estos sistemas se deben arrancar y apagar con un combustible auxiliar (gas natural, fueloil). Para reducir su viscosidad y facilitar su atomización se recomienda precalentar el aceite (60-75 °C). Debido a la presencia de agua, el uso de bioaceite incrementa las emisiones de CO y partículas en este tipo de sistemas.

Otra forma de aprovechamiento energético más sencilla es el uso del bioaceite en centrales termoeléctricas en co-combustión con otros combustibles convencionales (carbón, fueloil o gas natural). Los trabajos publicados describen que aportaciones inferiores al 10% no generan problemas de emisiones contaminantes. La inversión necesaria para adaptar las centrales al consumo de bioaceite es muy baja. El principal obstáculo a esta actividad es económico, ya que los menores gastos de transporte y alimentación no compensan el coste de producción del bioaceite.

5.6.2.2. Aplicaciones energéticas indirectas

Una aplicación indirecta del bioaceite de pirólisis es su utilización como sustrato de gasificación en plantas de gasificación tanto convencionales como integradas en ciclos combinados (GICC), aunque la mala estabilidad térmica del aceite supone el principal problema al formar depósitos carbonosos en el reactor de gasificación.

Otra de las aplicaciones con mayor potencial es el uso de bioaceite de pirólisis o biocrudo como materia prima en refinerías convencionales o especialmente diseñadas para este producto (biorrefinerías), donde se transforma el bioaceite original en otros productos energéticos o químicos de mayor calidad.

- **Materia prima en procesos químicos**

La utilización de los bioaceites como fuente de productos químicos está limitada al no contener especies mayoritarias. El componente principal suele ser el ácido acético que suele estar en concentraciones inferiores al 5%. Se han desarrollado distintos métodos de extracción con disolventes que permiten la separación y purificación de los componentes (Mohan et al., 2006).

La descomposición térmica de celulosa pura (algodón) en ausencia de componentes minerales (lavado ácido) y en condiciones muy poco agresivas (temperaturas bajas) produce concentraciones muy elevadas de anhidroazúcares (levoglucosán), hasta el 58%, que podrían emplearse en la síntesis de antibióticos, agentes inmunosupresores y lactonas.

La pirólisis de lignina genera compuestos fenólicos que podrían ser empleados en la fabricación de adhesivos, como alternativa a las resinas fenólicas derivadas del petróleo.

También se ha investigado la producción de fertilizantes que contienen mezcla de aceites de pirólisis y compuestos nitrogenados (amoníaco/urea). Los grupos carboxílicos del bioaceite reaccionan con el amoníaco para dar amidas, que son poco solubles en agua y liberan al medio los nutrientes de forma lenta.

- **Transformación del aceite de pirólisis**

El aceite de pirólisis tiene una serie de propiedades que afectan negativamente a su aplicación directa como vector energético. No obstante, existen algunas estrategias que permiten mejorar sus propiedades combustibles.

- **Mezcla de bioaceites con otros combustibles**

Debido a su elevada polaridad el bioaceite es miscible en disolventes polares como el metanol, etanol o acetona. Estos compuestos reducen la viscosidad del aceite, mejora su estabilidad térmica y retardan las reacciones de envejecimiento. Aunque el bioaceite no es miscible en hidrocarburos (diésel, fueloil) forma emulsiones estables si se añaden al medio surfactantes (emulsionantes), que son sustancias que permiten conseguir o mantener una emulsión, aunque esta opción no es económicamente viable en la actualidad debido a su alto coste.

- **Tratamientos termocatalíticos**

Existe mucha actividad investigadora en torno a la transformación catalítica de los bioaceites de pirólisis. Las técnicas desarrolladas suelen ser adaptaciones de procesos comerciales empleados para el refinado de petróleos. Algunos de estos tratamientos buscan la eliminación de grupos oxigenados: descarbonilación, descarboxilación, hidrodeseoxigenación. Otros tratamientos se utilizan para reducir el tamaño molecular: craqueo, hidrocraqueo, y otros tratamientos sirven para incrementar el grado de saturación de los componentes del bioaceite: hidrogenación (Dickerson & Soria, 2013).

5.7. Pirólisis lenta o carbonización de biomasa lignocelulósica

La carbonización es un proceso pirolítico que tiene como finalidad maximizar el rendimiento de la fracción carbonizada. Este producto obtenido se denomina carbón vegetal y tiene

propiedades combustibles mejoradas en comparación con la biomasa original. A diferencia de la pirólisis rápida, se trata de una tecnología tradicional.

Para maximizar la formación de sólidos carbonizados, el proceso de pirólisis debe realizarse en las siguientes condiciones:

- Temperaturas de pirólisis bajas: 400-700 °C
- Velocidades de calentamiento lentas: < 1 °C/s
- Tiempos de residencia muy elevados. 5-48 h

Estas condiciones permiten maximizar las reacciones secundarias de recombinación que derivan en la formación de estructuras carbonosas. En estas condiciones también se favorecen las reacciones de craqueo, de tal manera que se incrementa la formación de gases y se reduce la formación de productos condensables (bioaceites).

El proceso de carbonización requiere un calentamiento lento de la biomasa lignocelulósica con el fin de maximizar la fracción sólida. Por este motivo las distintas etapas del proceso pirolítico tienen lugar de forma secuencial. El proceso de carbonización requiere un control de la temperatura y de los tiempos de reacción en sus distintas etapas con el fin de maximizar la formación de carbón y el rendimiento energético del proceso.

Las etapas del proceso de carbonización son:

- **Etapas de Secado ($T^a < 200$ °C):** se produce la evaporación del agua y de los extractos ligeros presentes en la biomasa. El uso de biomasa pre-secada reduce el consumo energético.
- **Etapas de deshidratación ($T^a = 250-600$ °C):** se produce la deshidratación de los polisacáridos estructurales (celulosa y hemicelulosa). Se generan gases permanentes (CO_2 y CO) y agua.
- **Etapas pirolíticas ($T^a = 250-600$ °C):** se produce la descomposición térmica de los polímeros constituyentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina). Se forman compuestos orgánicos volátiles (COVs), gases permanentes (CO , CO_2 , H_2 , N_2 , C_2H_6 , C_2H_4) y agua.
- **Etapas de carbonización ($T^a = 400-800$ °C):** se producen reacciones de recombinación y polimerización de los productos orgánicos formados en la etapa pirolítica, formándose como resultado compuestos de mayor peso molecular (alquitranes pesados y material carbonizado) que son sólidos a la temperatura de proceso y forman el carbón vegetal.
- **Etapas de aromatización/condensación ($T^a > 900$ °C):** se producen reacciones de aromatización y condensación de las especies carbonizadas que originan hidrocarburos poliaromáticos (PAH) y estructuras semigrafíticas más estables.

Se debe favorecer la permanencia de COVs dentro del reactor de tal forma que se incrementen las reacciones de recombinación y polimerización, que dan lugar a la formación de material carbonizado.

La recirculación de gases y COVs incrementa el rendimiento energético del proceso al favorecer que las reacciones de combustión no afecten a la fracción carbonizada.

La extracción y condensación de los COVs fuera del reactor da lugar a la formación de un bioaceite de pirólisis lenta (líquido piroleñoso). Este aceite contiene ácidos carboxílicos (acético, fórmico) y otros compuestos orgánicos oxigenados (cetonas, aldehídos, fenoles, etc.) que son muy contaminantes. Este aceite está registrado según normativa REACH con el número CAS 94114-43-9.

A medida que se incrementa la temperatura de carbonización se reduce el rendimiento másico y energético del carbón vegetal, pero se mejoran sus propiedades combustibles.

El rendimiento del proceso de carbonización también depende del tipo de biomasa. La lignina favorece la formación de carbón durante la pirólisis mientras que la celulosa genera un rendimiento mucho menor, y la hemicelulosa tiene un comportamiento intermedio.

A medida que se incrementa la temperatura del proceso, se reduce el contenido en agua y volátiles del sólido, que tiene un mayor contenido en carbono fijo. Además, se incrementa la relación C/O hasta valores entre 4 y 6, similares a las del carbón mineral. Todo esto hace que el carbón tenga un mayor poder calorífico y una mayor temperatura de combustión.

La densidad másica aparente disminuye con la temperatura al reducirse el contenido en agua. Sin embargo, su densidad real y su densidad energética se incrementan debido al mayor poder calorífico por unidad de volumen. Durante el proceso de carbonización, la fracción mineral existente en la biomasa original se concentra en el sólido a medida que se eliminan otros componentes volátiles.

5.7.1. El carbón vegetal

El carbón vegetal es un sólido negro, poroso y frágil, que tiene mayor calidad como combustible que la biomasa, debido a que tiene:

- Mayor poder calorífico
- Menor contenido en volátiles
- Mayor temperatura de combustión

A pesar de su procedencia biomásica, su composición química y sus propiedades combustibles se aproximan a las del carbón mineral.

5.7.2. Aplicaciones del carbón vegetal

El carbón vegetal tiene una cierta capacidad adsorbente que puede ser empleada para la separación de contaminantes en aguas potables y residuales. La capacidad de adsorción del carbón vegetal se puede desarrollar mediante distintos procesos de activación física o química para producir carbón activo (Marsh & Rodríguez-Reinoso, 2006).

5.7.3. Torrefacción

La torrefacción es una carbonización incompleta de la biomasa a temperaturas entre 250 y 300°C (van der Stelt et al., 2011) (Chew & Doshi, 2011). En estas condiciones se libera la humedad de la biomasa original, se consigue la deshidratación de los polímeros y se inicia el proceso de descomposición termoquímica de los componentes menos estables (hemicelulosa y lignina).

La biomasa torrefactada puede ser sometida a procesos de densificación mecánica para la producción de pellets.

El rendimiento de sólidos es muy elevado: 70% de la masa y 90% de la energía de la biomasa original.

Las propiedades combustibles del producto torrefactado son algo inferiores a las del carbón vegetal pero superiores a la biomasa original, ya que es más homogéneo, tiene una mayor proporción de carbono fijo (40-60%) y un menor contenido en volátiles (40-50%) y humedad (<1-3%).

El producto torrefactado es hidrofóbico, por lo que ese bajo nivel de humedad se mantiene incluso en condiciones climatológicas adversas. Tiene una mayor estabilidad a la degradación biológica.

El poder calorífico neto es un 10-25% superior al de la biomasa original

El material torrefactado es más frágil y menos fibroso que la biomasa original, con lo que se reducen los costes de molienda y densificación (pellets o briquetas) (CIEMAT, 2007).

6. MATERIALES Y MÉTODOS

Este trabajo se ha realizado en el *Departamento de Química Industrial y del Medio Ambiente* de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales (ETSII) de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM). Los experimentos llevados a cabo durante la realización del trabajo se realizaron en el *Laboratorio de Gasificación y Pirólisis del Grupo de Agroenergética* de la Universidad Politécnica de Madrid (GA-UPM) perteneciente a la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos (ETSIA).

El objetivo de este trabajo es investigar la pirólisis lenta en un reactor rotatorio como medio para aumentar las propiedades del combustible y el uso potencial de este combustible sólido renovable. El proceso de pirólisis de la biomasa lignocelulósica (hueso de aceituna) y de la biomasa amilácea (hueso de aguacate) se realizó en un reactor rotatorio con una velocidad de giro de 3 rpm y purgado con 0,2 l/min de nitrógeno. La vasija del reactor constaba de un cilindro de cuarzo que se calentó mediante un horno eléctrico regulado por un controlador PID. Cada experimento implicó cargar el reactor con 150 g de semillas de hueso de aceituna y de hueso de aguacate molidas y calentarlo a una velocidad de 10 °C/min hasta una temperatura final de 900 °C, manteniéndose el reactor a esta temperatura final durante 15 min, y enfriándose posteriormente de forma natural hasta la temperatura ambiente. El gas de purga facilitó la eliminación de la fracción volátil del recipiente de reacción hacia un tren de condensación que constaba de tres matraces de vidrio vacíos conectados consecutivamente y sumergidos en un baño de refrigeración a una temperatura de 0 °C. Al final de cada experimento se determinaron gravimétricamente los rendimientos de la fracción sólida y de la fracción líquida, calculándose por diferencia los rendimientos de gases, y se procedió a la caracterización de los productos obtenidos.

6.1. Materias primas empleadas

Las materias primas analizadas en este trabajo son:

- Hueso de aceituna (*Olea europaea*): obtenido como subproducto de la fabricación de aceite de oliva y comercializado para su uso como combustible en calderas domésticas.
- Hueso de aguacate (*Persea americana* var. hass): generado como residuo de la fabricación de guacamole y pasta de aguacate.

Estas dos fuentes de biomasa presentan composiciones poliméricas distintas, de tal manera que resulta de interés analizar el efecto que presenta esta diferencia en la composición y características de la materia prima respecto de los productos obtenidos.

6.1.1. Hueso de aceituna

Los huesos de aceituna empleados en este trabajo se produjeron en una almazara industrial de Jaén (España) y actualmente se comercializan para aplicaciones de calor doméstico. Los huesos se extrajeron del orujo mediante filtración mecánica y se sometieron a secado al sol para alcanzar contenidos de humedad <15% en peso.

La materia prima de hueso de aceituna es mayoritariamente mesocarpo que se obtiene como residuo de almazara. La materia prima se entrega por el proveedor ya triturada con un diámetro

nominal aproximado de 1 mm, por lo que no se requiere realizar una reducción de tamaño antes de utilizarla en el proceso de transformación termoquímica, y con una humedad del 10%.

Los residuos lignocelulósicos constituyen una importante fuente potencial de energía de carácter renovable y de productos químicos diversos. El hueso de aceituna es un residuo agrícola con una composición muy alta en carbohidratos de carácter lignocelulósico. El olivo es uno de los cultivos de mayor superficie en toda la cuenca mediterránea, especialmente en España (aproximadamente $2,5 \cdot 10^6$ ha cultivadas).

En los últimos años se han investigado, con distintos materiales lignocelulósicos, nuevas vías que consigan el tratamiento selectivo de sus principales fracciones: celulosa, hemicelulosa y lignina.

El fruto del olivo es una drupa constituida por tres grandes regiones: epicarpio o piel, mesocarpio, donde se acumula la mayor parte del aceite, y el hueso entero de la aceituna. Éste último, a su vez, se subdivide en una zona externa de gran dureza (endocarpio) y un núcleo interno (semilla). El hueso entero de la aceituna supone un porcentaje importante del peso total del fruto (20-28 %) y puede ser considerado como un subproducto de los procesos de obtención del aceite de oliva y de las aceitunas de mesa al ser deshuesadas. Esto ha llevado a pensar en su posible utilización industrial: producción de carbón activo, furfural, azúcares fermentables y antioxidantes naturales.

6.1.2. Hueso de aguacate

Las semillas de aguacate de la variedad Hass fueron suministradas sin pulpa por un restaurante español (Punto MX, Madrid). El material recibido se molió en un molino de cuchillas (Retsch GM 200) y la humedad de muestras representativas se determinó en una termobalanza (Serie PCE-MB). Posteriormente, las semillas molidas se secaron en estufa durante 24 h a 40°C para disminuir su contenido de humedad a valores inferiores al 15% en peso.

El hueso de aguacate entregado por el proveedor incluye endocarpio y mesocarpio (semilla), por lo que requiere ser sometido a una reducción de tamaño utilizando un molino de cuchillas. El alto contenido de humedad de esta biomasa (45%) hace necesario realizar un secado previo, para minimizar la pérdida de energía por secado del sistema de reacción, pero sobre todo para disminuir la concentración de agua de los aceites obtenidos del proceso de pirólisis. El secado se realizó durante 24 h a 40 °C, obteniéndose una humedad final entre 8-15%.

6.2. Descripción de los elementos del sistema de pirólisis

El sistema de reacción utilizado en los experimentos realizados está constituido por un reactor de cuarzo en el que se carga la materia prima y se recupera el producto sólido tratado térmicamente. El reactor está instalado dentro de un horno calefactor, que entrega la energía necesaria para incrementar y mantener la temperatura de operación en el reactor de cuarzo. Para favorecer una buena mezcla de los sólidos con el gas, así como un perfil de temperatura homogéneo en los sólidos, el reactor de cuarzo está anclado a un sistema de rotación que favorece la transferencia de calor del sistema.

Los ensayos se realizaron utilizando un reactor de cuarzo de geometría cilíndrica de 11 cm de diámetro y 22 cm de longitud, con dos entradas cilíndricas en los extremos de 2 cm de diámetro y 12 cm de largo, que permiten la entrada y la salida de gases del sistema, así como la carga y descarga de los sólidos a analizar. En los extremos de las entradas cilíndricas se han instalado uniones de acero con junta de grafito y cerámica capaces de soportar elevadas temperaturas y que facilitan la unión entre el reactor y la línea de gases, además de favorecer la sujeción del reactor, al estar soportado en la carcasa del horno calefactor. En el extremo izquierdo del reactor se ha ubicado un engranaje que permite su rotación a una velocidad definida por el usuario mediante el sistema de control integrado.

El horno calefactor está constituido por una carcasa externa de acero inoxidable que protege la zona de calentamiento, de geometría cilíndrica de 20 cm de diámetro y 30 cm de largo, hueca y partida por la mitad para permitir el montaje del reactor de cuarzo y su rotación. El aporte térmico se realiza a través de resistencias eléctricas distribuidas en la pared del horno, aisladas por concreto refractario y fibra de vidrio para evitar fugas de calor al entorno. Un termopar ubicado en la pared del horno se conecta con el sistema de control integrado como indicador primario de control.

El sistema de control del flujo de gas permite regular el ratio estequiométrico así como el flujo total de gas del sistema de reacción. Está conectado a la entrada del sistema de reacción por conexiones rápidas de gas. El sistema posee como elementos de control tres rotámetros manuales pudiendo calibrar de esta manera el flujo de nitrógeno.

El sistema integrado de control automático permite controlar la velocidad de rotación del reactor de cuarzo y la temperatura y la humedad de operación. El sistema dispone de una pantalla táctil como interfaz para el usuario. Para el control de la temperatura de operación la interfaz de control permite la programación de rampas de calentamiento del sistema de reacción, definiendo la temperatura máxima de cada rampa, la velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) y el tiempo de residencia a máxima temperatura.

Los aceites condensables generados durante los ensayos arrastrados por los gases de salida del sistema son recogidos por condensación en un baño a una temperatura de 0°C . La fracción líquida es recogida en tres condensadores de vidrio pyrex de 1l para su posterior cuantificación por gravimetría y análisis.

Los experimentos se realizaron desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima de operación de 900°C con una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El reactor se cargó con 150 g de materia prima para cada ensayo siendo la velocidad de rotación del reactor de 3 rpm. Los

ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno utilizando un flujo de purga continuo de 200 ml/min.

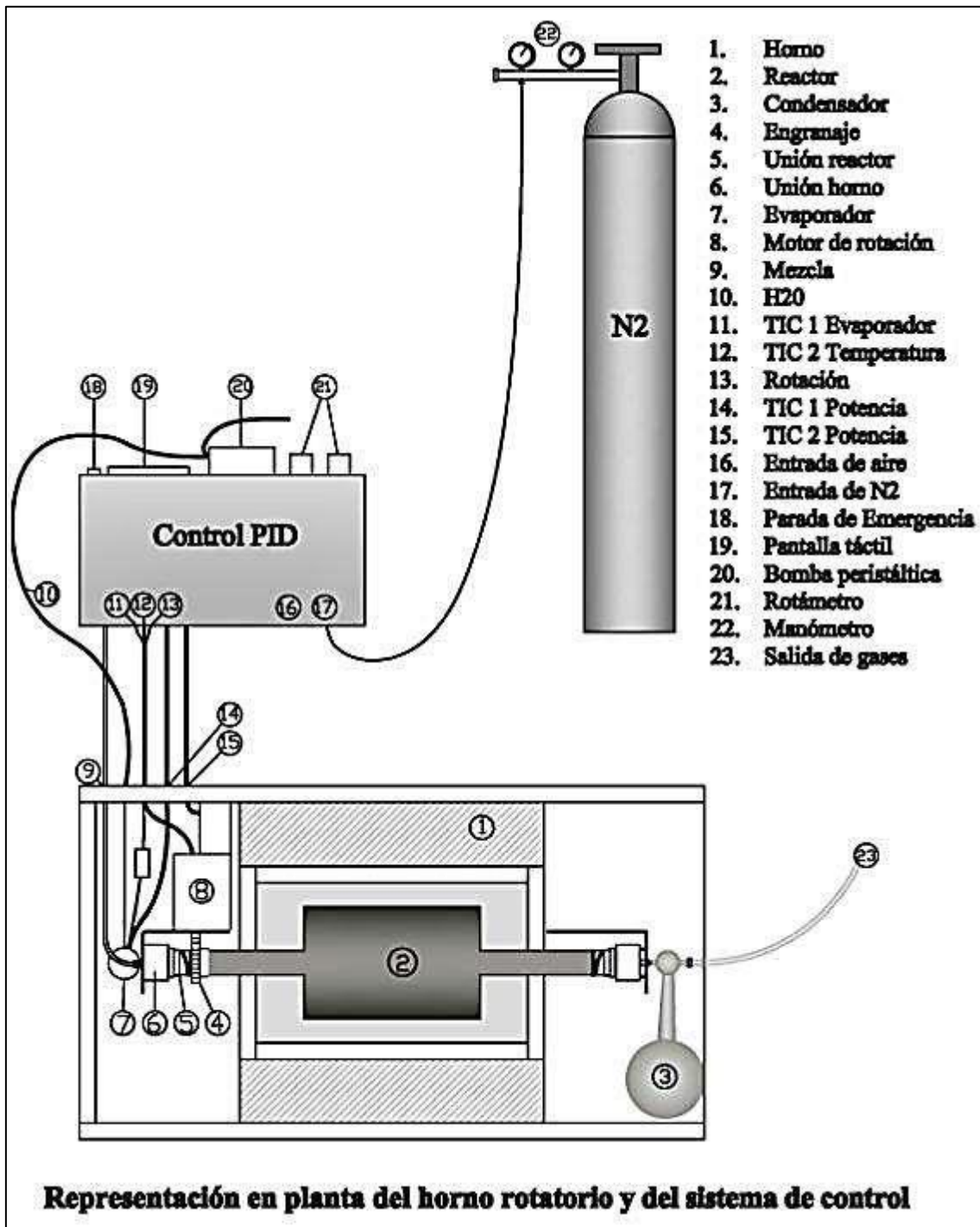


Ilustración 19. Representación de los componentes del sistema de pirólisis.

Fuente: Departamento GA-UPM

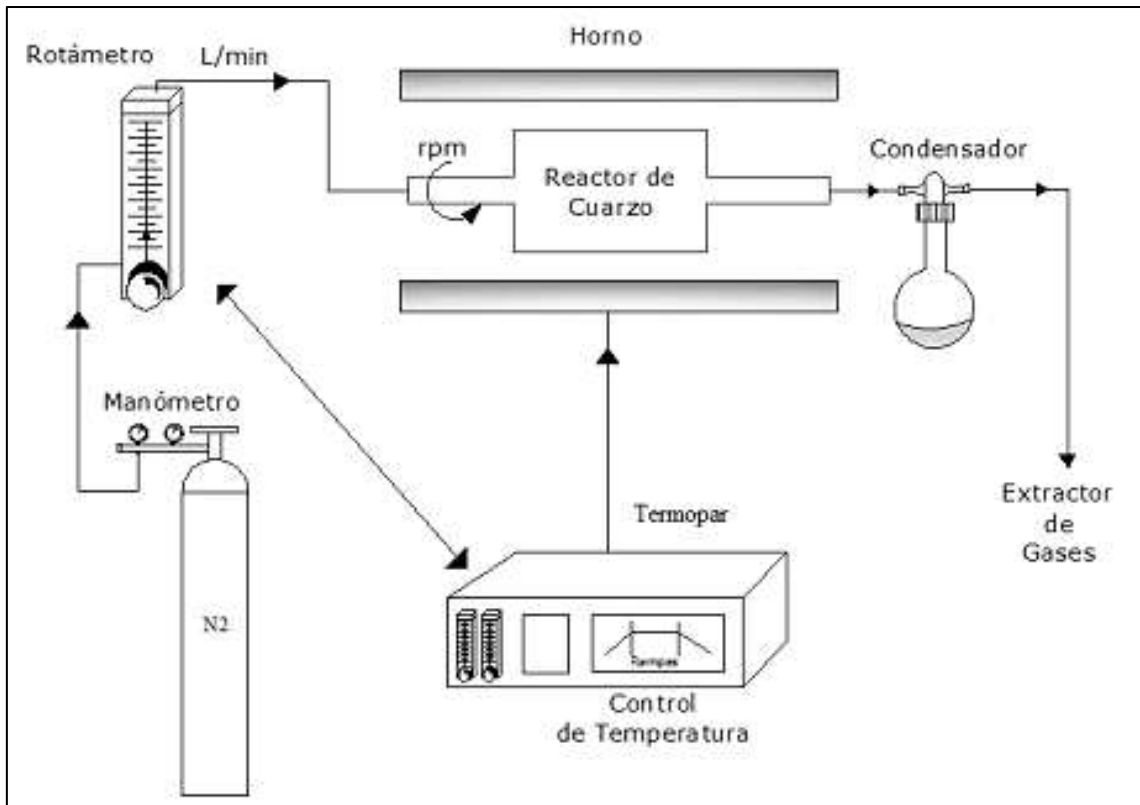


Ilustración 20. Esquema del sistema de pirólisis.
Fuente: Departamento GA-UPM



Ilustración 21. Componentes del sistema de reactor rotatorio de pirólisis



Ilustración 22. Huesos de aguacate tras desecación en estufa



Ilustración 23. Criba de la materia prima en tamiz



Ilustración 24. Termobalanza para la determinación de humedad de la materia prima

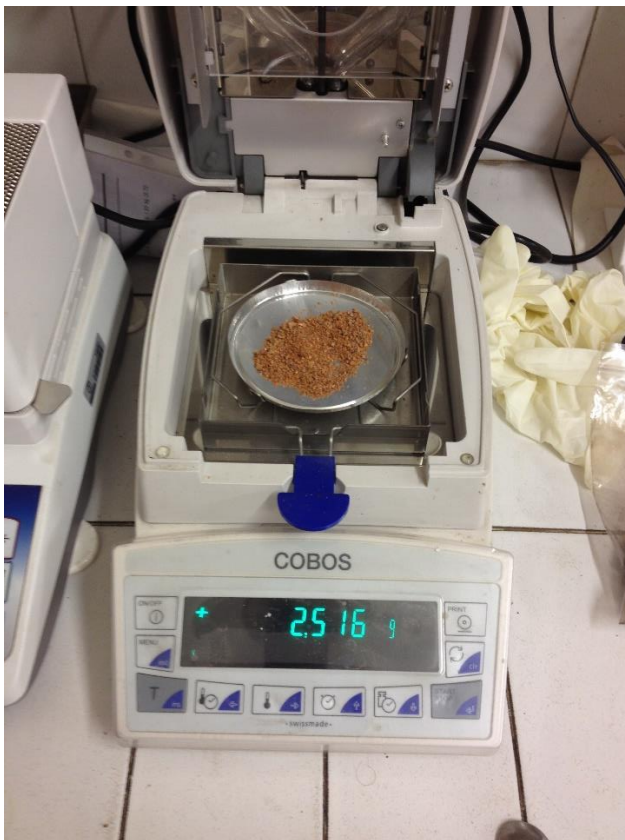


Ilustración 25. Muestra para el control de humedad de la biomasa

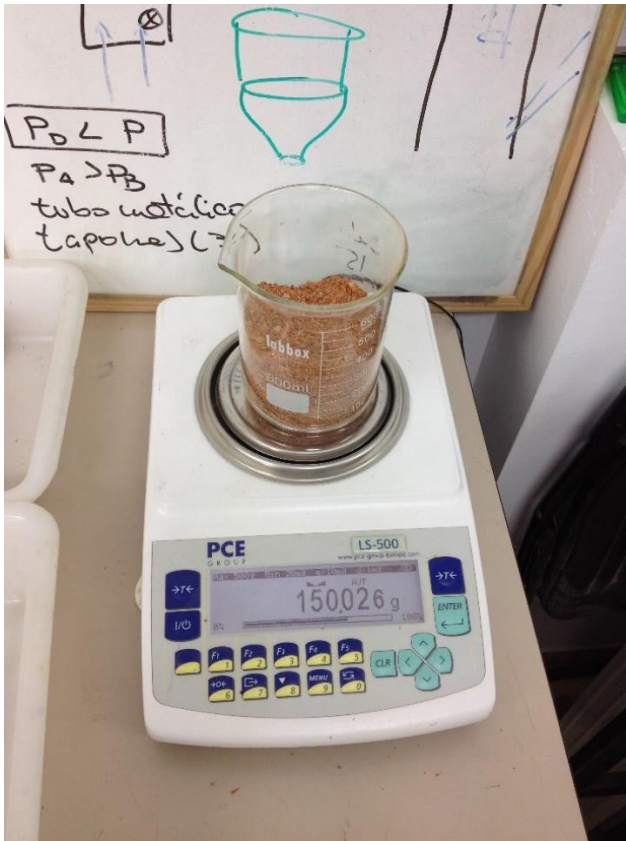


Ilustración 26. Peso de la muestra de biomasa para pirolizar

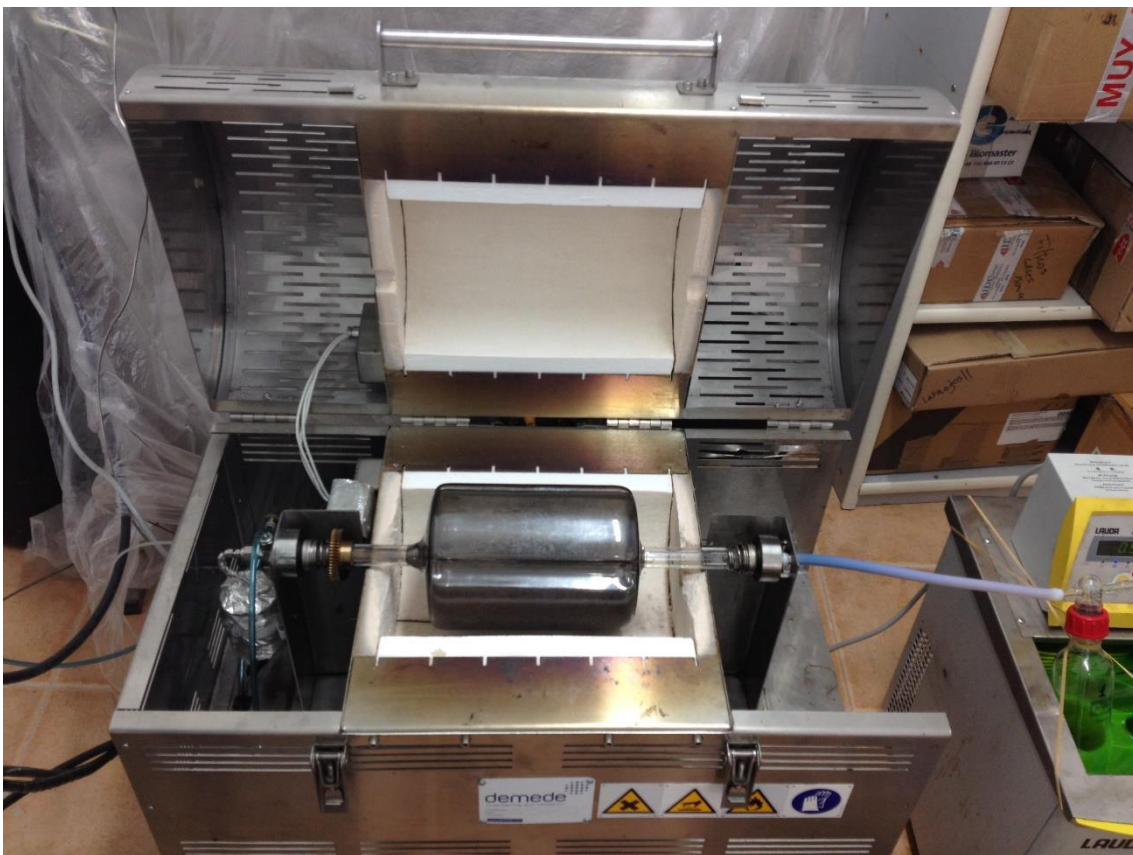


Ilustración 27. Reactor rotatorio de pirólisis



Ilustración 28. Vasija de cuarzo



Ilustración 29. Sistema integrado de control automático PID



Ilustración 30. interfaz de control para la programación de rampas de calentamiento



Ilustración 31. Rampas del PID para el proceso de pirólisis



Ilustración 32. Manómetros de control del flujo de nitrógeno



Ilustración 33. Botellas de nitrógeno para el flujo de N_2 durante el proceso de pirólisis



Ilustración 34. Ensayos de pirólisis continua



Ilustración 35. Ensayos de pirólisis fraccionada



Ilustración 36. Baño de refrigeración para los matraces de condensación de gases



Ilustración 37. Trenes de condensadores para pirólisis fraccionada

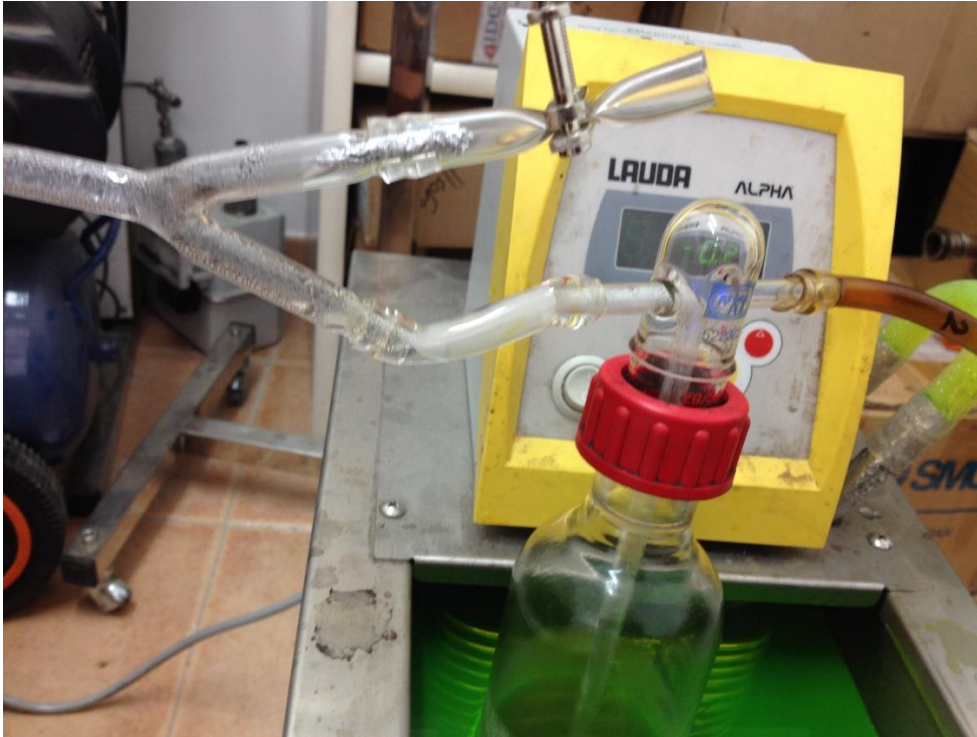


Ilustración 38. Conexión doble para cambio de tren de condensadores



Ilustración 39. Matraz de control de borboteo



Ilustración 40. Matracas del tren de condensación tras la pirólisis



Ilustración 41. Preparación de la fracción líquida para la decantación de fases



Ilustración 42. Condensación de gases en los matraces en el baño de refrigeración



Ilustración 43. Cambio de tren de condensación



Ilustración 44. Embudo de decantación para separación de fases



Ilustración 45. Separación de fases FO y FA

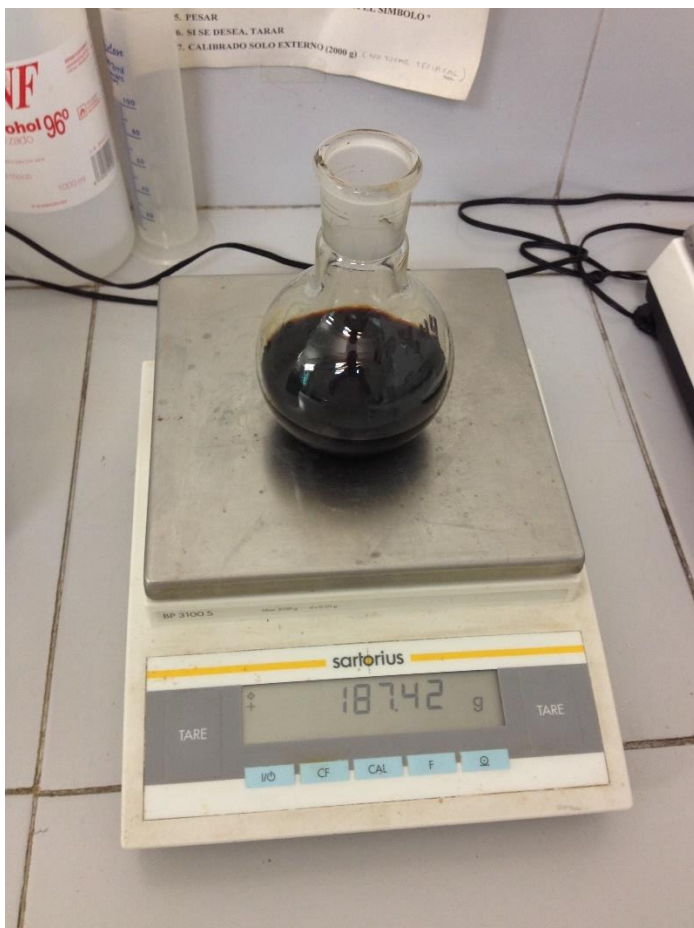


Ilustración 46. Determinación del peso de la FO tras la decantación

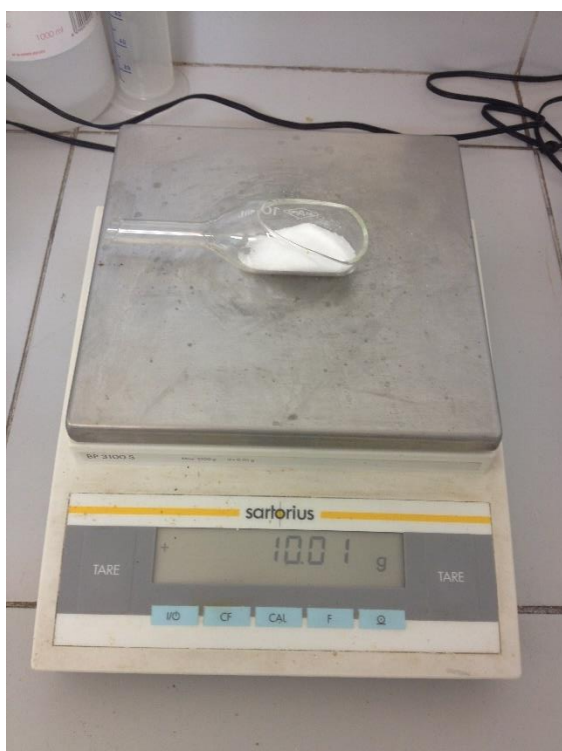


Ilustración 47. Peso del sulfato anhidro para la absorción y eliminación de agua de la FO



Ilustración 48. Rotavapor para la extracción y recuperación de dietil éter

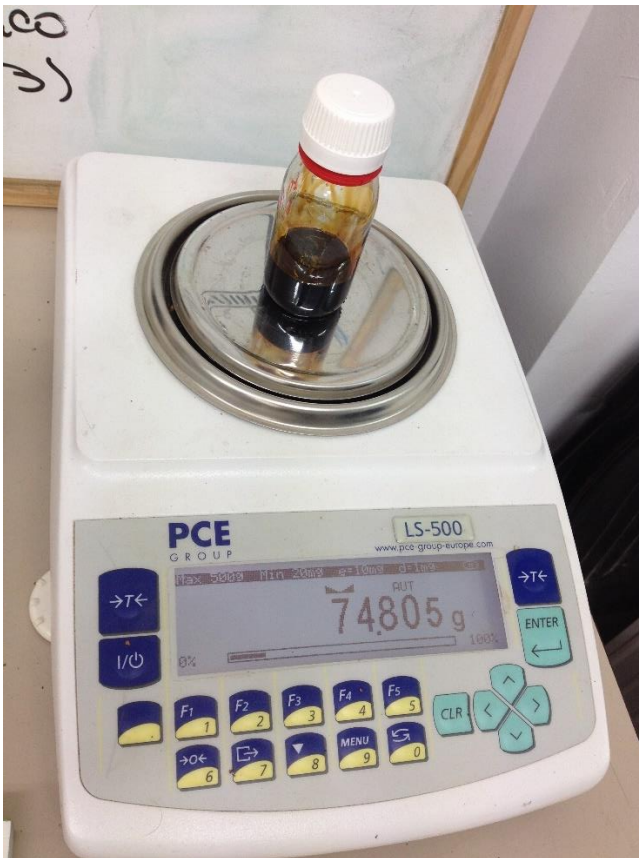


Ilustración 49. Determinación del peso del aceite de pirólisis obtenido

6.3. Diseño experimental

6.3.1. Preparación del experimento:

- Limpieza previa con acetona del reactor de cuarzo rotatorio.
- Limpieza con acetona de los condensadores de vidrio.
- Limpieza con acetona de los tubos de Tygon y del tubo de teflón.
- Limpieza de los elementos anteriores con agua destilada. Se dejan secar.
- Aplicación de vaselina en las juntas de vidrio esmeriladas de los condensadores para evitar uniones petrificadas.
- Aplicación de WD-40 (aceite viscoso volátil anticorrosivo) en el engranaje de rotación del reactor.
- Aplicación de cinta de teflón en el eje de salida del reactor para evitar fugas y conseguir una buena conexión con el tubo de teflón.
- Conexión de la Bombona de Nitrógeno.
- Conexión del Controlador Electrónico.
- Preparación del filtro de tela de lana de vidrio para la salida del reactor de cuarzo.
- Preparación de los tubos conectores de Tygon en el caso de ser reemplazados.
- Conexión del Baño de Condensación.

6.3.2. Preparación de la materia prima a pirolizar:

- Acondicionamiento adecuado del material a pirolizar (Hueso de Aceituna vs Hueso de Aguacate): granulometría y humedad óptima para el proceso.
- Obtención y pesado de la muestra de materia prima.
- Determinación de la humedad del material en la Termobalanza (residuo).

6.3.3. Determinación del peso de los elementos:

- Peso del reactor de cuarzo sin carga (vacío).
- Peso del reactor de cuarzo con carga.
- Peso de cada condensador vacío con su respectivo tubo de tygon.
- Peso del tubo de teflón que conecta el reactor al condensador 1.

6.3.4. Montaje de los elementos:

- Enfriamiento del líquido refrigerante del baño de condensación hasta la temperatura de 0°C.
- Acople del engranaje del reactor de cuarzo al tornillo sin fin del de rotación.
- Conexión del tubo de teflón al eje de salida del reactor y sujeción mediante la abrazadera metálica.
- Conexión del Condensador número 1 al tubo de teflón.
- Conexión del Condensador número 2 al condensador número 1 mediante el tubo de tygon número 2.
- Conexión del condensador número 3 al condensador número 2 mediante el tubo de tygon número 3.

- Conexión del condensador de control al condensador número 3 mediante el tubo de tygon número 4.
- Se introduce el tren de los tres condensadores en el baño de refrigeración.
- Puesta en marcha de la rotación del reactor.
- Purga del aire (oxígeno) del circuito con nitrógeno.
- Comprobación del flujo correcto de nitrógeno mediante el condensador de control (borboteo constante y homogéneo).
- Flujo de nitrógeno: caudal = 0,2 lpm (l/min)

6.3.5. Comprobaciones:

- Revisión de fugas de nitrógeno en las juntas del manómetro.
- Comprobación del funcionamiento correcto del controlador electrónico.
- Revisión del giro correcto del engranaje del reactor.
- Comprobación de la sujeción de la abrazadera metálica de la conexión de salida del reactor.
- Revisión del nivel correcto del líquido refrigerante.
- Comprobación del borboteo del nitrógeno en el condensador de control (vigilar que no se produzca colmatación en el filtro del reactor).

6.3.6. Inicio del experimento:

- Encendido del extractor de humos.
- Encendido de la alarma anti-humos (Monóxido de Carbono).
- Inicio del proceso de pirólisis en el Controlador (Rampas).
- Control del funcionamiento correcto de todos los parámetros.
- Control de la temperatura interna y externa del laboratorio.

6.3.7. Proceso de pirólisis:

- El proceso comienza con la Rampa 1: partiendo de la temperatura inicial (ambiente) se incrementa gradualmente hasta la temperatura final (900 °C), a un ritmo de 10 °C/min.
- Una vez finalizada la Rampa 1 y alcanzada la temperatura final de 900 °C, comienza la Rampa 2, en la que se mantiene esta temperatura durante un tiempo de 15 min.
- Finalizado el tiempo relativo a la Rampa 2 (15 min), comienza la Etapa de Enfriamiento del reactor, de manera gradual, siendo más rápido cuanto mayor sea el gradiente de temperaturas.

6.3.8. Finalización del experimento:

- Enfriamiento gradual del reactor una vez finalizada la Rampa 2.
- Se detiene la rotación del reactor.
- Se apaga del Controlador tras el enfriamiento del reactor.
- Se cierra el flujo de nitrógeno.
- Se procede a desmontar el tren de condensadores tras la etapa de enfriado.
- Se obstruye la entrada y la salida de cada condensador con pinzas Hoffman.

- Se deja reposar en posición vertical los condensadores el tiempo necesario.
- Se pesa el reactor de cuarzo tras el proceso de pirólisis.
- Se pesa cada condensador con su respectivo tubo de tygon con carga.
- Se pesa el tubo de teflón con carga.
- Se recoge en un recipiente el biochar (producto sólido) obtenido del reactor.

6.3.9. Separación de Fases del Líquido obtenido (Fracción Orgánica / Fracción Acuosa):

- Puesta en marcha del extractor de humos (campana de extracción).
- Utilización de Dietil éter para proceder a la separación de fases del líquido de pirólisis obtenido en el proceso.
- Adición de Dietil éter mediante una Pipeta Pasteur en los condensadores.
- Se vierte en el Embudo de Decantación, el líquido obtenido en los tubos y condensadores junto al Dieteil éter.
- 1ª decantación y separación de fases (FO vs FA) en el Embudo de Decantación.
- Extracción en primer lugar de la FA (mayor densidad).
- Extracción posterior de la FO (menor densidad).
- Se vuelve a verter en el Embudo de Decantación la FA para repetir el proceso con la adición de Dietil éter de nuevo.
- 2ª decantación (de la FA obtenida) y separación de fases.
- Obtención de dos fases diferentes: FO vs FA.
- Se repite el proceso de nuevo: 3ª decantación y separación de fases.
- Se añade Sulfato de Sodio Anhidro a la FO obtenida junto al Dietil éter, para extraer el agua que no se fue en la FA en la decantación.
- Se deja un día la FO en el Agitador (700-1000 rpm).
- Se filtra el Sulfato de Sodio Anhidro.
- Se coloca la FO en el Rotavapor para extraer el Dietil éter utilizado en el proceso de separación de fases, de tal manera que destile y condense el Dietil éter.
- Control constante de los parámetros que intervienen (presión y temperatura) durante este proceso para un correcto funcionamiento.

6.3.10. Almacenamiento de los productos obtenidos en la fase líquida (FA y FO):

- Los productos líquidos obtenidos en cada ensayo (QC, QF) y en cada tren (T1, T2, T3) correspondientes a las fases orgánicas (FO) y a las fases acuosas (FA), se almacenan a una temperatura de 4 °C hasta realizar la caracterización.

6.4. Ensayos de pirólisis continua y de pirólisis fraccionada

Los ensayos de pirólisis se llevaron a cabo en un horno rotatorio configurado para girar a 3 rpm y purgado con 200 ml/min de nitrógeno precalentado ($N_2 = 0,2$ l/min). El reactor rotatorio constaba de un cilindro de cuarzo de 47 cm de largo y 15 cm de diámetro interno que se calentaba mediante un horno eléctrico regulado por un controlador PID.

En cada experimento se cargó en el reactor con 150 g de biomasa y se calentó a una velocidad de 10 °C/min hasta una temperatura final de 900 °C. El reactor se mantuvo a la temperatura máxima durante 15 minutos y se dejó enfriar posteriormente.

El gas de purga (nitrógeno) facilitó la salida de la fracción volátil fuera del recipiente de reacción hacia un tren de condensación que constaba de tres matraces de vidrio vacíos conectados de forma consecutiva y sumergidos en un baño de enfriamiento ajustado a una temperatura de 0°C.

Se llevaron a cabo dos tipos de ensayos de pirólisis diferentes:

- Ensayos Continuos (QC)
- Ensayos Fraccionados (QF)

Los ensayos completos o continuos (QC) implicaron la condensación de la fracción volátil completa, tal como se estaba produciendo, en un único tren de condensación para el rango completo de temperatura (20-900 °C).

Los ensayos discontinuos o fraccionados (QF), los productos condensables se separaron en tres rangos distintos de temperatura y se recogieron de manera secuencial en un tren de condensación diferente: T1: 20-300 °C, T2: 300-550 °C y T3: 550-900 °C.

Al final de cada experimento, los rendimientos de sólidos y líquidos se determinaron gravimétricamente y los rendimientos de gases se calcularon por diferencia. Se caracterizaron las fracciones sólida y condensable tal como se obtuvieron.

Se realizaron ensayos para las dos biomásas consideradas (hueso de aceituna y hueso de aguacate). Se realizaron de 3 repeticiones para los ensayos de pirólisis continua y 2 repeticiones para los ensayos de pirólisis fraccionada, para cada una de las dos biomásas a analizar.

- Ensayos de pirólisis Continua:
 - 3 ensayos de Hueso de Aceituna (Q-C-HAC)
 - 3 ensayos de Hueso de Aguacate (Q-C-HAG)
- Ensayos de pirólisis Fraccionada:
 - 2 ensayos de Hueso de Aceituna (Q-F-HAC)
 - 2 ensayos de Hueso de Aguacate (Q-F-HAG)

6.4.1. Ensayos de pirólisis continua

Los ensayos de pirólisis continua realizados consisten en la utilización de un único tren de condensación compuesto por tres condensadores de vidrio pyrex de 1l para el rango de temperatura 20-900 °C.

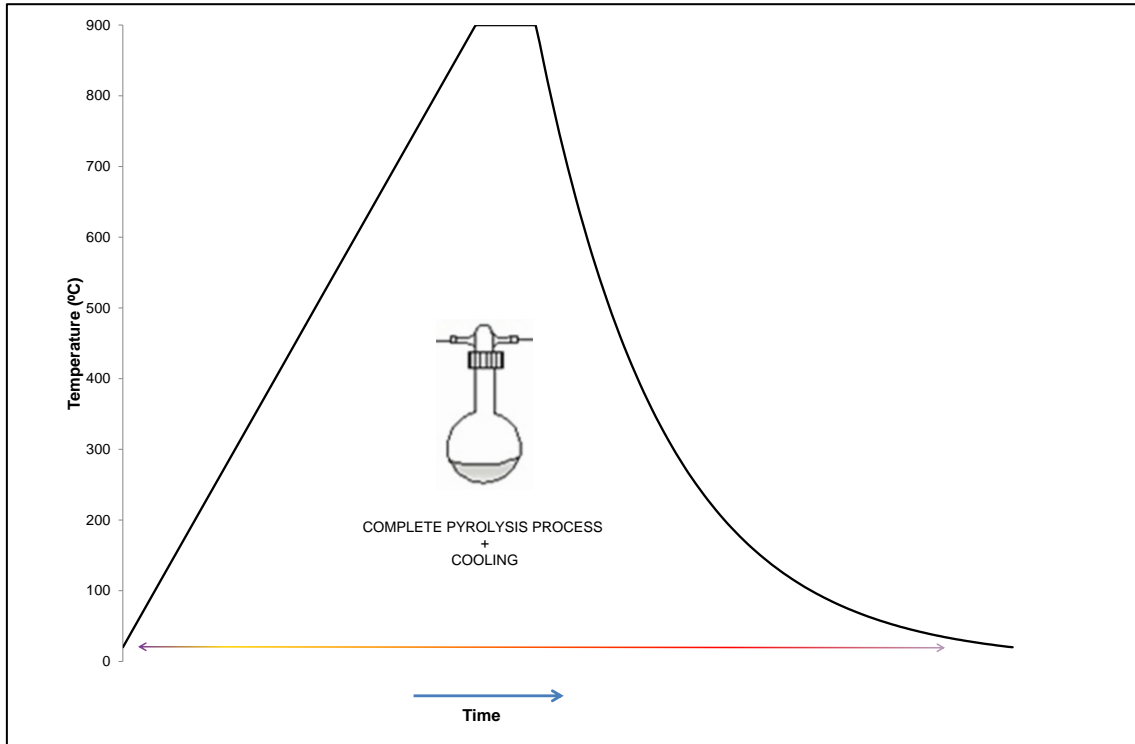


Ilustración 50. Ensayos de pirólisis continua. Ensayos de pirólisis continua.

6.4.2. Ensayos de pirólisis fraccionada

Los ensayos de pirólisis fraccionada realizados consisten en la utilización de tres trenes de condensación diferentes compuestos por tres condensadores de vidrio pyrex de 1l cada uno de ellos, para cada uno de los tres rangos de temperatura que se han diferenciado en la realización de los experimentos:

1. T1: 20 -300 °C
2. T2: 300 - 550 °C
3. T3: 550 -900 °C

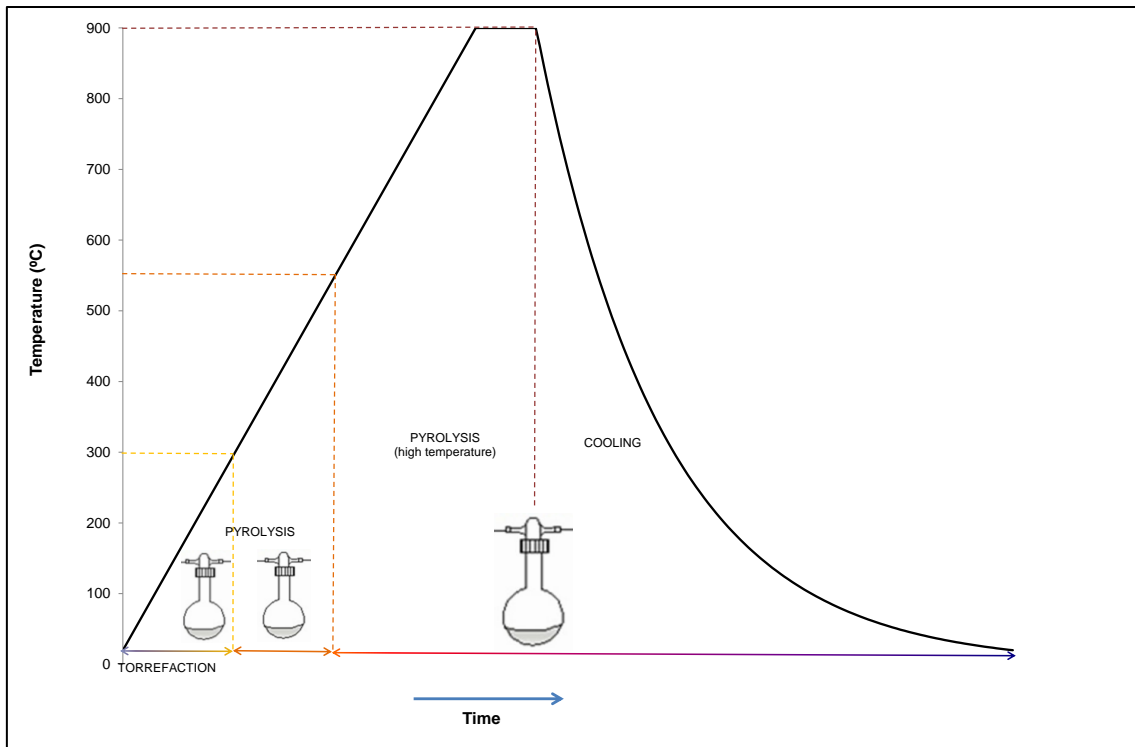


Ilustración 51. Ensayos de pirólisis fraccionada.

6.5. Nomenclatura empleada en los ensayos

En la siguiente tabla se muestra un esquema de la nomenclatura empleada con respecto a los productos de pirólisis de condensados en este trabajo. La nomenclatura empleada para los ensayos realizados en función del tipo de ensayo, el rango de temperatura para cada tren, la biomasa utilizada y las distintas fases que conforman el líquido obtenido en los experimentos para su posterior evaluación del rendimiento.

Tabla 9. Nomenclatura empleada en los ensayos de pirólisis.

Fuente: Elaboración propia

Ensayos	Rangos de Temperatura	Fases	Hueso de Aceituna	Hueso de Aguacate
Continua	T: 20 - 900 °C	Acuosa	QC-HAC-FA	QC-HAG-FA
		Orgánica	QC-HAC-FO	QC-HAG-FO
Fraccionada	T1: 20 -300 °C	Acuosa	QF-HAC-T1-FA	QF-HAG-T1-FA
		Orgánica	QF-HAC-T1-FO	QF-HAG-T1-FO
	T2: 300 - 550 °C	Acuosa	QF-HAC-T2-FA	QF-HAG-T2-FA
		Orgánica	QF-HAC-T2-FO	QF-HAG-T2-FO
	T3: 550 -900 °C	Acuosa	QF-HAC-T3-FA	QF-HAG-T3-FA
		Orgánica	QF-HAC-T3-FO	QF-HAG-T3-FO

6.6. Determinación de los rendimientos obtenidos

La tabla que se expone a continuación se va a utilizar para exponer los resultados obtenidos en los experimentos realizados mostrando los rendimientos máxicos de sólidos, líquidos/aceites y gases, como función del tipo de biomasa empleada, del tipo de ensayo realizado y de la temperatura de operación, para su posterior análisis y discusión de resultados.

Tabla 10. Evaluación de los rendimientos obtenidos en los ensayos de pirólisis

Fuente: Elaboración propia

Ensayos	Rangos de Temperatura	Biomasa	Rendimientos					Rendimiento de aceite de pirólisis (bioaceite) ¹ (%/MP)
			Sólido (%/MP)	Gas (%/MP)	Líquido ¹ (%/MP)	% Fase Acuosa ²	% Fase Orgánica ²	
Continua	T: 20 - 900 °C	Hueso de Aceituna						
		Hueso de Aguacate						
Fraccionada	T1: 20 -300 °C	Hueso de Aceituna						
		Hueso de Aguacate						
	T2: 300 - 550 °C	Hueso de Aceituna						
		Hueso de Aguacate						
	T3: 550 -900 °C	Hueso de Aceituna						
		Hueso de Aguacate						

(1) Rendimiento Líquido (peso, %) = (líquido condensado (g) / biomasa cruda (g)) x 100

(1) Rendimiento de Bioaceite = (fracción orgánica (g) / biomasa cruda (g)) x 100

(2) Rendimiento de la fracción acuosa (peso, %) = (fracción acuosa (g) / líquido condensado (g)) x 100

(2) Rendimiento de la fracción orgánica (peso, %) = (fracción orgánica (g) / líquido condensado (g)) x 100

6.7. Métodos empleados de caracterización de biomasas

A continuación se exponen los métodos normalizados empleados para caracterizar las fracciones sólidas (huesos de aceituna y aguacate en bruto y biocarbón) y condensables producidas en los ensayos. Se realizaron análisis proximales y de densidad en los productos obtenidos y se realizaron análisis elementales y térmicos, así como FTIR y TGA, sobre las muestras previamente molidas (< 0,5 mm).

- Distribución del tamaño de partículas mediante tamizado (EN 15149–2:2006).
- Contenido de humedad por secado en horno a 105 °C (EN 14774–2:2010).
- Contenido de cenizas por calcinación a 550 °C (EN 14775:2010).
- Valores caloríficos (PCS y PCI) mediante bomba calorimétrica (EN 14918:2011).
- Densidad aparente (EN 15103:2010).
- Materia volátil por calentamiento en horno a 900 °C (EN 15148:2010).
- Análisis elemental (CHNS) (CEN/TS 15104:2005).

Todos los análisis experimentales se realizaron al menos por duplicado y los valores informados representan el promedio de estas determinaciones (desviación absoluta media <3% en todos los casos).

La naturaleza hidrofóbica de los sólidos se determinó en función de su capacidad de retención de humedad. Este parámetro se calculó como la suma del contenido de humedad de la muestra más su capacidad de absorción de humedad después de la inmersión acuosa durante 24 h.

La morfología de los sólidos se investigó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un Philips XL 30 ESEM.

La adsorción de gas y la estructura porosa fueron analizadas por CO₂ adsorción a 273 K utilizando un Autosorb-6 de Quantachrome.

Se utilizó el análisis termogravimétrico (TG) para investigar el comportamiento térmico de la biomasa cruda. El análisis implicó calentar 150 mg de huesos de aceituna y de huesos de aguacate molidos bajo un flujo constante de nitrógeno (50 ml/min) con una velocidad de calentamiento de 10 °C /min utilizando una termobalanza TA 2050. El gráfico de Análisis Termogravimétrico (TGA) describe la evolución en la masa de la muestra y el Análisis Termogravimétrico Diferencial (DTG) traza la velocidad de descomposición en términos de la primera derivada de la curva TGA. La composición química de la fracción gaseosa se determinó utilizando un micro-GC Agilent 490 equipado con tres canales analíticos (Molsieve; CP-PoraPLOT Q; Al₂OH₃/KCl) y dos gases portadores (Ar, He). Se tomaron muestras de gas cada 2 min.

Las densidades de energía se obtienen multiplicando la densidad aparente experimental por los valores caloríficos.

En la siguiente tabla se muestran los métodos estandarizados empleados para caracterizar las biomasas y los productos obtenidos en los procesos de pirólisis.

Tabla 11. Métodos empleados para caracterizar huesos de biomásas, sólidos carbonizados y productos líquidos.
Fuente: Departamento GA-UPM

Parámetro	Materia prima	Método
Humedad	Hueso aceituna, hueso aguacate	Secado en horno a 105 °C (EN 14774–2:2010)
Materia volátil	Hueso aceituna, hueso aguacate, sólidos	Calentamiento en horno a 900 °C (EN 15148:2010)
Cenizas	Hueso aceituna, hueso aguacate, sólidos	Calcinación a 550 °C (EN 14775:2010)
Poder Calorífico Superior (PCS)	Hueso aceituna, hueso aguacate, sólidos, líquidos	Bomba calorimétrica (EN 14918:2011, DIN 51900)
Análisis elemental	Hueso aceituna, hueso aguacate, sólidos, líquidos	Elemental analyzer (EN 15104:2011)
Densidad real	Hueso aceituna, hueso aguacate, sólidos	Picnómetro (ASTM D2395-14e1)
Densidad aparente	Hueso aceituna, hueso aguacate, sólidos	Cilindro de medición (EN 15103:2010)
Composición de fibra	Hueso aceituna, hueso aguacate	Goering and Van Soest method (EN ISO 16472, EN ISO 13906)
Almidón	Hueso aguacate	Hidrólisis enzimática seguida de oxidación de glucosa y espectrofotometría (AOAC 996.11)
Contenido de agua	Líquidos	Karl-Fischer titration (ASTM E203-08)
Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier con reflexión total atenuada (ATR-FTIR)	Hueso aceituna, hueso aguacate, sólidos	Espectrómetro FTIR (Equinox 55) con Golden Gate Single Reflection ATR System. Spectral Resolution: 4 cm ⁻¹ . Spectral Range: 4000 – 500 cm ⁻¹
Análisis Termogravimétrico (TGA/DTG)	Hueso aceituna, hueso aguacate, sólidos	Termobalanza TA 2050 (TA Inst.). Flowing nitrogen: 50 ml/min. Heating rate: 10 °C/min.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Resultados de los Ensayos de Pirólisis Continua (QC)

7.1.1. Pirólisis Continua de Hueso de Aceituna (QC-HAC)

7.1.1.1. Ensayo: Q-C-HAC-1

Tabla 12. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAC-1.

PIRÓLISIS - Reactor CUARZO Continuo / 900°C HUESO ACEITUNA Experimento: QC-HAC-1					Rendimiento (η) productos de Pirólisis		
	SIN Carga (g)	CON Carga (g)	Peso Final (g)	Rendimiento (η) (% respecto a MP)	g	%	
Tubo Teflón & Abrazadera	45,23	45,67	0,44	0,29%	Sólido (Char)	37,62	25,08
Condensador 1	271,16	332,72	61,56	41,04%	Gas	28,11	18,74
Condensador 2 & Tubo 2	286,72	304,14	17,42	11,61%	Líquido	84,27	56,18
Condensador 3 & Tubo 3	394,1	398,79	4,69	3,13%	FO (Aceite Pirólisis)	29,50	19,67
Tubo 4	25,38	25,54	0,16	0,11%	FA	54,77	36,51
Σ Líquido			84,27	56,18			
Muestra Reactor	150	37,62		25,08			
Reactor	1214	1364	1252				
Muestra %MS	Peso inicial (g)		% MS	% Humedad			
	2,314		93,35	6,65			
Separación de Fases (FO-FA) después del embudo de decantación (extracción del dietileter):							
Fracción Orgánica:		Peso (g)					
Peso del Frasco	107,3						
Peso del Frasco + Líquido	131,14						
Después del Rotavapor	130,89						
Peso Líquido (FO)	23,59	35,01%					
Fracción Acuosa		Peso (g)					
Peso del Frasco	104,5						
Peso del Frasco + Líquido	148,6						
Después del Rotavapor	148,3						
Peso Líquido (FA)	43,8	64,99%					
Total: FO+FA (g)	67,39	100%					
Rendimiento (η) Fase Líquida							
Materia Prima (g)	150						
Líquido (g)	84,27						
η Líquido (%)	56,18						
Aceite Pirólisis (g)	29,50						
η Aceite Pirólisis (%)	19,67						
FA (g)	54,77						
η FA (%)	36,51						

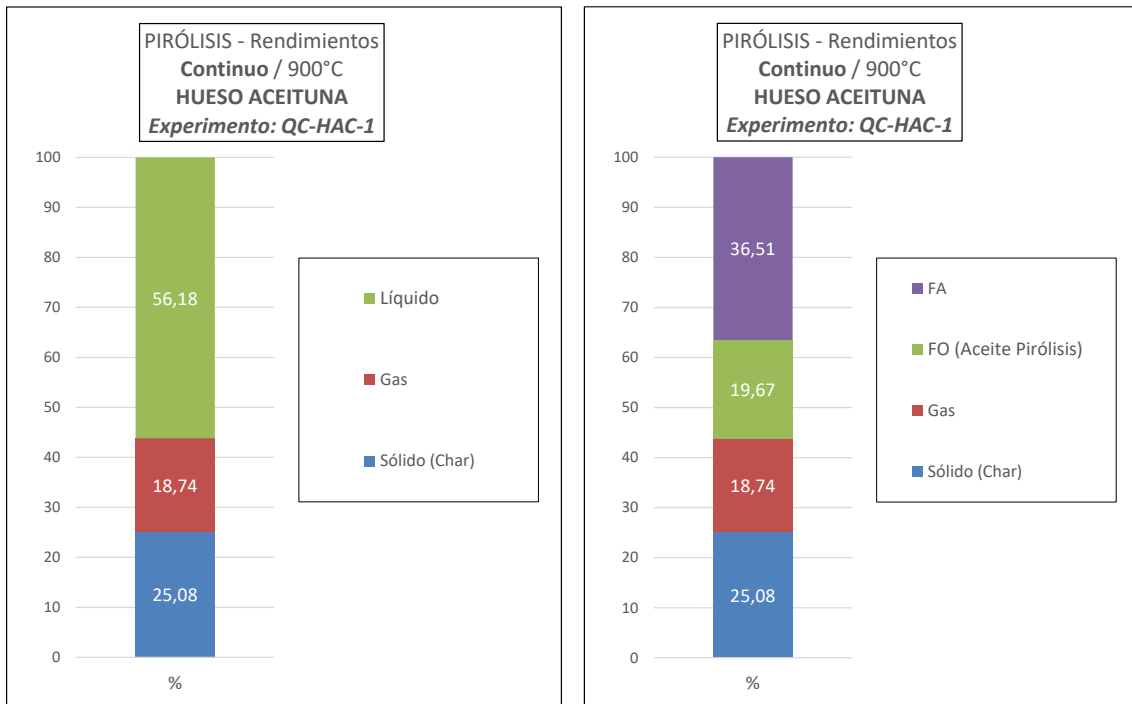


Ilustración 52. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAC-1.

En el ensayo 1 de pirólisis continua de hueso de aceituna (QC-HAC-1) se obtuvieron unos rendimientos de 25,08% de sólido, 18,74% de gases y 56,18% de líquido.

En el análisis de rendimientos de fase orgánica (FO) y fase acuosa (FA) se obtuvo un porcentaje de FO del 35,01% y del 64,99%.

Este porcentaje de FO se traduce en el rendimiento de bioaceite o aceite de pirólisis obtenido en el ensayo de pirólisis. El rendimiento de bioaceite obtenido en el ensayo 1 de pirólisis continua de hueso de aceituna (QC-HAC-1) fue del 19,67%.

7.1.1.2. Ensayo: Q-C-HAC-2

Tabla 13. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAC-2

PIRÓLISIS - Reactor CUARZO Continuo / 900°C HUESO ACEITUNA Experimento: QC-HAC-2				
	SIN Carga (g)	CON Carga (g)	Peso Final (g)	Rendimiento (η) (% respecto a MP)
Tubo Teflón & Abrazadera	45,13	45,38	0,25	0,17%
Condensador 1	378,54	447,88	69,34	46,23%
Condensador 2 & Tubo 2	286,16	296,61	10,45	6,97%
Condensador 3 & Tubo 3	288,28	288,69	0,41	0,27%
Tubo 4	25,34	25,37	0,03	0,02%
Σ Líquido			80,48	53,65
Muestra Reactor	150	37,84		25,23
Reactor	1215	1365	1252	

Muestra %MS	Peso inicial (g)	% MS	% Humedad
	2,387	93,16	6,84

Separación de Fases (FO-FA) después del embudo de decantación (extracción del dietileter):

Fración Orgánica:		Peso (g)
Peso del Frasco		68,83
Peso del Frasco + Líquido		97,78
Después del Rotavapor		96,48
Peso Líquido (FO)	27,65	34,95%

Fración Acuosa		Peso (g)
Peso del Frasco		104,2
Peso del Frasco + Líquido		156,07
Después del Rotavapor		155,67
Peso Líquido (FA)	51,47	65,05%

Total: FO+FA (g)	79,12	100%
-------------------------	--------------	-------------

Rendimiento (η) Productos de Pirólisis		
	g	%
Sólido (Char)	37,84	25,23
Gas	31,68	21,12
Líquido	80,48	53,65
FO (Aceite Pirólisis)	28,13	18,75
FA	52,35	34,90

Rendimiento (η) Fase Líquida	
Materia Prima (g)	150
Líquido (g)	80,48
η Líquido (%)	53,65
Aceite Pirólisis (g)	28,13
η Aceite Pirólisis (%)	18,75
FA (g)	52,35
η FA (%)	34,90

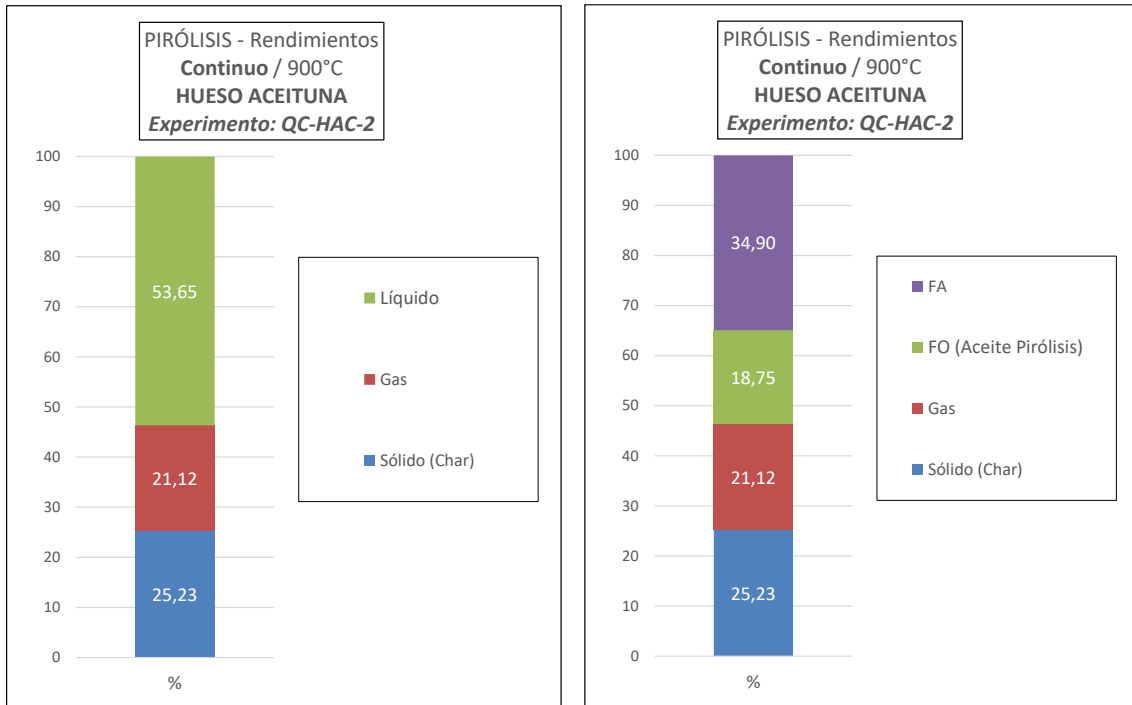


Ilustración 53. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAC-2

En el ensayo 2 de pirólisis continua de hueso de aceituna (QC-HAC-2) se obtuvieron unos rendimientos de 25,23% de sólido, 21,12% de gases y 53,65% de líquido.

En el análisis de rendimientos de fase orgánica (FO) y fase acuosa (FA) se obtuvo un porcentaje de FO del 34,95% y del 65,05%.

Este porcentaje de FO se traduce en el rendimiento de bioaceite o aceite de pirólisis obtenido en el ensayo de pirólisis. El rendimiento de bioaceite obtenido en el ensayo 2 de pirólisis continua de hueso de aceituna (QC-HAC-1) fue del 18,75%.

7.1.1.3. Ensayo: Q-C-HAC-3

Tabla 14. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAC-3

PIRÓLISIS - Reactor CUARZO Continuo / 900°C HUESO ACEITUNA Experimento: QC-HAC-3				
	SIN Carga (g)	CON Carga (g)	Peso Final (g)	Rendimiento (η) (% respecto a MP)
Tubo Teflón & Abrazadera	50,46	50,69	0,23	0,15%
Condensador 1	376,4	446,58	70,18	46,79%
Condensador 2 & Tubo 2	287,87	294,61	6,74	4,49%
Condensador 3 & Tubo 3	286,06	287,32	1,26	0,84%
Tubo 4	21,79	21,92	0,13	0,09%
Σ Líquido			78,54	52,36
Muestra Reactor	150	38,00		25,33
Reactor	1240	1390	1278	

Muestra %MS	Peso inicial (g)	% MS	% Humedad
	2,723	92,68	7,32

Separación de Fases (FO-FA) después del embudo de decantación (extracción del dietileter):

Fración Orgánica:		Peso (g)
Peso del Frasco		104,36
Peso del Frasco + Líquido		191,6
Después del Rotavapor		130,83
Peso Líquido (FO)		26,47
		34,71%

Fración Acuosa		Peso (g)
Peso del Frasco		104,46
Peso del Frasco + Líquido		157,63
Después del Rotavapor		154,25
Peso Líquido (FA)		49,79
		65,29%

Total: FO+FA (g)	76,26	100%
-------------------------	--------------	-------------

Rendimiento (η) Fase Líquida		
Materia Prima (g)		150
Líquido (g)		78,54
η Líquido (%)		52,36
Aceite Pirólisis (g)		27,26
η Aceite Pirólisis (%)		18,17
FA (g)		51,28
η FA (%)		34,19

Rendimiento (η) Productos de Pirólisis		
	g	%
Sólido (Char)	38,00	25,33
Gas	33,46	22,31
Líquido	78,54	52,36
FO (Aceite Pirólisis)	27,26	18,17
FA	51,28	34,19

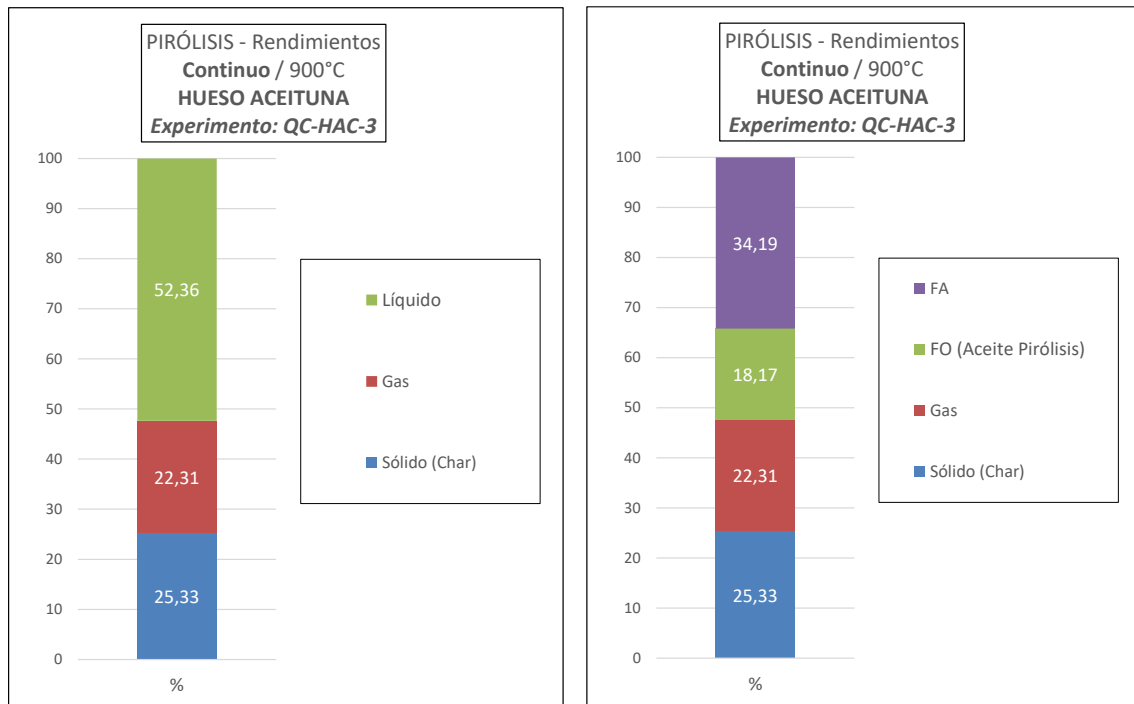


Ilustración 54. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAC-3

En el ensayo 3 de pirólisis continua de hueso de aceituna (QC-HAC-3) se obtuvieron unos rendimientos de 25,33% de sólido, 22,31% de gases y 52,36% de líquido.

En el análisis de rendimientos de fase orgánica (FO) y fase acuosa (FA) se obtuvo un porcentaje de FO del 34,71% y del 65,11%.

Este porcentaje de FO se traduce en el rendimiento de bioaceite o aceite de pirólisis obtenido en el ensayo de pirólisis. El rendimiento de bioaceite obtenido en el ensayo 3 de pirólisis continua de hueso de aceituna (QC-HAC-3) fue del 18,17%.

7.1.2. Pirólisis Continua de Hueso de Aguacate (QC-HAG)

7.1.2.1. Ensayo: Q-C-HAG-1

Tabla 15. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAG-1

PIRÓLISIS - Reactor CUARZO Continuo / 900°C HUESO AGUACATE Experimento: QC-HAG-1				
	SIN Carga (g)	CON Carga (g)	Peso Final (g)	Rendimiento (η) (% respecto a MP)
Tubo Teflón & Abrazadera	45,24	46,06	0,82	0,55%
Condensador 1	378,43	448,21	69,78	46,52%
Condensador 2 & Tubo 2	289,3	291,75	2,45	1,63%
Condensador 3 & Tubo 3	290,7	291,54	0,84	0,56%
Tubo 4	25,98	25,04	-0,94	-0,63%
Σ Líquido			73,89	49,26
Muestra Reactor	150	34,76		23,17
Reactor	1218	1368	1252	

Muestra %MS	Peso inicial (g)	% MS	% Humedad
	2,461	91,33	8,67

Separación de Fases (FO-FA) después del embudo de decantación (extracción del dietileter):

Fracción Orgánica:		Peso (g)
Peso del Frasco		103,3
Peso del Frasco + Líquido		125,17
Después del Rotavapor		121,25
Peso Líquido (FO)	17,95	26,44%

Fracción Acuosa		Peso (g)
Peso del Frasco		104,32
Peso del Frasco + Líquido		157,63
Después del Rotavapor		154,26
Peso Líquido (FA)	49,94	73,56%

Total: FO+FA (g)	67,89	100%
-------------------------	--------------	-------------

Rendimiento (η) Fase Líquida	
Materia Prima (g)	150
Líquido (g)	73,89
η Líquido (%)	49,26
Aceite Pirólisis (g)	19,54
η Aceite Pirólisis (%)	13,02
FA (g)	54,35
η FA (%)	36,24

Rendimiento (η) Productos de Pirólisis	g	%
Sólido (Char)	34,76	23,17
Gas	41,35	27,57
Líquido	73,89	49,26
FO (Aceite Pirólisis)	19,54	13,02
FA	54,35	36,24

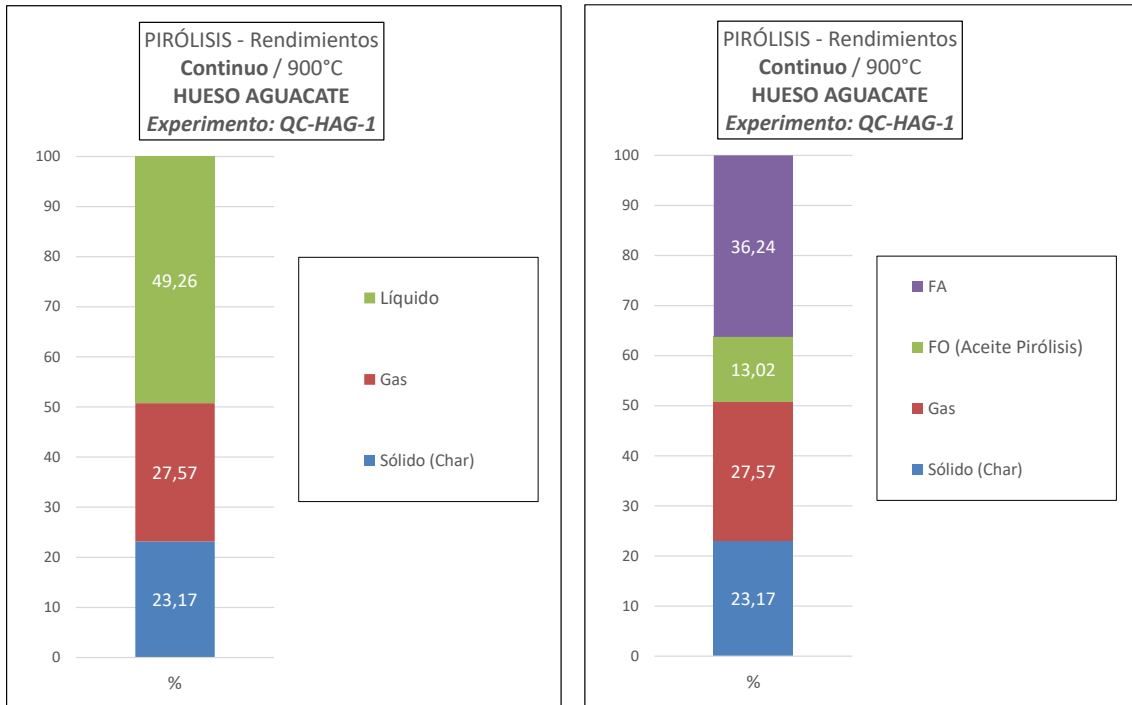


Ilustración 55. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAG-1

En el ensayo 1 de pirólisis continua de hueso de aguacate (QC-HAG-1) se obtuvieron unos rendimientos de 23,17% de sólido, 27,57% de gases y 49,26% de líquido.

En el análisis de rendimientos de fase orgánica (FO) y fase acuosa (FA) se obtuvo un porcentaje de FO del 26,44% y del 73,56%.

Este porcentaje de FO se traduce en el rendimiento de bioaceite o aceite de pirólisis obtenido en el ensayo de pirólisis. El rendimiento de bioaceite obtenido en el ensayo 1 de pirólisis continua de hueso de aguacate (QC-HAG-1) fue del 13,02%.

7.1.2.2. Ensayo: Q-C-HAG-2

Tabla 16. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAG-2

PIRÓLISIS - Reactor CUARZO Continuo / 900°C HUESO AGUACATE Experimento: QC-HAG-2				
	SIN Carga (g)	CON Carga (g)	Peso Final (g)	Rendimiento (η) (% respecto a MP)
Tubo Teflón & Abrazadera	45,28	45,56	0,28	0,19%
Condensador 1	378,6	447,25	68,65	45,77%
Condensador 2 & Tubo 2	285,67	289,58	3,91	2,61%
Condensador 3 & Tubo 3	288,38	289,62	1,24	0,83%
Tubo 4	406,38	407,62	1,24	0,83%
Σ Líquido			75,32	50,21
Muestra Reactor	150	36,39		24,26
Reactor	1216	1366	1252	

Muestra %MS	Peso inicial (g)	% MS	% Humedad
	2,516	91,88	8,12

Separación de Fases (FO-FA) después del embudo de decantación (extracción del dietileter):

Fración Orgánica:		Peso (g)
Peso del Frasco		105,21
Peso del Frasco + Líquido		187,42
Después del Rotavapor		123,73
Peso Líquido (FO)	18,52	27,05%

Fración Acuosa		Peso (g)
Peso del Frasco		104,32
Peso del Frasco + Líquido		157,63
Después del Rotavapor		154,26
Peso Líquido (FA)	49,94	72,95%

Total: FO+FA (g)	68,46	100%
-------------------------	--------------	-------------

Rendimiento (η) Fase Líquida	
Materia Prima (g)	150
Líquido (g)	75,32
η Líquido (%)	50,21
Aceite Pirólisis (g)	20,38
η Aceite Pirólisis (%)	13,58
FA (g)	54,94
η FA (%)	36,63

Rendimiento (η) Productos de Pirólisis		
	g	%
Sólido (Char)	36,39	24,26
Gas	38,29	25,53
Líquido	75,32	50,21
FO (Aceite Pirólisis)	20,38	13,58
FA	54,94	36,63

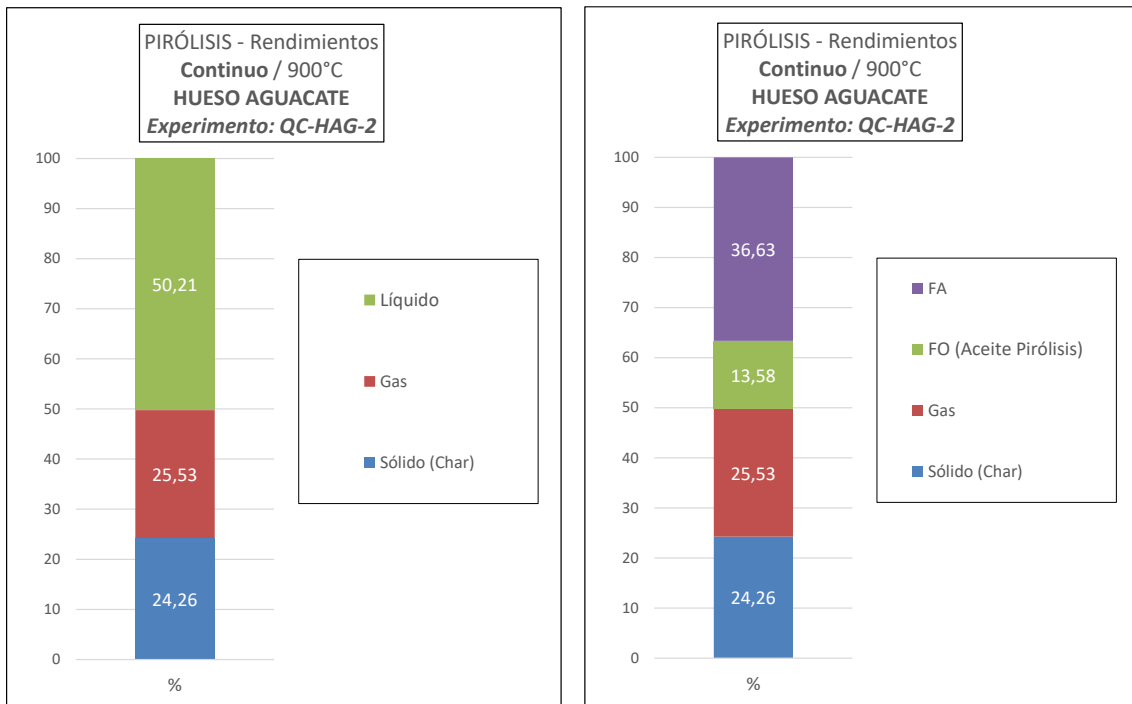


Ilustración 56. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAG-2

En el ensayo 2 de pirólisis continua de hueso de aguacate (QC-HAG-2) se obtuvieron unos rendimientos de 24,26% de sólido, 25,53% de gases y 50,21% de líquido.

En el análisis de rendimientos de fase orgánica (FO) y fase acuosa (FA) se obtuvo un porcentaje de FO del 27,05% y del 72,95%.

Este porcentaje de FO se traduce en el rendimiento de bioaceite o aceite de pirólisis obtenido en el ensayo de pirólisis. El rendimiento de bioaceite obtenido en el ensayo 2 de pirólisis continua de hueso de aguacate (QC-HAG-2) fue del 13,58%.

7.1.2.3. Ensayo: Q-C-HAG-3

Tabla 17. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAG-3

PIRÓLISIS - Reactor CUARZO				
<i>Continuo / 900°C</i>				
HUESO AGUACATE				
<i>Experimento: QC-HAG-3</i>				
	SIN Carga (g)	CON Carga (g)	Peso Final (g)	Rendimiento (η) (% respecto a MP)
Tubo Teflón & Abrazadera	50,78	51,71	0,93	0,62%
Condensador 1	376,26	444,04	67,78	45,19%
Condensador 2 & Tubo 2	290,61	296,85	6,24	4,16%
Condensador 3 & Tubo 3	285,31	286,45	1,14	0,76%
Tubo 4	21,49	21,68	0,19	0,13%
Σ Líquido			76,28	50,85
Muestra Reactor	150	36		24,00
Reactor	1240	1390	1276	
Muestra %MS	Peso inicial (g)	% MS	% Humedad	
	2,23	92,37	7,63	
Separación de Fases (FO-FA) después del embudo de decantación (extracción del dietileter):				
Fracción Orgánica:		Peso (g)		
Peso del Frasco		104,42		
Peso del Frasco + Líquido		143,78		
Después del Rotavapor		124,27		
Peso Líquido (FO)		19,85	26,91%	
Fracción Acuosa		Peso (g)		
Peso del Frasco		104,62		
Peso del Frasco + Líquido		158,66		
Después del Rotavapor		158,54		
Peso Líquido (FA)		53,92	73,09%	
Total: FO+FA (g)		73,77	100%	

Rendimiento (η) Productos de Pirólisis	g	%
Sólido (Char)	36,00	24,00
Gas	37,72	25,15
Líquido	76,28	50,85
FO (Aceite Pirólisis)	20,53	13,68
FA	55,75	37,17

Rendimiento (η) Fase Líquida	
Materia Prima (g)	150
Líquido (g)	76,28
η Líquido (%)	50,85
Aceite Pirólisis (g)	20,53
η Aceite Pirólisis (%)	13,68
FA (g)	55,75
η FA (%)	37,17

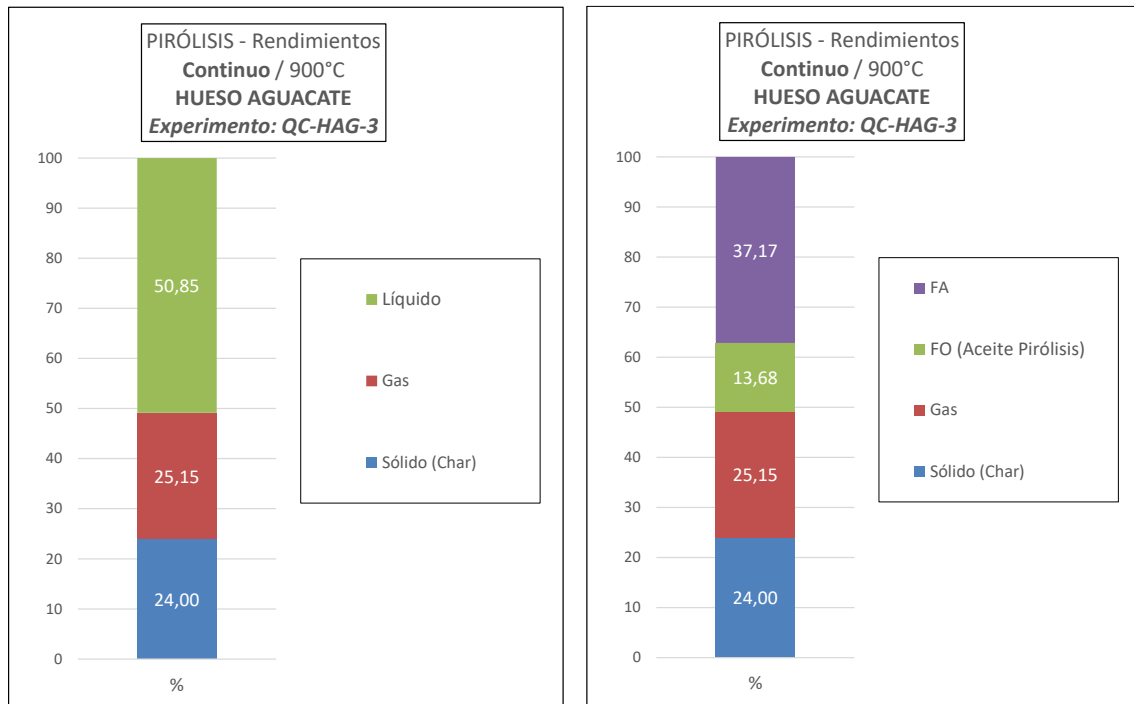


Ilustración 57. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAG-3

En el ensayo 3 de pirólisis continua de hueso de aguacate (QC-HAG-3) se obtuvieron unos rendimientos de 24,00% de sólido, 25,15% de gases y 50,85% de líquido.

En el análisis de rendimientos de fase orgánica (FO) y fase acuosa (FA) se obtuvo un porcentaje de FO del 26,91% y del 73,09%.

Este porcentaje de FO se traduce en el rendimiento de bioaceite o aceite de pirólisis obtenido en el ensayo de pirólisis. El rendimiento de bioaceite obtenido en el ensayo 3 de pirólisis continua de hueso de aguacate (QC-HAG-3) fue del 13,68%.

7.2. Resultados de los Ensayos de Pirólisis Fraccionada (QF)

7.2.1. Pirólisis Fraccionada de Hueso de Aceituna (QF-HAC)

7.2.1.1. Ensayo: Q-F-HAC-1

Tabla 18. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAC-1

PIRÓLISIS - Reactor CUARZO Fraccionado / 900°C HUESO ACEITUNA Experimento: QF-HAC-1						Rendimiento (n) Productos de Pirólisis		
	SIN Carga (g)	CON Carga (g)	Peso Final (g)	Peso Final Depurado (g)	Rendimiento (n) (% respecto a MP)	g	%	
Tren 1	Tubo Teflón & Abrazadera	45,28	45,7	0,42	0,42	38,80	25,87	
	Condensador 1 & Tubo 1	386,41	393,51	7,10	7,10	18,46	12,31	
	Condensador 2 & Tubo 2	285,49	285,21	-0,28	0	92,74	61,83	
	Condensador 3 & Tubo 3	287,55	286,65	-0,9	0	32,30	21,53	
	Σ			7,10	4,73	60,44	40,29	
Tren 2	Condensador 1 & Tubo 1	375,94	435,97	60,03	60,03			
	Condensador 2 & Tubo 2	384,9	389,22	4,32	4,32			
	Condensador 3 & Tubo 3	394,56	395,78	1,22	1,22			
	Σ			65,57	43,71			
Tren 3	Condensador 1 & Tubo 1	375,71	395,23	19,52	19,52			
	Condensador 2 & Tubo 2	394,6	394,73	0,13	0,13			
	Condensador 3 & Tubo 3	400,12	400,11	-0,01	0			
	Σ	(T3 + Tubo Teflón & Abraz. + C4 + T4 + T5 + Y)		20,07	13,38			
	Condensador 4 & Tubo 4	403,31	403,07	-0,24	0		0,00	
	Tubo 5	26,74	25,93	-0,81	0		0,00	
	Y	15,79	15,79	0	0		0,00	
	Σ Líquido			92,74	61,83			
	Muestra Reactor	150		38,8				
	Reactor	1214	1364	1254				

Muestra %MS	Peso inicial (g)	% MS	% Humedad
	2,453	93,46	6,54

Separación de Fases (FO-FA) después del embudo de decantación (extracción del dietileter):

FO - FA	T1	T2	T3	T1+T2+T3	%
Σ Líquido	7,10	65,57	20,07	92,74	100%
FO	0,00	20,77	11,53	32,30	34,83%
FA	7,10	44,80	8,54	60,44	65,17%

T1	Fración Orgánica:	Peso (g)	%
	Fración Acuosa:	7,10	100%

T2	Fración Orgánica:	Peso (g)	%
	Peso del Frasco	103,47	
	Peso del Frasco + Líquido	126,53	
	Después del Rotavapor	123,77	
	Peso Líquido (FO)	20,30	31,67%
T2	Fración Acuosa:	Peso (g)	%
	Peso del Frasco	103,54	
	Peso del Frasco + Líquido	147,82	
	Después del Rotavapor	147,34	
	Peso Líquido (FA)	43,80	68,33%
	Total: FO+FA (g)	64,10	100%

T3	Fración Orgánica:	Peso (g)	%
	Peso del Frasco	104,26	
	Peso del Frasco + Líquido	119,45	
	Después del Rotavapor	114,53	
	Peso Líquido (FO)	10,27	57,47%
T3	Fración Acuosa:	Peso (g)	%
	Peso del Frasco	104,54	
	Peso del Frasco + Líquido	113,37	
	Después del Rotavapor	112,14	
	Peso Líquido (FA)	7,60	42,53%
	Total: FO+FA (g)	17,87	100%

Rendimiento (n) Fase Líquida	
Materia Prima (g)	150
Líquido (g)	92,74
η Líquido (%)	61,83
Aceite Pirólisis (g)	32,30
η Aceite Pirólisis (%)	21,53
FA (g)	60,44
η FA (%)	40,29

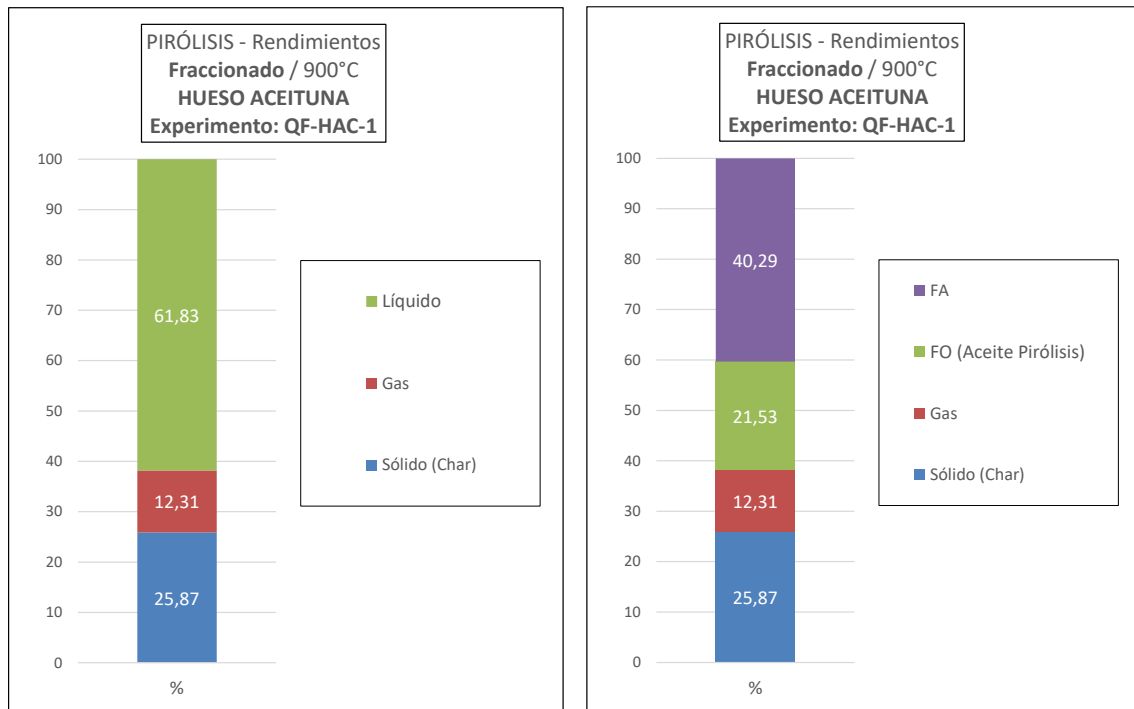


Ilustración 58. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAC-1

En el ensayo 1 de pirólisis fraccionada de hueso de aceituna (QF-HAC-1) se obtuvieron unos rendimientos de 25,87% de sólido, 12,31% de gases y 61,83% de líquido.

En el análisis de rendimientos de fase orgánica (FO) y fase acuosa (FA) se obtuvo un porcentaje de FO del 34,83% y del 65,17%.

Este porcentaje de FO se traduce en el rendimiento de bioaceite o aceite de pirólisis obtenido en el ensayo de pirólisis. El rendimiento de bioaceite obtenido en el ensayo 1 de pirólisis continua de hueso de aceituna (QF-HAC-1) fue del 21,53%.

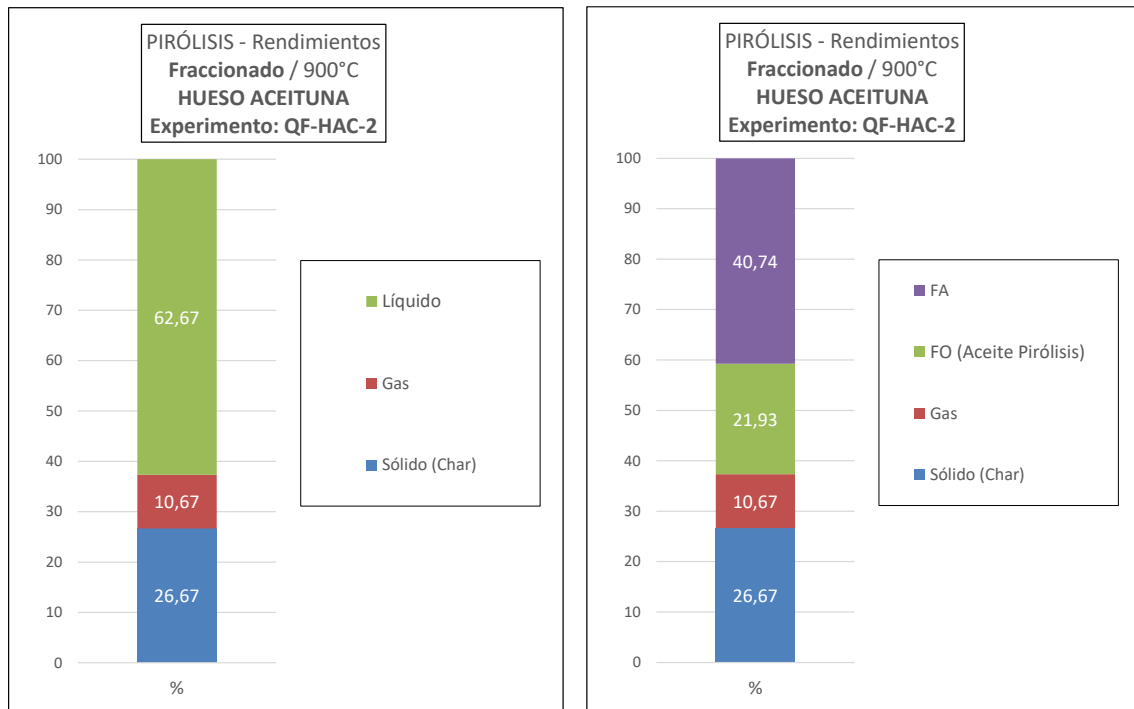


Ilustración 59. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAC-2

En el ensayo 2 de pirólisis fraccionada de hueso de aceituna (QF-HAC-2) se obtuvieron unos rendimientos de 26,67% de sólido, 10,67% de gases y 62,67% de líquido.

En el análisis de rendimientos de fase orgánica (FO) y fase acuosa (FA) se obtuvo un porcentaje de FO del 34,99% y del 65,01%.

Este porcentaje de FO se traduce en el rendimiento de bioaceite o aceite de pirólisis obtenido en el ensayo de pirólisis. El rendimiento de bioaceite obtenido en el ensayo 2 de pirólisis continua de hueso de aceituna (QF-HAC-2) fue del 21,93%.

7.2.2. Pirólisis Fraccionada de Hueso de Aguacate (QF-HAG)

7.2.2.1. Ensayo: Q-F-HAG-1

Tabla 20. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAG-1

PIRÓLISIS - Reactor CUARZO Fraccionado / 900°C HUESO AGUACATE Experimento: QF-HAG-1						Rendimiento (η) Productos de Pirólisis		
	SIN Carga (g)	CON Carga (g)	Peso Final (g)	Peso Final Depurado (g)	Rendimiento (η) (% respecto a MP)	g	%	
Tren 1	Tubo Teflón & Abrazadera	50,47	51,96	1,49	1,49	30,00	20,00	
	Condensador 1 & Tubo 1	389,06	400,79	11,73	11,73	39,26	26,17	
	Condensador 2 & Tubo 2			0	0	80,74	53,83	
	Condensador 3 & Tubo 3			0	0	22,50	15,00	
	Σ				11,73	58,24	38,83	
Tren 2	Condensador 1 & Tubo 1	393,63	424,79	31,16	31,16			
	Condensador 2 & Tubo 2	286,41	318,68	32,27	32,27			
	Condensador 3 & Tubo 3	285,02	285,81	0,79	0,79			
	Σ				64,22		42,81	
Tren 3	Condensador 1 & Tubo 1	387,1	389,3	2,2	2,2		1,47	
	Condensador 2 & Tubo 2	292,6	292,61	0,01	0,01		0,01	
	Condensador 3 & Tubo 3	288,08	288,1	0,02	0,02		0,01	
	Σ	(T3 + Tubo Teflón & Abraz. + C4 + T4 + T5 + Y)			4,79		3,19	
	Condensador 4 & Tubo 4	302,74	302,97	0,23	0,23		0,15	
Tubo 5	20,95	21,08	0,13	0,13		0,09		
Y	15,91	16,62	0,71	0,71		0,47		
	Σ Líquido			80,74		53,83		
Muestra Reactor	150		30					
Reactor	1242	1392	1272					

Muestra %MS	Peso inicial (g)	% MS	% Humedad
	2,778	90,89	9,11

Separación de Fases (FO-FA) después del embudo de decantación (extracción del dietileter):

T1	Peso (g)		%
	Fracción Orgánica:		
	0,00	0%	
	11,73	100%	

T2	Peso (g)		%
	Fracción Orgánica:		
	105,44		
	142,39		
	122,16		
	16,72	27,57%	
T2	Peso (g)		%
	Fracción Acuosa:		
	104,34		
	150,5		
	148,26		
	43,92	72,43%	
Total: FO+FA (g)		60,64	100%

T3	Peso (g)		%
	Fracción Orgánica:		
	105,44		
	142,39		
	122,16		
	4,79	100%	
T3	Peso (g)		%
	Fracción Acuosa:		
	104,34		
	150,5		
	148,26		
	0,00	0%	
Total: FO+FA (g)		4,79	100%

FO - FA	T1	T2	T3	T1+T2+T3	%
Σ Líquido	11,73	64,22	4,79	80,74	100%
FO	0,00	17,71	4,79	22,50	27,86%
FA	11,73	46,51	0,00	58,24	72,14%

Rendimiento (η) Fase Líquida	
Materia Prima (g)	150
Líquido (g)	80,74
η Líquido (%)	53,83
Aceite Pirólisis (g)	22,50
η Aceite Pirólisis (%)	15,00
FA (g)	58,24
η FA (%)	38,83

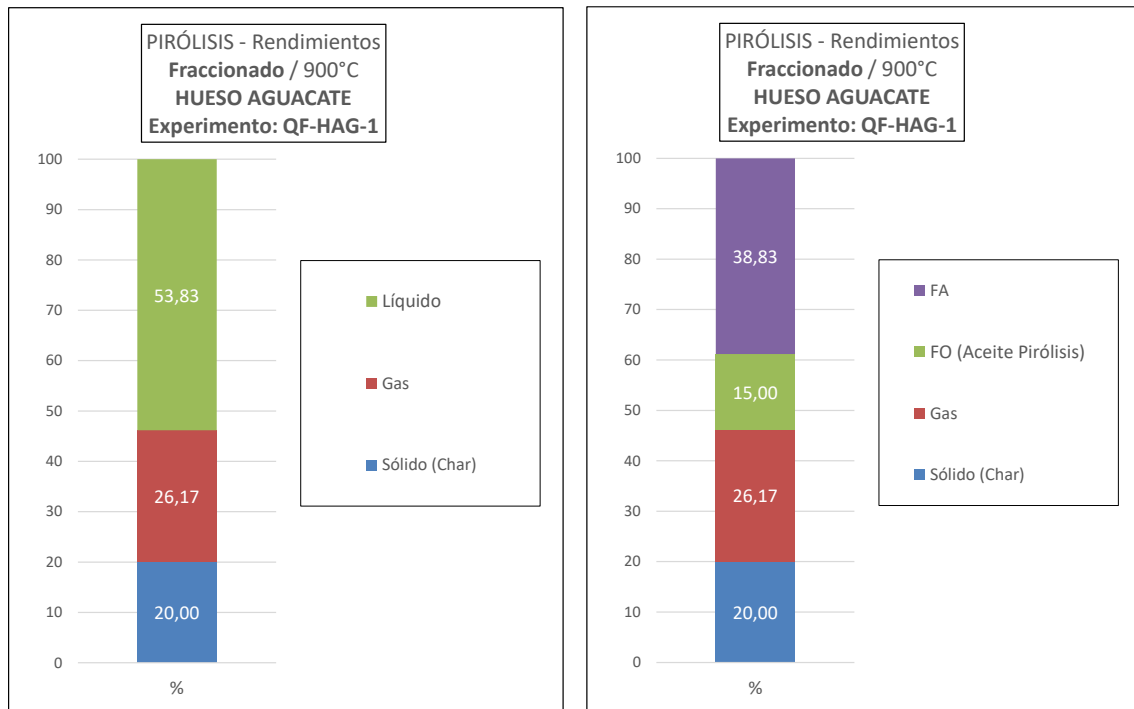


Ilustración 60. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAG-1

En el ensayo 1 de pirólisis fraccionada de hueso de aguacate (QF-HAG-1) se obtuvieron unos rendimientos de 20,00% de sólido, 26,17% de gases y 53,83% de líquido.

En el análisis de rendimientos de fase orgánica (FO) y fase acuosa (FA) se obtuvo un porcentaje de FO del 27,86% y del 72,14%.

Este porcentaje de FO se traduce en el rendimiento de bioaceite o aceite de pirólisis obtenido en el ensayo de pirólisis. El rendimiento de bioaceite obtenido en el ensayo 1 de pirólisis continua de hueso de aguacate (QF-HAG-1) fue del 15,00%.

7.2.2.2. Ensayo: Q-F-HAG-2

Tabla 21. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAG-2

PIRÓLISIS - Reactor CUARZO Fraccionado / 900°C HUESO AGUACATE Experimento: QF-HAG-1						Rendimiento (η) Productos de Pirólisis			
	SIN Carga (g)	CON Carga (g)	Peso Final (g)	Peso Final Depurado (g)	Rendimiento (η) (% respecto a MP)	g	%		
Tren 1	Tubo Teflón & Abrazadera	66,98	68,24	1,26	1,26	0,84	Sólido (Char)	30,00	20,00
	Condensador 1 & Tubo 1	394,82	407,1	12,28	12,28	8,19	Gas	38,68	25,79
	Condensador 2 & Tubo 2			0	0	0,00	Líquido	81,32	54,21
	Condensador 3 & Tubo 3			0	0	0,00	FO (Aceite Pirólisis)	22,36	14,91
	Σ			12,28	8,19	FA	58,96	39,31	
Tren 2	Condensador 1 & Tubo 1	388,79	446,7	57,91	57,91	38,61			
	Condensador 2 & Tubo 2	286,3	292,3	6	6	4,00			
	Condensador 3 & Tubo 3	282,12	283,03	0,91	0,91	0,61			
	Σ				64,82	43,21			
Tren 3	Condensador 1 & Tubo 1	388,36	390,12	1,76	1,76	1,17			
	Condensador 2 & Tubo 2	290,34	290,37	0,03	0,03	0,02			
	Condensador 3 & Tubo 3	294,98	295,01	0,03	0,03	0,02			
	Σ	(T3 + Tubo Teflón & Abraz. + C4 + T4 + T5 + Y)			4,22	2,81			
	Condensador 4 & Tubo 4	302,4	302,68	0,28	0,28	0,19			
	Tubo 5	21,08	21,23	0,15	0,15	0,10			
	Y	15,91	16,62	0,71	0,71	0,47			
	Σ Líquido				81,32	54,21			
	Muestra Reactor	150		30					
	Reactor	1242	1392	1272					

Muestra %MS	Peso inicial (g)	% MS	% Humedad
	2,746	92,07	7,93

Separación de Fases (FO-FA) después del embudo de decantación (extracción del dietileter):

T1	Peso (g)		%
	Fración Orgánica:	Fración Acuosa:	
	0,00	12,28	0%
			100%

T2	Peso (g)		%
	Fración Orgánica:	Fración Acuosa:	
	105,42	104,34	
	182,8	147,29	
	121,82	146,55	
	16,40	42,21	27,98%
			72,02%
	Total: FO+FA (g)		58,61 100%

T3	Peso (g)		%
	Fración Orgánica:	Fración Acuosa:	
	4,22	0,00	100%
			0%
	Total: FO+FA (g)		4,22 100%

FO - FA	T1	T2	T3	T1+T2+T3	
	Peso (g)				%
Σ Líquido	12,28	64,82	4,22	81,32	100%
FO	0,00	18,14	4,22	22,36	27,49%
FA	12,28	46,68	0,00	58,96	72,51%

Rendimiento (η) Fase Líquida	
Materia Prima (g)	150
Líquido (g)	81,32
η Líquido (%)	54,21
Aceite Pirólisis (g)	22,36
η Aceite Pirólisis (%)	14,91
FA (g)	58,96
η FA (%)	39,31

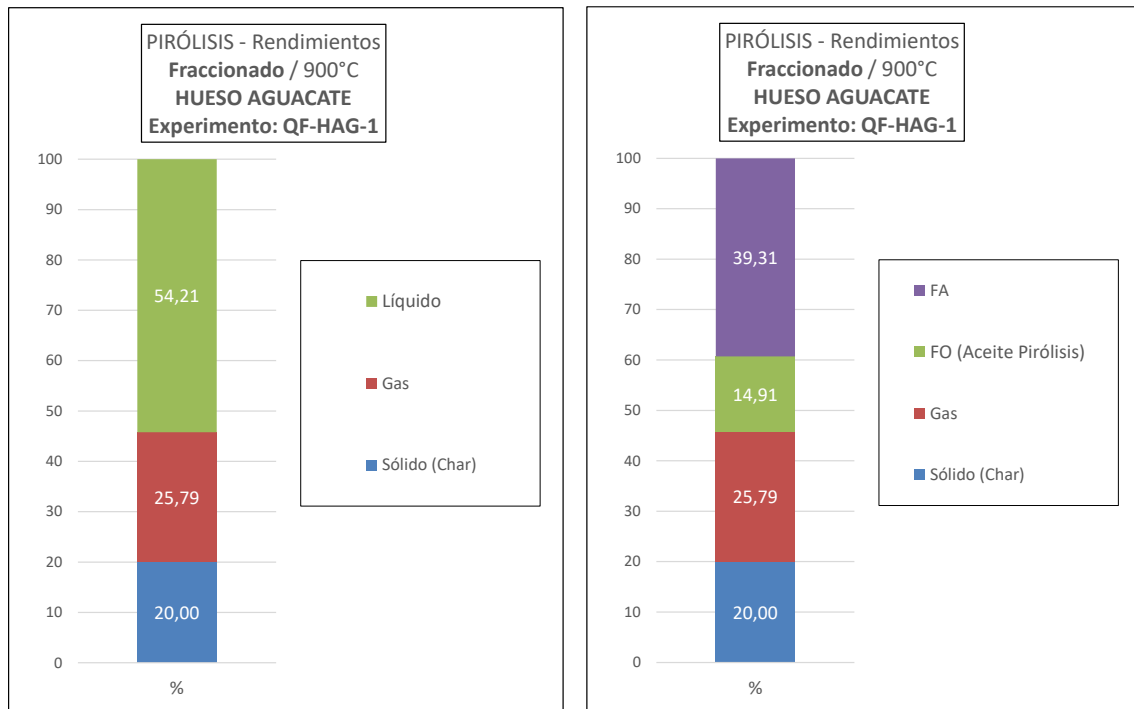


Ilustración 61. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAG-2

En el ensayo 2 de pirólisis fraccionada de hueso de aguacate (QF-HAG-2) se obtuvieron unos rendimientos de 20,00% de sólido, 25,79% de gases y 54,21% de líquido.

En el análisis de rendimientos de fase orgánica (FO) y fase acuosa (FA) se obtuvo un porcentaje de FO del 27,49% y del 72,51%.

Este porcentaje de FO se traduce en el rendimiento de bioaceite o aceite de pirólisis obtenido en el ensayo de pirólisis. El rendimiento de bioaceite obtenido en el ensayo 2 de pirólisis continua de hueso de aguacate (QF-HAG-2) fue del 14,91%.

7.3. Rendimientos y caracterización de productos

7.3.1. Rendimientos de los productos resultantes

Tabla 22. Resultados obtenidos en los ensayos de pirólisis

Ensayos Pirólisis CONTINUA - Reactor CUARZO: 900°C									
Ensayo	Tren	η Sólido respecto a MP	η Gas respecto a MP	η Líquido respecto a MP			η Aceite de Pirólisis % (FO/MP)	% (FA/MP)	
				η	% (FO/Liq)	% (FA/Liq)			
QC-HAC-1	Tren único	25,08	18,74	56,18	35,01	64,99	19,67	36,51	
QC-HAC-2		25,23	21,12	53,65	34,95	65,05	18,75	34,90	
QC-HAC-3		25,33	22,31	52,36	34,71	65,29	18,17	34,19	
Average QC-HAC		25,21	20,72	54,06	34,89	65,11	18,86	35,20	
QC-HAG-1	Tren único	23,17	27,57	49,26	26,44	73,56	13,02	36,24	
QC-HAG-2		24,26	25,53	50,21	27,05	72,95	13,58	36,63	
QC-HAG-3		24,00	25,15	50,85	26,91	73,09	13,68	37,17	
Average QC-HAG		23,81	26,08	50,11	26,80	73,20	13,43	36,68	

Ensayos Pirólisis FRACCIONADA - Reactor CUARZO: T1: <300°C / T2: 300-550°C / T3: 550-900°C									
Ensayo	Tren	η Sólido respecto a MP	η Gas respecto a MP	η Líquido respecto a MP			η Aceite de Pirólisis % (FO/MP)	% (FA/MP)	
				η	% (FO/Liq)	% (FA/Liq)			
QF-HAC-1	T1	25,87	12,31	61,83	4,73	0,00	100,00	0,00	4,73
	T2				43,71	31,67	68,33	13,84	29,87
	T3				13,38	57,47	42,53	7,69	5,69
	T1+T2+T3				61,83	34,83	65,17	21,53	40,29
QF-HAC-2	T1	26,67	10,67	62,67	5,05	0,00	100,00	0,00	5,05
	T2				44,17	31,90	68,10	14,09	30,08
	T3				13,44	58,31	41,69	7,84	5,60
	T1+T2+T3				62,67	34,99	65,01	21,93	40,74
Average QF-HAC	T1	26,27	11,49	62,25	4,89	0,00	100,00	0,00	4,89
	T2				43,94	31,79	68,21	13,97	29,97
	T3				13,41	57,89	42,11	7,76	5,65
	T1+T2+T3				62,25	34,91	65,09	21,73	40,51
QF-HAG-1	T1	20,00	26,17	53,83	7,82	0,00	100,00	0,00	7,82
	T2				42,81	27,57	72,43	11,80	31,01
	T3				3,19	100,00	0,00	3,19	0,00
	T1+T2+T3				53,83	27,86	72,14	15,00	38,83
QF-HAG-2	T1	20,00	25,79	54,21	8,19	0,00	100,00	0,00	8,19
	T2				43,21	27,98	72,02	12,09	31,12
	T3				2,81	100,00	0,00	2,81	0,00
	T1+T2+T3				54,21	27,49	72,51	14,91	39,31
Average QF-HAG	T1	20,00	25,98	54,02	8,00	0,00	100,00	0,00	8,00
	T2				43,01	27,78	72,22	11,95	31,07
	T3				3,00	100,00	0,00	3,00	0,00
	T1+T2+T3				54,02	27,68	72,32	14,95	39,07

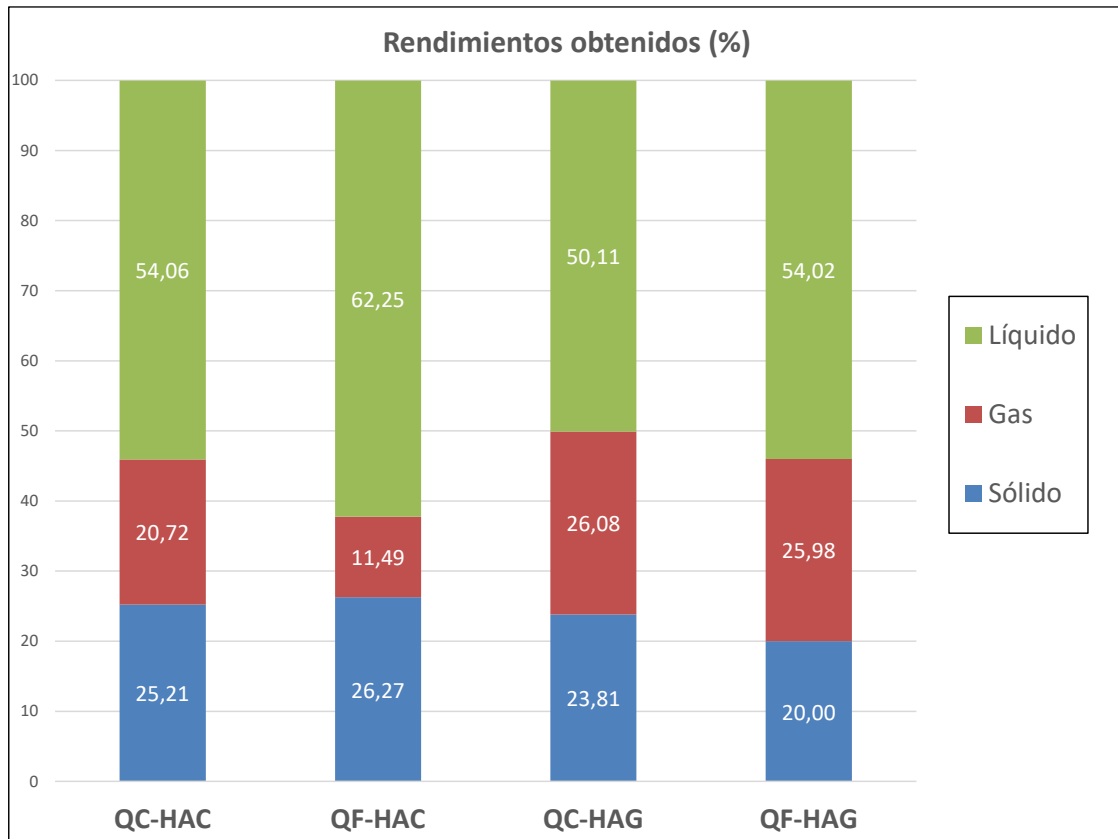


Ilustración 62. Rendimientos obtenidos: sólido, gas y líquido

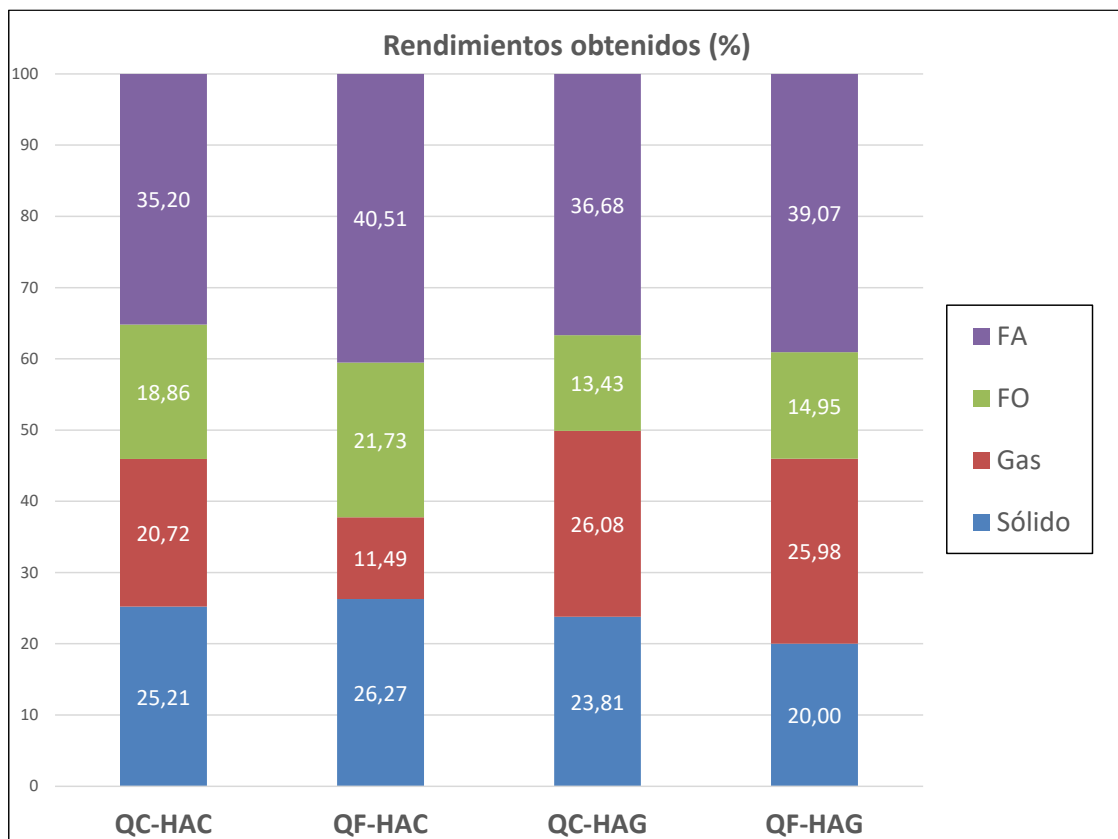


Ilustración 63. Rendimientos obtenidos: sólido, gas y FA/FO

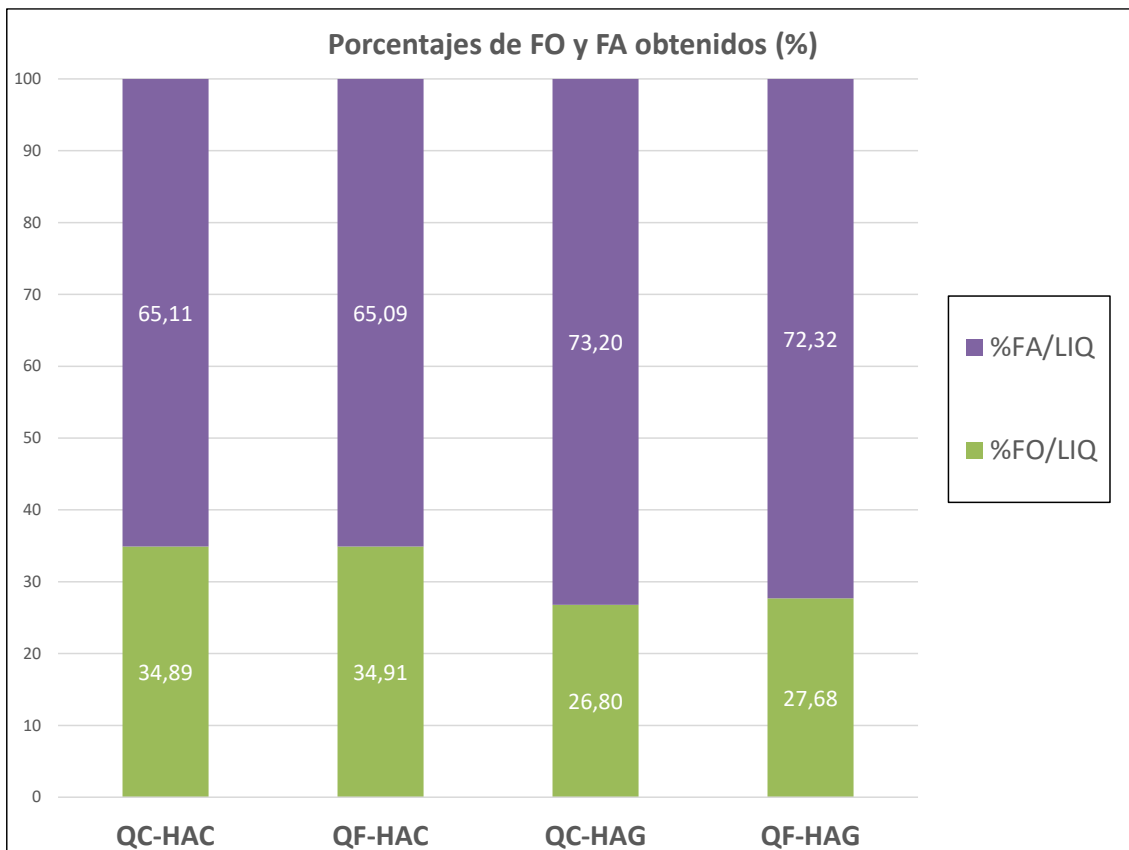


Ilustración 64. Porcentajes obtenidos de FO y FA

Los resultados experimentales muestran que el proceso de pirólisis tiene lugar principalmente a temperaturas entre 300 y 550 °C (T2), optimizándose en este rango el rendimiento del bioaceite o aceite de pirólisis producido. Como resultado de la pirólisis, la biomasa original se transforma en un biocarbón sólido que permanece dentro del reactor y en una fracción volátil que se transporta fuera del reactor hacia el tren de condensación, donde los productos condensables se separan de los componentes gaseosos. La fracción sólida se reduce rápidamente durante las etapas iniciales del proceso de pirólisis (200-550 °C). La aplicación de temperaturas más altas da como resultado una reducción progresiva pero menos significativa de la fracción sólida, un consiguiente aumento en el rendimiento de la fracción líquida y cambios menores en la proporción de productos gaseosos.

En los ensayos de pirólisis continua de hueso de aceituna (QC-HAC) se obtuvieron unos rendimientos de 25,21% de sólido, 20,72% de gases y 54,06% de líquido. En los ensayos de pirólisis continua de hueso de aguacate (QC-HAG) se obtuvieron unos rendimientos de 23,81% de sólido, 26,08% de gases y 50,11% de líquido. Se obtuvo por lo tanto un mayor rendimiento de la fase sólida en la pirólisis del hueso de aceituna (25,21%) que en la del hueso de aguacate (23,81%). Por el contrario, el rendimiento obtenido de la fase gaseosa en el hueso de aceituna (20,72%) es menor que en el hueso de aguacate (26,08%). El rendimiento de la fase líquida en el hueso de aceituna es mayor (54,06%) que el rendimiento en el hueso de aguacate (50,11%).

En los ensayos de pirólisis fraccionada se obtuvieron unas diferencias significativas en los rendimientos en ambas biomásas respecto a los ensayos de pirólisis continua. En los ensayos de pirólisis fraccionada del hueso de aceituna (QF-HAC) el rendimiento de la fase sólida se

incrementó respecto al de pirólisis continua en un 1% (26,27%), sin embargo el rendimiento de la fase gaseosa disminuyó casi un 9% (11,49%). El rendimiento de la fase líquida en los ensayos de pirólisis fraccionada del hueso de aceituna aumentó un 8% (62,25%) respecto a los ensayos de pirólisis fraccionada.

En los ensayos de pirólisis fraccionada del hueso de aguacate (QF-HAG) el rendimiento de la fase sólida por el contrario disminuyó casi un 4% (20%) respecto a los ensayos de pirólisis continua, mientras que el rendimiento de la fases gaseosa apenas varió, disminuyendo solamente un 0,1% (25,98%). El rendimiento de la fase líquida en los ensayos de pirólisis fraccionada del hueso de aguacate se incrementó un 4% (54,02%) respecto a los ensayos de pirólisis continua.

En el análisis de rendimientos de fase orgánica (FO) y fase acuosa (FA) se obtuvo un mayor porcentaje de FO en los ensayos de pirólisis continua del hueso de aceituna (34,89%), que en los ensayos de pirólisis continua del hueso de aguacate (26,08%). En los ensayos de pirólisis fraccionada (QF) el porcentaje de FO obtenido en el hueso de aceituna se mantuvo constante (34,91%) respecto a los ensayos de pirólisis continua (QC), y el porcentaje obtenido de FO en el hueso de aguacate se incrementó en un 1% (27,68%) en los ensayos de pirólisis fraccionada respecto a los ensayos de pirólisis continua.

Estos porcentajes de FO se traducen en el rendimiento de bioaceite o aceite de pirólisis obtenido en los ensayos de pirólisis. El rendimiento de bioaceite obtenido en los ensayos de pirólisis continua de hueso de aceituna (QC-HAC) fue del 18,86%, superior al rendimiento de bioaceite obtenido en los ensayos de pirólisis continua de hueso de aguacate (QC-HAG) que fue del 13,43%. En ambas biomásas los rendimientos obtenidos de bioaceite se incrementaron en los ensayos de pirólisis fraccionada (QF-HAC y QF-HAG), siendo casi un 3% superior en el hueso de aceituna (21,73%) y un 1,5% superior en el hueso de aguacate (14,95%).

En el análisis de los porcentajes obtenidos de fase orgánica (FO) y fase acuosa (FA) en los diferentes trenes de condensadores utilizados en los ensayos de pirólisis fraccionada (T1, T2 y T3), en ambas biomásas se obtuvieron los mayores porcentajes de FO (bioaceite) en el segundo tren (T2), que corresponde al rango de temperatura de 300-550 °C. El resto de FO o bioaceite que obtenido durante los ensayos de pirólisis fraccionada fue en el tercer tren de condensadores (T3), correspondiente al rango de temperaturas 550-900 °C, en un porcentaje significativamente menor en las dos biomásas. En el primer tren de condensadores (T1), correspondiente al rango de temperaturas 20-300 °C, el porcentaje de FO obtenido en ambas biomásas fue del 0%.

El porcentaje de FO o bioaceite obtenido en el T2 fue menor en el hueso de aceituna (64%) que en el hueso de aguacate (80%). El porcentaje de FO obtenido en el T3 fue del 36% en el hueso de aceituna y del 20% en el hueso de aguacate.

Tabla 23. Porcentajes obtenidos de FO y FA en los ensayos fraccionados

Ensayos	Tren	% FO obtenido en cada Tren	
Fraccionados	QF-HAC	T1	0%
		T2	64%
		T3	36%
		T1+T2+T3	100%
	QF-HAG	T1	0%
		T2	80%
		T3	20%
		T1+T2+T3	100%

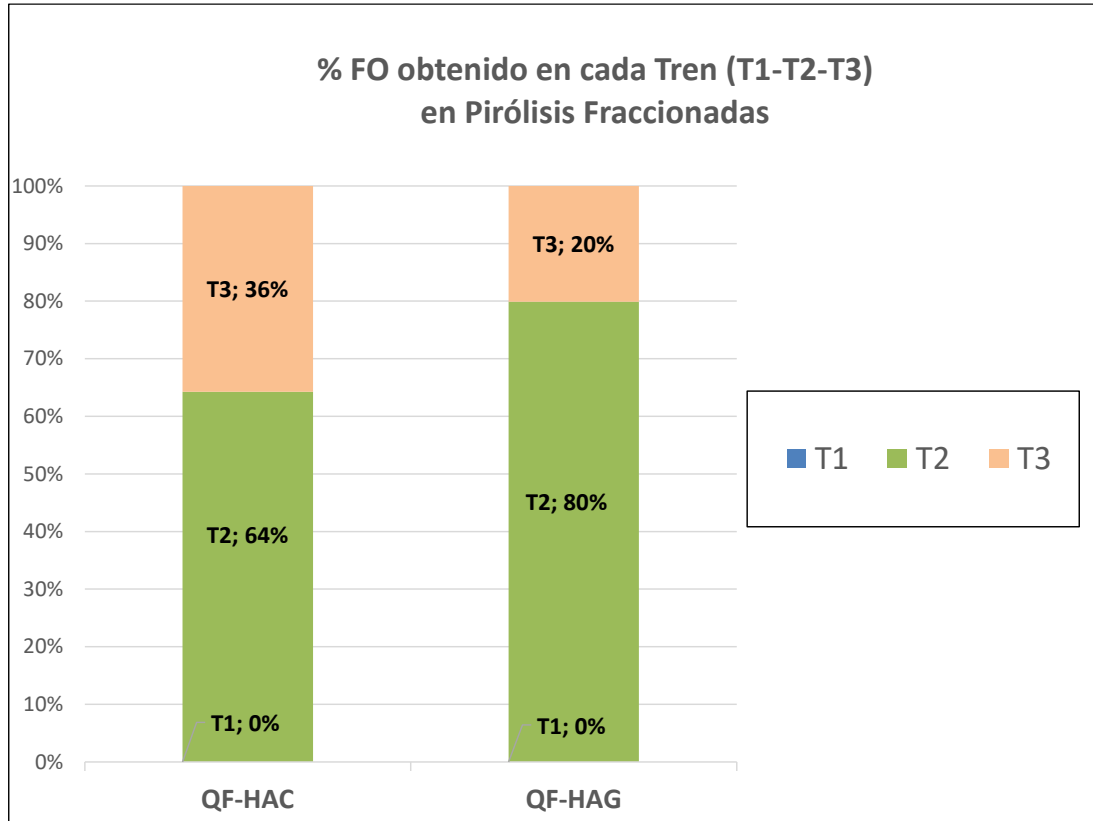


Ilustración 65. Porcentajes de FO obtenidos en cada tren en los ensayos fraccionados

Tabla 24. Porcentajes de FO y FA obtenidos en cada tren en los ensayos fraccionados

% FO y %FA en cada Tren	QF-HAC		QF-HAG	
	QF-HAC-FO	QF-HAC-FA	QF-HAG-FO	QF-HAG-FA
T1	0%	12%	0%	20%
T2	64%	74%	80%	80%
T3	36%	14%	20%	0%
T1 + T2 + T3	100%	100%	100%	100%

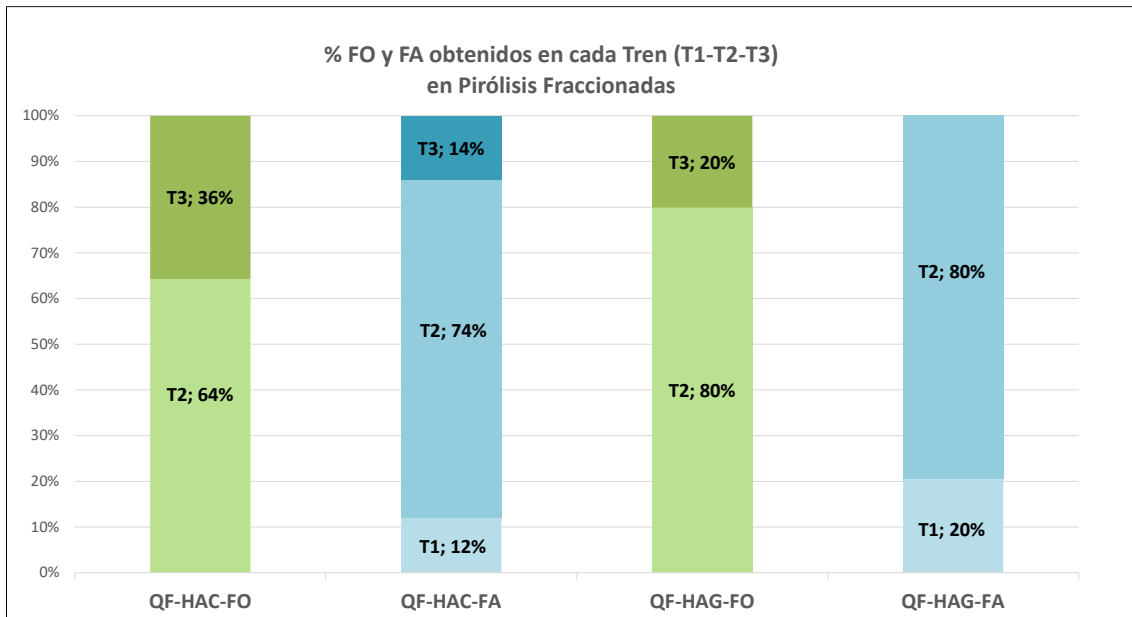


Ilustración 66. Porcentajes de FO y FA en cada tren de los ensayos fraccionados

Respecto a los porcentajes obtenidos de fase acuosa (FA) en cada tren de condensadores en los ensayos de pirólisis fraccionada, el mayor porcentaje de FA se obtuvo en el T2 (550-900 °C) en ambas biomásas. En el hueso de aceituna el porcentaje de FA obtenida en el T2 fue del 74%, y en el hueso de aguacate el porcentaje de FA fue del 80%. El porcentaje de FA en el T1 fue del 12% en el hueso de aceituna y del 20% en el hueso de aguacate. En el T3, el porcentaje de FA en el hueso de aceituna fue del 14%, y en el hueso de aguacate fue del 0%, no se obtuvo FA.

7.3.2. Caracterización de biomosas empleadas

En la siguiente tabla se muestran los resultados de la caracterización proximal, elemental, fibrosa y energética de los huesos de aceituna y huesos de aguacate utilizados en los ensayos experimentales.

Tabla 25. Caracterización proximal, elemental, fibrosa y energética de las biomosas

Parámetro ¹	Hueso Aceituna	Hueso Aguacate
Humedad ²	7,2	11,2
Materia volátil	89,3	81,9
Carbono fijo	10,0	15,9
Ceniza	0,6	2,2
Carbono	47,4	46,0
Hidrógeno	6,5	7,0
Nitrógeno	0,2	0,8
Oxígeno	45,2	44,0
Almidón	-	44,8
Celulosa	53,5	6,1
Hemicelulosa	22,3	13,0
Lignina	22,5	10,9
Poder Calorífico Superior (PCS) ³	19,1	18,2
Poder Calorífico Inferior (PCI) ³	17,7	16,7

(1) Valores expresados como porcentaje en peso sobre materia seca (% en peso, d.m.b.)

(2) Humedad expresada como porcentaje en peso sobre materia fresca (% en peso f.m.b.)

(3) Valores caloríficos PCS y PCI expresados en MJ/kg (d.m.b.)

7.3.2.1. HUESOS DE ACEITUNA

Los huesos de aceituna empleados en este trabajo fueron elaborados en una almazara industrial de Jaén (España). La torta obtenida de la molienda de aceitunas frescas se somete a filtración mecánica para extraer los huesos machacados, que posteriormente se secan al sol, se envasan y se comercializan como combustible.

El contenido en humedad medio de los huesos de aceituna recibidos y empleados en este trabajo fue del 20,1% en peso. Una vez secados, el valor de humedad se redujo al 7,2% en peso y se realizó un análisis de composición elemental de la biomasa donde se observó que el carbono y el oxígeno son los componentes principales en la composición de los huesos de aguacate con un 47,4% de C y un 45,2% de O, mientras que el contenido de nitrógeno, con un 0,2% es bastante bajo, al ser un material vegetal no proteico.

Los análisis proximales muestran un contenido de materia volátil muy alto (89,3% en peso), y en consecuencia, un porcentaje bajo de carbono fijo (10% en peso) y de contenido de cenizas (0,6%). El hueso de aceituna tiene una concentración de celulosa del 53,5% en peso, un 22,3%

de hemicelulosa y un 22,5% de lignina del 10,9%, lo que evidencia la naturaleza lignocelulósica de esta biomasa.

Se determinaron los valores de poder calorífico en base a materia seca del hueso de aceituna dando como resultado los valores de $PCS_{0h} = 19,1$ MJ/kg y $PCI_{0h} = 18,2\%$.

7.3.2.2. HUESOS DE AGUACATE

Los huesos de aguacate de la variedad Hass empleados en los ensayos fueron suministrados sin cáscara ni pulpa por el restaurante español Punto MX de Madrid. Se molieron y se comprobó su contenido en humedad usando una termobalanza (Serie PCE-MB).

Posteriormente, los huesos de aguacate molidos se secaron en un horno durante 24h a 40 °C para reducir la humedad al 11,2%.

El almidón es el material más predominante en el hueso de aguacate (44,8% en peso).

La concentración de celulosa es del 6,1% en peso y de lignina del 10,9%, comparativamente menor, lo que evidencia la naturaleza no lignocelulósica de esta biomasa.

El hueso de aguacate también contiene un 13% en peso de hemicelulosa.

Se determinaron los valores de poder calorífico en base a materia seca del hueso de aguacate dando como resultado los valores de $PCS_{0h} = 18,2$ MJ/kg y $PCI_{0h} = 16,7\%$.

7.3.3. Caracterización de productos de pirólisis

7.3.3.1. HUESO DE ACEITUNA

1. Caracterización de fracciones sólidas

a. Composición elemental de la fracción sólida

Los resultados muestran un marcado aumento en el contenido de carbono de la fracción sólida resultante (C = 75,9%) a una temperatura de 900 °C, acompañado de una reducción de la proporción de hidrógeno y oxígeno (H = 2,4%, O = 21,4%). Por lo tanto, las relaciones O/C y H/C en los sólidos carbonizados a 900 °C (O/C = 0,28, H/C = 0,03) fueron significativamente menores que en la biomasa original (O/C = 0,97, H/C = 0,14), lo que implica mejores propiedades del combustible en la producto resultante de la fracción sólida (biocarbón). La proporción de N disminuyó durante las etapas iniciales del proceso de pirólisis (0,17% en peso a 200 °C) y luego se incrementó progresivamente con la temperatura hasta alcanzar un máximo de 0,32% en peso a 900 °C. La concentración de este elemento en la fracción sólida es atribuible a la evolución de especies volátiles durante el proceso de pirólisis (Sanginés et al., 2015).

Tabla 26. Análisis elemental de la fracción sólida de hueso de aceituna

Análisis elemental (%)	C	H	N	O	O/C	H/C
Hueso de Aceituna	47,4	6,5	0,23	46,1	0,97	0,14
Fracción sólida (biocarbón) obtenido de la pirólisis de hueso de aceituna a 900 °C	75,9	2,4	0,32	21,4	0,28	0,03

b. Análisis proximal de la fracción sólida

Se produce una rápida eliminación del contenido de humedad de 7,2% a 1,0% a bajas temperaturas (<200 °C) como resultado del proceso térmico, alcanzando el 0,5% a 900 °C. La fracción volátil se reduce del 82,9% en peso en la biomasa original al 28,1% a 400 °C y al 6,9% a 900 °C. Esta reducción fue acompañada de un consiguiente aumento en el contenido de carbono fijo del biocarbón, que alcanzó valores del 90,2% en peso a la temperatura de 900 °C. Los resultados experimentales también muestran una concentración aparente de la materia mineral en la fracción sólida a medida que el proceso de pirólisis se producía a temperaturas cada vez más altas. Este efecto se debe a la eliminación progresiva de productos volátiles (humedad y compuestos orgánicos COV). Por lo tanto, el contenido de cenizas en la fracción sólida producida a 900 °C alcanzó el 2,2% en peso, 4,4 veces superior a la biomasa original.

Las menores relaciones O/C y H/C, los mayores contenidos de carbono fijo y las menores fracciones volátiles obtenidas en el biocarbón obtenido a 900°C, implican una mejora en sus propiedades como combustible en comparación con los huesos de aceituna originales.

La composición química de las muestras producidas a temperaturas a 900 °C es comparable a los carbones naturales altamente mineralizados (carbón bituminoso y antracita). Esta composición química implica menores emisiones de humos y de COV y un mayor poder calorífico durante la combustión (Sanginés et al., 2015).

Tabla 27. Análisis proximal de la fracción sólida de hueso de aceituna

Análisis proximal (%)	Materia volátil	Carbono fijo	Cenizas
Hueso de Aceituna	82,9	9,2	0,5
Fracción sólida (biocarbón) obtenido de la pirólisis de hueso de aceituna a 900 °C	6,9	90,2	2,2

c. Caracterización energética

Los resultados muestran un aumento progresivo de los valores caloríficos PCS y PCI de la fracción sólida obtenida como consecuencia del tratamiento térmico de los huesos de aceituna. Así, los productos sólidos generados a 900 °C dieron un PCI_{oh} de 37,1 MJ/kg ($PCI_{bh} = 32,1$ MJ/kg), en comparación con 21,1 MJ/kg en la biomasa original ($PCI_{bh} = 17,7$ MJ/kg).

La densidad aparente de la fracción sólida también cambió con la temperatura de procesamiento como resultado de cambios en su estructura química y la eliminación de humedad y compuestos volátiles. Los cambios en la densidad aparente también pueden estar relacionados con variaciones en la distribución del tamaño de las partículas del sólido carbonizado, cuyo tamaño se reduce progresivamente durante el proceso de pirólisis. La densidad aparente de los huesos de aceituna se reduce durante las etapas iniciales del proceso de pirólisis (795 kg/m³) como resultado del secado y la deshidratación (720 kg/m³) y a la eliminación de los productos volátiles resultantes de la degradación térmica de los componentes de la biomasa.

Las ganancias en el poder calorífico (PCS y PCI) son comparativamente mayores que las pérdidas de densidad aparente, por lo tanto, la fracción sólida presenta una ganancia de densidad

energética, desde 16,7 GJ/m³ en la biomasa original a 26,7 GJ/m³ en el biocarbón obtenido a 900°C (Sanginés et al., 2015).

Tabla 28. Propiedades energéticas, de densidad e hidrofóbicas de la fracción sólida de hueso de aceituna
Fuente: Departamento GA-UPM (Sanginés et al., 2015)

TABLE III. Energy, density and hydrophobic properties of solid fractions produced by pyrolysis of olive stones at different temperatures (o is the dry matter basis and wb is the wet basis).

Sample	HHV (MJ/kg)		LHV (MJ/kg)		Bulk density (kg/m ³)	Energy density ^a		Energy Yield ^a (%)	Moist. uptake (wt. %)	Moist. retention capacity (wt. %)
	HHV _{wb}	HHV _o	LHV _{wb}	LHV _o		GJ/m ³	Relative			
Raw material	19.1	23.1	17.7	21.1	795	16.7	1.00	100	17.4	24.6
200 °C	20.1	26.6	18.8	24.9	720	17.9	1.07	97.6	24.5	25.4
300 °C	24.2	28.8	23.0	27.4	700	19.2	1.15	80.7	16.1	16.7
400 °C	30.3	32.6	29.3	31.8	620	19.7	1.18	56.5	12.5	12.8
500 °C	31.2	34.6	32.2	34.5	625	21.6	1.29	52.9	12.9	13.2
700 °C	33.8	38.4	33.3	37.8	620	23.6	1.41	48.2	11.9	12.6
900 °C	32.4	38.0	32.1	37.1	720	26.7	1.60	45.0	15.7	14.8

^aBased on LHV_o

d. Carácter hidrofóbico de la fracción sólida

El proceso también implicó cambios en la química de la superficie adquiriendo una naturaleza cada vez más hidrófoba y en las propiedades texturales del sólido con la formación de grietas y huecos internos lo que resulta en el desarrollo de una estructura de mayor porosidad.

La naturaleza hidrofóbica de los sólidos se evaluó considerando su capacidad de retención de agua después de la inmersión en agua durante 24h. La capacidad de retención de humedad del biocarbón se reduce notablemente (14,8%) respecto a la biomasa original (24,6%). Esta reducida capacidad de retención de agua que presentan los sólidos carbonizados en comparación con la biomasa original debe ser atribuible a la formación de estructuras aromáticas hidrofóbicas y a la eliminación de grupos hidroxilo mediante reacciones de deshidratación, que son responsables de la formación de enlaces de hidrógeno entre la superficie sólida y el agua (Sanginés et al., 2015).

e. Capacidad de adsorción, estructura de poros y área de superficie

La fracción sólida producida tras el proceso de pirólisis 900 °C mostró capacidades de adsorción superiores (DR area = 507 m²/g y DR volumen = 0,193 cm³/g) respecto a la biomasa original (DR area = 115 m²/g y DR volumen = 0,044 cm³/g) (Sanginés et al., 2015).

Tabla 29. DR área y volumen total de poros de hueso de aceituna y fracción sólida

Fuente: Departamento GA-UPM (Sanginés et al., 2015)

TABLE IV. DR surface areas, total pore volumes and correlation coefficients (r^2) for olive stones and pyrolysis solids produced at different temperatures.

	DR Area (m ² /g)	DR volume (cm ³ /g)	DR r^2
Raw material	115	0.044	0.9995
200 °C	105	0.040	0.9987
300 °C	133	0.051	0.9996
400 °C	234	0.089	0.9998
500 °C	335	0.132	0.9998
700 °C	457	0.175	0.9994
900 °C	507	0.193	0.9994

2. Caracterización de aceites y gases condensables

La fracción líquida producida a 900 °C se caracterizó por sus propiedades de combustible y contenido energético. El bioaceite o aceite de pirólisis presentó un contenido de agua de 65,1%, una densidad másica a 15 °C de 1,063 kg/m³ y una viscosidad a 40 °C de 1,33 mm²/s (cSt). Los fuelóleos comerciales tienen muy bajos contenidos de agua (<0,5% en peso), densidades comparables (950-1100 kg/m³) y valores de viscosidad superiores (180-380 cSt).

El poder calorífico superior en base húmeda (PCS_{wb}) del aceite de pirólisis se determinó experimentalmente como 6,34 MJ/kg. Considerando el contenido de agua de este bioaceite, el poder calorífico superior (PCS) en base seca fue de 16,9 MJ/kg. Considerando que el rendimiento de la fase orgánica (FO) a 900 °C representa el 34,9% en peso de la fracción líquida obtenida en la pirólisis, se puede calcular que esta fracción orgánica (FO) contiene el 18,9% de toda la energía contenida en la biomasa original.

La fracción gaseosa contiene una alta concentración de gases combustibles como CO y H₂ y menores proporciones de hidrocarburos ligeros (C₂H₄ y C₂H₆). El poder calorífico de la fracción gaseosa es baja en comparación con los combustibles fósiles y varía según la etapa del proceso de pirólisis, con unos valores de PCS de 3,0 a 3,7 MJ/Nm³ a temperaturas entre 500 y 600 °C hasta 6,83 MJ/Nm³ entre 600 y 900 °C (Sanginés et al., 2015).

7.3.3.2. HUESO DE AGUACATE

1. Caracterización de fracciones sólidas

a. Composición elemental de la fracción sólida

A bajas temperaturas (<275 °C) la composición elemental de las fracciones sólidas generadas en el reactor rotatorio sigue siendo muy similares a las de la biomasa original (C: 46%, O: 44%, H: 6,5%, N: >1% en peso). Los resultados muestran un aumento progresivo del contenido de carbono y una reducción de los contenidos de oxígeno e hidrógeno con el incremento de la temperatura de pirolización. Esto provoca una rápida reducción de las relaciones O/C y H/C (proporciones elementales) características de los procesos de carbonización. Los carbones sólidos producidos a la máxima temperatura del proceso de pirólisis (900 °C) exhibieron un contenido de carbono del 83,1% en peso, con una proporción muy limitada de oxígeno (5,3% en peso) e hidrógeno (0,9% en peso). El contenido de nitrógeno varía entre 1,1-1,8% en peso (sin

relación con la temperatura). En comparación con el diagrama de Van Krevelen, las relaciones O/C del biocarbón producido a temperaturas entre 500-900 °C son similares a las de las hullas (Sánchez et al., 2017).

Tabla 30. Análisis elemental de la fracción sólida de hueso de aguacate

Análisis elemental (%)	C	H	N	O	O/C	H/C
Hueso de Aguacate	46	7	0,8	44,0	0,96	0,15
Fracción sólida (biocarbón) obtenido de la pirólisis de hueso de aguacate a 900 °C	83,1	0,9	1,8	5,3	0,06	0,01

b. Análisis proximal de la fracción sólida (% peso, base húmeda)

En cuanto a la composición proximal, la materia volátil se reduce progresivamente desde casi el 82% en peso en la biomasa original al 59,4% en peso en la muestra torrefactada a 300 °C y al 6,9% en peso a la temperatura de pirólisis más alta (900 °C).

La evolución de carbono fijo sigue la tendencia opuesta produciéndose un incremento del 15,9% en peso en la biomasa original al 36,7% en peso a 300 °C y al 84,2% en peso en la muestra obtenida a 900 °C. Los resultados también evidencian un aumento en el contenido de cenizas del sólido como resultado de la eliminación progresiva de la materia volátil producida durante el proceso térmico, siendo del 2,2% en peso en la biomasa original y del 8,9% en la muestra producida a 900 °C (Sánchez et al., 2017).

Tabla 31. Análisis proximal de la fracción sólida de hueso de aguacate

Análisis proximal (%)	Materia volátil	Carbono fijo	Cenizas
Hueso de Aguacate	81,9	15,9	2,2
Fracción sólida (biocarbón) obtenido de la pirólisis de hueso de aguacate a 900 °C	6,9	84,2	8,9

c. Caracterización energética y carácter hidrofóbico de la fracción sólida

Los resultados experimentales evidencian un aumento progresivo en el contenido energético de los sólidos producidos a temperaturas cada vez más altas. El PCI₀ de hueso de aguacate (16,67 MJ/kg) es comparable o ligeramente inferior a la biomasa lignocelulósica convencional, lo que se debe al reducido contenido de lignina de la semilla. El material torrefactado producido a 300 °C mostró un PCI₀ de 23,2 MJ/kg, un 39% superior a la biomasa original, mientras que el PCI₀ de la muestra carbonizada a la temperatura más alta (900 °C) fue un 75,9% mayor (29,5 MJ/kg).

La densidad aparente disminuye de 458 kg/m³ en la materia prima hasta un mínimo de 170 kg/m³ en la fracción sólida producida a 400 °C. La densidad aparente de la muestra producida a la máxima temperatura del proceso es de 227 kg/cm³. Teniendo en cuenta el hecho de que la distribución del tamaño de las partículas no se ve afectada significativamente por la temperatura de procesamiento, esta evolución debe ser atribuible principalmente a la eliminación de humedad y productos volátiles, lo que resulta en el desarrollo de una extensa porosidad en la fracción sólida. Las densidades aparentes permanecen bastante constantes o aumentan

ligeramente a temperaturas entre 400 y 900 °C, lo que puede estar asociado con el tamaño reducido de las partículas (Sánchez et al., 2017).

Tabla 32. Propiedades energéticas, de densidad e hidrofóbicas de la fracción sólida de hueso de aguacate
Fuente: Departamento GA-UPM (Sánchez et al., 2017)

Sample (°C)	HHV ₀ (MJ/kg)	LHV ₀ (MJ/kg)	Apparent mass density (kg/m ³)	Energy density		Energy yield (%)
				GJ/m ³	Relative	
Avocado seed	18.2	16.7	458	7.67	1.00	100
150	18.3	16.9	454	7.68	1.00	99.9
200	18.6	17.3	447	7.70	1.00	96.0
250	19.0	17.7	441	7.82	1.02	95.6
275	20.6	19.4	376	7.28	0.95	90.8
300	24.3	23.2	221	5.12	0.67	76.7
350	28.0	27.0	198	5.36	0.70	61.1
400	29.0	28.1	170	4.78	0.62	53.8
500	30.2	29.5	200	5.89	0.77	48.7
700	30.1	29.8	214	6.37	0.83	41.4
900	29.6	29.5	227	6.67	0.87	38.4

2. Caracterización de aceites y gases condensables

Los resultados experimentales muestran que, a bajas temperaturas (300 °C), la mayor parte del líquido se compone de agua (80,2% en peso), que se deriva principalmente de la humedad y la deshidratación química de la biomasa original. El 19,8% en peso restante está formado por productos orgánicos, que son los que aportan valor energético a la fracción condensable. A esta temperatura, el rendimiento de bioaceite, que representa la proporción de biomasa original transformada en aceites orgánicos, representa sólo el 7,6% en peso. Por lo tanto, el contenido de carbono (11,0% en peso) y el mayor poder calorífico (HHV = 2,5 MJ/kg) de este líquido son muy limitados. Aún menor es el poder calorífico en términos de LHV debido al alto contenido de agua de las muestras.

El núcleo del proceso pirolítico tiene lugar principalmente a temperaturas entre 300 y 500 °C, lo que da como resultado la formación de una fracción líquida con contenidos reducidos de agua y cantidades crecientes de productos orgánicos. Por lo tanto, el rendimiento del bioaceite aumenta progresivamente hasta alcanzar el 16,2% en peso al finalizar el proceso de pirólisis principal (500 °C). A medida que aumenta el contenido orgánico de la fracción líquida, también aumenta su contenido de carbono elemental (hasta alrededor del 16,0 % en peso) y su mayor poder calorífico (hasta alrededor de 3,0 MJ/kg). Sin embargo, el poder calorífico de los componentes orgánicos presentes en la fracción líquida permanece bastante estable durante todo el proceso de carbonización entre 10 y 12,5 MJ/kg. Los contenidos de agua en la fracción líquida (entre 73 y 80%) son muy altos y podrían estar asociados con el alto contenido de polisacáridos y el bajo porcentaje de lignina en la biomasa cruda (Sánchez et al., 2017).

Tabla 33. Rendimiento, análisis elemental y poder calorífico de la fracción líquida de hueso de aguacate
Fuente: Departamento GA-UPM (Sánchez et al., 2017)

Table 5 Yields, water content, elementary analysis and heating values of avocado seed pyrolysis liquids

Sample (°C)	Liquid fracción			Bio-oil yield (wt%)	Elemental content (wt%)				HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)	HHV ₀ (MJ/kg)
	Yield (wt%)	Water (%)	Organics (%)		C	H	N	O			
300	38.5	80.2	19.8	7.6	11.0	11.7	0.1	77.1	2.5	0.1	12.5
350	49.4	75.8	24.2	11.9	13.7	11.6	0.2	74.6	3.0	0.6	12.5
400	53.1	70.3	29.7	15.8	15.0	11.1	0.2	73.7	3.0	0.7	10.1
500	55.9	71.1	29.0	16.2	16.0	11.0	0.4	72.6	3.0	0.8	10.6
700	56.8	73.0	27.0	15.3	12.8	11.3	0.5	75.4	2.5	0.1	10.8
900	56.0	73.1	26.9	15.0	12.5	11.0	0.5	76.1	2.7	0.4	10.0

7.3.4. Análisis TGA-DTG de hueso de aceituna y hueso de aguacate

Se utilizó cromatografía de gases con detección espectrométrica de masas (GC-MS) para caracterizar los compuestos volátiles (COVs) en los productos líquidos obtenidos. La composición química presente en el producto líquido se estimó cuantitativamente mediante el sistema SHIMADZU GC/MS-OP 2010. El análisis de cromatografía de gases y espectrometría de masas (GC-MS) se programó a 70 °C, se mantuvo durante 3 minutos y se aumentó a 200 °C (a 10 °C /min) durante un tiempo total de ejecución de 32 minutos. Se utilizó Acolum HP-5MS (30 m x 0,22 mm x 0,25 µm). El volumen de 1 ml de producto líquido se inyectó en la columna con el gas portador (helio) con un caudal de 1,5 ml/min. Los compuestos del producto líquido se ionizaron a una energía de ionización de 70 eV. La temperatura de las fuentes de iones fue de 200 °C y se analizaron en un rango de masa de electrones (m/z) de 40 a 700. El cromatograma obtenido con diferentes tiempos de retención y los respectivos espectros de masas se trazaron y compararon con los datos espectrales de la biblioteca NIST (Sánchez et al., 2017).

El análisis TGA-DTG muestra diferencias en los procesos descomposición térmica de los polímeros lignina, celulosa, hemicelulosa y almidón, que permiten la caracterización de las biomásas analizadas.

La siguiente figura muestra los Análisis Termogravimétricos (TGA) y Termogravimétricos Diferenciales (DTG) de huesos de aceituna (izquierda) y huesos de aguacate (derecha).

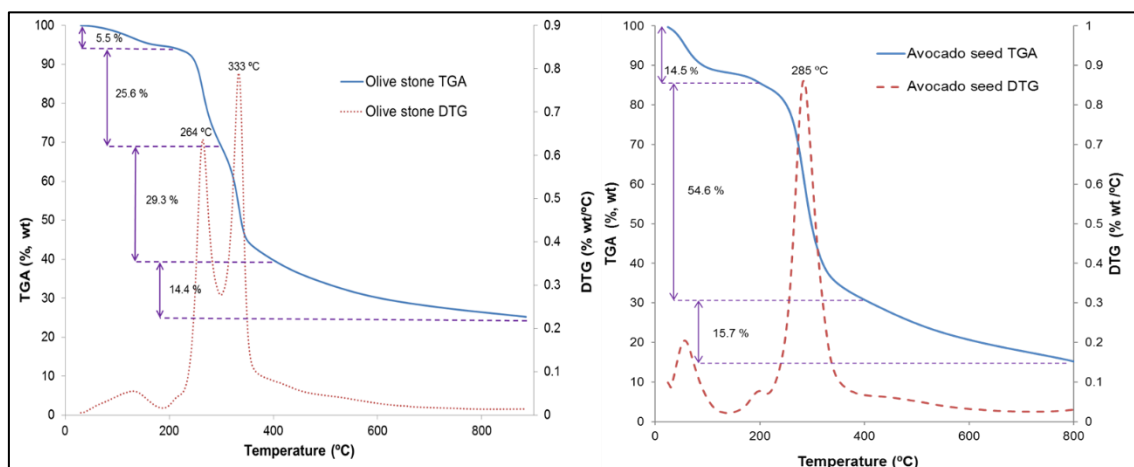


Ilustración 67. Análisis Termogravimétricos (TGA) y Termogravimétricos Diferenciales (DTG) de las biomásas

7.3.4.1. HUESO DE ACEITUNA

El gráfico muestra la evolución de la masa de la muestra (TGA) y su velocidad de descomposición (DTG) con el tiempo a medida que el hueso de aceituna se calentaba en condiciones atmosféricas inertes. Se muestran tres áreas de pérdida de peso. La primera, a temperaturas inferiores a 200 °C, describe la volatilización de la humedad, del agua unida físicamente y de los productos orgánicos altamente volátiles (extractos). Las pérdidas de peso a los 200 °C representan el 6,9% de la masa de la muestra original. La segunda zona se desarrolla a temperaturas entre 200 y 600 °C, y está asociada a la degradación térmica de los constituyentes poliméricos de la biomasa. Los dos picos que aparecen en el gráfico DTG con máximos en 264 °C y 333 °C representa la degradación de la hemicelulosa y de la celulosa respectivamente. La degradación de los polímeros de carbohidratos es seguida por una reducción progresiva de la masa de la muestra a temperaturas entre 400 y 600 °C atribuida a la degradación térmica de la lignina. Las pérdidas de masa de la muestra observadas a temperaturas superiores a 600 °C se deben a la degradación térmica de estructuras resilientes de lignina, la volatilización de alquitranes pesados y a la formación de productos volátiles como resultado de la carbonización progresiva de la fracción sólida (Sanginés et al., 2015).

7.3.4.2. HUESO DE AGUACATE

Los análisis termogravimétricos (TGA) y termogravimétricos diferenciales (DTG) del hueso de aguacate muestran tres áreas de pérdida de peso. El primero tiene lugar a temperaturas inferiores a 200 °C y corresponde principalmente a la eliminación de humedad y deshidratación de polisacáridos (14,5%). El segundo (200-400 °C) describe principalmente la degradación de los constituyentes poliméricos. El pequeño pico de DTG a 200 °C puede estar asociado con la descomposición térmica de azúcares como la sacarosa. La pérdida de peso global en esta segunda área representa el 54,6% en peso de la masa original. El DTG muestra un único pico con un máximo a 285 °C que corresponde principalmente a la degradación de celulosa, hemicelulosa y almidón, no siendo posible diferenciar rangos de temperatura específicos para la degradación de cada componente. Entre 400 y 700 °C, el gráfico TGA muestra una lenta disminución del peso de la muestra (15,7% en peso) debido a la carbonización progresiva de la fracción sólida y la degradación térmica y volatilización de los alquitranes pesados.

La pirólisis continua de huesos de aguacate en reactor rotatorio a 900 °C produjo rendimientos de la fracción sólida entre 20-24% de fracción sólida con un poder calorífico más alto que la biomasa original. La fracción líquida representa entre el 50-54% en peso de la biomasa original y contiene un 27% de fase orgánica y un 73% de fase acuosa. Estos líquidos presentan contenidos de carbono elemental limitados (<16% en peso) y valores caloríficos más altos (hasta 3 MJ/kg). El rendimiento de la fase gaseosa, calculado por diferencia, fue del 26%.

Los resultados muestran que la mayor parte de la transformación termoquímica del hueso de aguacate tiene lugar a temperaturas entre 300 y 550 °C (T2 de condensación), teniendo a temperaturas más altas entre 550 y 900 °C (T3 de condensación) un efecto progresivo pero menos notable en el rendimiento del producto. Como se describe en los análisis termogravimétricos, el efecto observado a temperaturas inferiores a 300 °C (T1 de condensación) puede estar asociado principalmente con la eliminación de humedad y componentes altamente volátiles de la biomasa original. La degradación térmica de los

componentes poliméricos que tiene lugar a temperaturas entre 300 y 550 °C (T2 de condensación) es responsable de la rápida reducción del rendimiento de la fracción sólida y la generación de productos condensables y gaseosos.

Las diferencias observadas entre los resultados reportados para las fracciones sólidas y líquidas entre los ensayos de pirólisis continua y de pirólisis fraccionada, pueden explicarse por el menor tiempo de residencia de la fracción volátil en el reactor rotatorio y en el circuito de condensación, produciendo en consecuencia una disminución en el alcance de las reacciones de craqueo, reduciendo así el rendimiento de gas y maximizando la formación de productos condensables (Sánchez et al., 2017).

7.3.5. Análisis FTIR-ATR de fracciones sólidas

La siguiente figura muestra los espectros FTIR-ATR de hueso de aceituna y hueso de aguacate.

Espectros FTIR – ATR de hueso de aceituna y hueso de aguacate:

- $(\text{C-H})_{\text{ar}}$: enlaces aromáticos
- $(\text{C-H})_{\text{al}}$: enlaces alifáticos

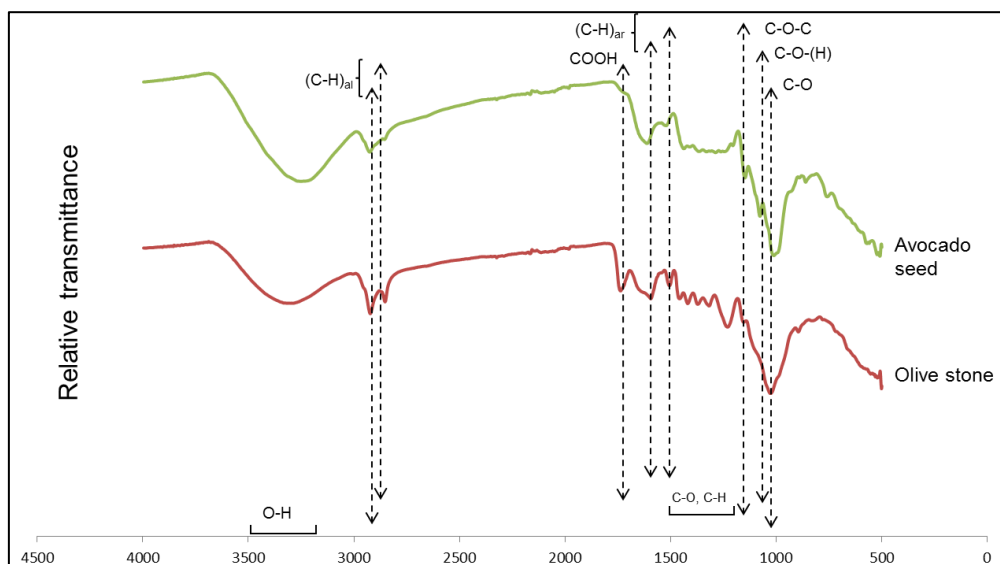


Ilustración 68. Espectros FTIR – ATR de las biomásas

La tabla ilustra los espectros FTIR-ATR de las semillas de aguacate y productos sólidos seleccionados generados a diferentes temperaturas. Las propiedades superficiales de la semilla seca de aguacate y los sólidos producidos a diferentes temperaturas fueron analizados mediante Reflectancia Total Atenuada - Espectroscopía de Infrarrojos por Transformada de Fourier. El espectro de la biomasa bruta muestra un pico principal a 1011 cm^{-1} que puede ser atribuible al estiramiento de los enlaces C-O en los polisacáridos. Picos secundarios adyacentes a 1077 y 1148 cm^{-1} podría representar vibraciones de enlaces C-O-(H) y C-O-C en polisacáridos, mientras que el pico en 1438 generalmente se asocia con carbohidratos y lignina. Picos a 1520 y 1612 cm^{-1} están relacionados con enlaces aromáticos en la lignina, mientras que el pico de 2925 cm^{-1} indica la presencia de enlaces alifáticos C-H. La banda entre 3200 a 3500 cm^{-1} se puede asignar a la multitud de frecuencias de estiramiento O-H en los carbohidratos.

Los espectros FTIR-ATR de los sólidos producidos a temperaturas inferiores a 250 °C son muy similares a los de la materia prima, y a 300 °C los análisis muestran señales reducidas, lo que sugiere la eliminación de compuestos de carbohidratos. A temperaturas superiores a 500 °C los espectros de transmitancia cambian notablemente, como consecuencia de la alteración térmica de su superficie química. Ningún pico es claramente reconocible excepto el de 1612 cm⁻¹ relacionado con enlaces aromáticos en las estructuras fenólicas de la lignina. En los espectros de las muestras producidas a 700 y 900 °C no se pueden observar picos identificables, lo que evidencia la eliminación completa de los polímeros orgánicos (Sánchez et al., 2017).

7.3.6. Relación de compuestos mayoritarios en las muestras obtenidas

En las muestras correspondientes al hueso de aceituna se observan compuestos asociados a la descomposición térmica de celulosa, hemicelulosa y lignina. El hueso de aguacate presenta diferencias significativas respecto al hueso de aceituna, pudiéndose asociar sus compuestos mayoritariamente a la descomposición térmica de celulosa, hemicelulosa y almidón.

Tabla 34. Relación de compuestos mayoritarios en función de su porcentaje de área para cada tipo de ensayo y biomasa

Componentes de la Fase Acuosa (FA):

Tiempo de retención (min)	Compuesto	QC-HAG-FA	QF-HAG-T2-FA	QC-HAC-FA	QF-HAC-T2-FA	QF-HAC-T3-FA
	Ácidos carboxílicos					
4.48	Acetic acid	18.4	20.5	58.1	47.0	33.5
11.8	Pentanoic acid	15.8	4.5			
	TOTAL	34.2	25.0	58.1	47.0	33.5

	Alcoholes y Fenoles					
5.58	2-Furanmethanol	16.4	16.2	5.1	3.0	
7.5	2-Metoxiphenol			2.9	2.3	4.1
9.8	2,6-Dimetoxiphenol			9.3	7.8	14.3
	TOTAL	16.4	16.2	17.2	13.1	18.4

	Ésteres					
4.62	Methyl acetate	18.8	23.4	7.7	5.7	
	Aldehídos y Cetonas					
5.05	1-hydroxi-2-butanone			4.1	5.1	
6.08	Dihydro-2(3H)-furanone	11.6	13.4			
6.14	3-Methylcyclopentanone	4.5	3.3	2.5	3.2	2.2
7	2-Cyclopenten-1-one			2.6	2.7	2.7
7.6	3-Methylbutanal			4.0	3.7	5.7
7.64	Pentanal	14.5	18.8			
	TOTAL	30.7	35.4	13.1	14.8	10.5

	Furans					
5.45	Furfural					2.7
	Hydrocarbons					
6.06	2-hexene			3.8	4.1	
	Elementos					
20.47	S8				15.4	34.9

Componentes de la Fase Orgánica (FO):

Tiempo de retención (min)	Compuesto	QC-HAG-FO	QF-HAG-T2-FO	QF-HAG-T3-FO	QC-HAC-FO	QF-HAC-T2-FO	QF-HAC-T3-FO
Ácidos Carboxílicos							
15.58	Dimetoxi-hydroxyphenil acetic				1.56		
18.74	Palmitic acid	3.08					
21.93	9-octadecenoic acid (Oleic acid)	1.80		4.11	3.16	3.24	
	TOTAL	4.87		4.11	4.72	3.24	
Alcoholes y Fenoles							
5.17	2-Furanmethanol	29.32	31.01	1.77	2.71	1.44	0.00
6.47	Phenol	4.50	3.07	10.52	1.60	0.94	13.39
7.18	o-Cresol	2.48	1.44	8.85			6.92
7.37	m+p-Cresol	5.54	4.08	14.83	1.84	0.96	18.51
7.67/8.03/8.19	Dimethylphenols (Xylenols)	5.43	4.69	16.36			13.23
7.53	2-Metoxyphenol (Guaiacol)				10.64	14.57	4.01
7.92	2-Ethylphenol			2.34			
8.44	Creosol				7.36	8.65	14.68
8.49	1,2-Benzenediol (Catechol)	12.38	12.01	5.10	3.04	2.17	
8.74	6-Ethyl-o-cresol			2.90			
8.8	2-Ethyl-5-methyl-phenol			2.17			2.11
8.97	2-Ethyl-p-cresol			2.37			
9.06	3-Methyl-1,2-benzenediol (3-Methylcatechol)	2.81	2.16				3.25
9.08	Trimethylphenol			2.58			
9.12	3-Metoxi-1,2benzenediol				4.39		
9.2	1,4-Benzenediol (Hydroquinone)	2.32	2.16	1.98			
9.22	4-Ethyl-2-metoxyphenol				6.95	12.92	3.96
9.32	4m-1,2-Benzenediol	5.04	3.66	3.66	1.57	0.63	2.69
9.55	2-Metoxi-4-vinylphenol				2.99	1.74	1.77
9.8	1Hinden-5ol-2,3diHidro (5-Indanol)			1.82			
9.94	2,6-Dimetoxi-phenol (Syringol)				14.73	15.41	7.82
10.07	2-Metoxi-4-propylphenol				2.20	4.60	
11	2-Metoxi-1-propenylphenol				3.41	13.78	
14.43	2,6-Dimetoxi-(4)(2propenyl) phenol (Metoxieugenol)				4.18	3.83	
	TOTAL	69.81	64.27	77.25	67.63	81.64	92.34
Aldehídos y Cetonas							
5.77	1(2-Furanyl) ethanone	2.66	3.89	1.79		0.78	
7.07	3-m-1,2-Cyclopentadione	4.61	4.69	2.65		1.84	
7.84	3-Ethyl-2-hydroxi-2-cyclopenten-1-one	3.08	3.78	1.89			
10.5	4-Hydroxi-3-metoxibenzaldehyde (Vanillin)				1.69		
	TOTAL	10.34	12.37	6.32	1.69	2.62	0.00
Furanos							
4.8	Furfural	1.35	2.39		5.17	4.98	
15.82	2-Nonyl furan	2.88	3.89				
	TOTAL	4.23	6.28	0.00	5.17	4.98	0.00
Hidrocarburos							
8.42	Naphthalene	2.75		4.21			
9.44	2-Methyl naphthalene			3.44			
9.61	1-Methyl naphthalene			2.30			
10.25	Biphenyl			2.37			
	TOTAL	2.75	0.00	12.32	0.00	0.00	0.00
Elements							
20.61	S8				6.14		
Otros							
10.95	Unidentified				7.65	0.00	4.56
11.9	Unidentified				6.99	7.53	3.10
16.34	Unidentified	2.00					
21.82	Unidentified	2.55	5.96				
22.59	Unidentified	3.44	11.12				
	TOTAL	7.99	17.08	0.00	14.64	7.53	7.66

Tabla 35. Relación de compuestos mayoritarios respecto de los macropolímeros estructurales de la biomasa para las distintas biomásas analizadas

Ensayos	Galactosano	Manosa	Levoglucosano	Ácido Palmítico	Ácido Oleico
QC-HAC-FA	619	247	6927		
QC-HAC-FO	140	38.7	599	2499	10368
QC-HAG-FA	1704	578	11253		6.4
QC-HAG-FO	144	59	1146	8611	10884
QF-HAC-T1-FA	0.8	0.2	11.1		
QF-HAG-T1-FA	0.6	1.2	12.1		
QF-HAC-T2-FA	756	340	8733		
QF-HAC-T2-FO	75	55	1027	3061	13916
QF-HAG-T2-FA	1219	404	9590		2.9
QF-HAG-T2-FO	105	50.8	964	3319	3371
QF-HAC-T3-FA	721	462	11288		9
QF-HAC-T3-FO	34	43.3	624	2277	8692
QF-HAG-T3-FO	514	229	4376	3634	4566

Ensayos	3-Metil-1.2-bencenodiol	Catecol	Dioxano-r	o-Cresol
QC-HAC-FA	279	65.9	245	
QC-HAC-FO	9253	15650	5266	3804
QC-HAG-FA	323	1668	19308	
QC-HAG-FO	11895	17706	7658	1550
QF-HAC-T1-FA	7.8		138	
QF-HAG-T1-FA	4	2.8	164	
QF-HAC-T2-FA	877	3862	59427	39.3
QF-HAC-T2-FO	6266	9924	6455	1032
QF-HAG-T2-FA	69.5	897	42412	
QF-HAG-T2-FO	7078	13091	11269	1244
QF-HAC-T3-FA	88	4907	23447	44.2
QF-HAC-T3-FO	15613	20646	564	2454
QF-HAG-T3-FO	19828	22532	9998	15811

8. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales muestran la transformación termoquímica de la biomasa mediante un proceso de pirólisis en una fase sólida o biocarbón que permanece dentro del reactor y en una fracción volátil que se transporta fuera del reactor donde los productos condensables se separan mediante condensación de los componentes gaseosos. Los productos condensables conforman la fase líquida obtenida durante la pirólisis que se compone de una fase acuosa (FA) y una fase orgánica (FO) denominada bioaceite o aceite de pirólisis cuyo rendimiento determina las propiedades combustibles de la biomasa original.

En los ensayos de pirólisis continua se obtuvo un rendimiento ligeramente superior de la fase sólida en la pirólisis del hueso de aceituna (25%) que en la del hueso de aguacate (24%) y un rendimiento de la fase líquida también superior en el hueso de aceituna (54%) que en el hueso de aguacate (50%). Por el contrario, el rendimiento obtenido de la fase gaseosa en el hueso de aceituna es menor (21%) que en el hueso de aguacate (26%). Esto evidencia el mayor rendimiento obtenido de fase líquida en la biomasa lignocelulósica (hueso de aceituna) que en la biomasa amilácea (hueso de aguacate).

En los ensayos de pirólisis fraccionada el rendimiento de la fase líquida se incrementó con respecto a los ensayos de pirólisis continua en ambas biomásas, aunque de manera más significativa en el hueso de aceituna, 8% (62%), que en el hueso de aguacate, 4% (54%). Esto podría ser un interesante objeto de estudio para futuras investigaciones.

Los resultados obtenidos en el análisis de fase orgánica (FO) y fase acuosa (FA) para la determinación del rendimiento de bioaceite o aceite de pirólisis, muestran un mayor porcentaje de fase orgánica (FO) en la fase líquida obtenida en el hueso de aceituna (35%) que en el hueso de aguacate (26%). Estos porcentajes de FO se traducen en el rendimiento total de bioaceite o aceite de pirólisis obtenido en los ensayos de pirólisis, de tal manera que el rendimiento de bioaceite en la pirólisis del hueso de aceituna fue superior (19%) al rendimiento de bioaceite del hueso de aguacate (13,5%). Esto evidencia el mayor rendimiento de bioaceite en la biomasa lignocelulósica (hueso de aceituna) que en la biomasa amilácea (hueso de aguacate). Sin embargo, esta diferencia en los rendimientos no es especialmente significativa por lo que no limita la posibilidad de tener en consideración como potencial recurso energético la biomasa de naturaleza amilácea de igual manera que se está utilizando actualmente la biomasa de naturaleza lignocelulósica.

En los ensayos de pirólisis fraccionada el rendimiento de la fase orgánica (FO) o bioaceite se incrementó con respecto a los ensayos de pirólisis continua en ambas biomásas, observándose un incremento más significativo en el hueso de aceituna, 3% (22%), que en el hueso de aguacate, 1,5% (15%). Este punto también podría ser un interesante objeto de estudio para futuras investigaciones.

Los resultados de la pirólisis fraccionada muestran que los mayores porcentajes de fase orgánica (FO) se obtuvieron en el segundo tren de condensación (T2) en ambas biomásas, lo que evidencia que los mayores rendimientos de bioaceite o aceite de pirólisis se producen en el rango de temperaturas entre 300 y 550 °C. Por el contrario, los resultados obtenidos en los ensayos de pirólisis fraccionada muestran que en el primer tren de condensadores (T1) correspondiente al rango de temperaturas 20-300 °C, el porcentaje de bioaceite obtenido en

ambas biomásas fue del 0% (siendo la fase acuosa FA del 100%). En el tercer tren de condensadores (T3) correspondiente al rango de temperaturas 550-900 °C el porcentaje obtenido de bioaceite (FO) en las dos biomásas es menor respecto al obtenido en el T2, aunque el obtenido en la pirólisis del hueso de aceituna es significativamente mayor al obtenido en la pirólisis del hueso de aguacate, debido a la naturaleza lignocelulósica del hueso de aceituna y a la naturaleza amilácea del hueso de aguacate. Esto se traduce en que en la pirólisis del hueso de aceituna el 64% del bioaceite (FO) se produce en el T2 y el 36% restante se produce en el T3, a diferencia de la pirólisis del hueso de aguacate en la que en el T2 se produce el 80% del bioaceite y en el T3 el 20%.

Los resultados de la pirólisis muestran una diferencia en la descomposición térmica de biomasa con un elevado contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina, como es el hueso de aceituna, respecto a biomasa con elevado contenido en almidón y bajo contenido en celulosa hemicelulosa y lignina, como es el hueso de aguacate. El análisis termogravimétrico (TG-DTA) muestra diferencias en los procesos de descomposición térmica de los polímeros lignina, celulosa, hemicelulosa y almidón, que permiten la caracterización de las biomásas analizadas. No obstante, la pirólisis de ambos tipos de biomásas produce una alta cantidad de compuestos aromáticos y una alta cantidad de compuestos lineales oxigenados, principalmente ácidos, aldehídos y alcoholes.

Las condiciones óptimas de pirólisis para la optimización del rendimiento del aceite de pirólisis o bioaceite obtenido de las biomásas analizadas son temperaturas entre los 300 y 550 °C. Las temperaturas más bajas son apropiadas para aplicaciones energéticas de los productos y las temperaturas más altas son apropiadas para optimizar productos para aplicaciones no energéticas tales como la producción de materiales con propiedades químicas (adsorbentes).

1. Los huesos de aceituna pirolizados a 900 °C en reactor rotatorio generan los siguientes productos: 25,2% en peso de fracción sólida o carbón, 54,1% en peso de fracción líquida y 20,7% en peso de gases. El rendimiento del bioaceite o aceite de pirólisis, correspondiente a la fase orgánica (FO) que representa el 34,9% de la fracción líquida, es del 18,9%.
2. Los huesos de aceituna pirolizados a 900 °C en reactor rotatorio generan los siguientes productos: 23,8% en peso de fracción sólida o carbón, 50,1% en peso de fracción líquida y 26,8% en peso de gases. El rendimiento del bioaceite o aceite de pirólisis, correspondiente a la fase orgánica (FO) que representa el 26,8% de la fracción líquida, es del 13,4%.
3. El rendimiento de la fase sólida en la pirólisis del hueso de aceituna (25,2%) es mayor que en la pirólisis del hueso de aguacate (23,8%).
4. El rendimiento de la fase líquida en la pirolisis del hueso de aceituna (54,1%) es mayor que en la pirólisis del hueso de aguacate (50,1%).
5. El rendimiento de la fase gaseosa en la pirólisis de aceituna (20,7%) es menor que en la pirólisis del hueso de aguacate (26,08%).
6. En ambas biomásas se mejoró el rendimiento obtenido de la fase líquida en los ensayos de pirólisis fraccionada respecto a los ensayos de pirólisis fraccionada.
7. La fase líquida obtenida en la pirólisis del hueso de aceituna contiene un porcentaje de fase orgánica (FO) o aceite de pirólisis (bioaceite) del 35%, que representa la proporción

- de biomasa original transformada en aceites orgánicos, y un contenido de humedad (FA) del 65%. La pirólisis de huesos aguacate genera una fracción líquida que contiene un 73% en peso de fracción acuosa y un 27% en peso de fase orgánica o bioaceite.
8. El análisis elemental mostró un incremento significativo del contenido de carbono con una disminución de oxígeno e hidrógeno en los productos obtenidos en la pirólisis respecto a la biomasa original, lo que supone un aumento del poder calorífico.
 9. Los sólidos resultantes muestran propiedades de combustibles mejoradas respecto a la biomasa original: mayor contenido de C y de carbono fijo, relaciones O/C y H/C reducidas, contenido de materia volátil y de humedad reducidos, poder calorífico y densidad energética superiores.
 10. El análisis proximal mostró una fracción sólida o biocarbón con un contenido bajo en cenizas y un contenido elevado en volátiles que es favorable desde el punto de vista medioambiental para una combustión y gasificación menos contaminante.
 11. En los ensayos experimentales se obtuvo un producto con mayor densidad energética al ser la pérdida de masa mayor que la pérdida de energía.
 12. El proceso de pirólisis produce cambios notables en las propiedades superficiales y texturales de los sólidos, lo que da como resultado una mayor naturaleza hidrofóbica y la generación de una estructura porosa bien desarrollada.
 13. La biomasa sometida a un proceso de pirólisis pierde propiedades hidrofílicas, siendo favorable en el transporte y almacenamiento al reducirse su capacidad de reabsorción de humedad y su susceptibilidad a la degradación microbiana.
 14. La reducción del contenido de humedad supone una mayor eficiencia en la transformación energética.
 15. La fracción líquida, compuesta por gases condensables, contienen altos niveles de agua, una alta viscosidad y un incremento del poder calorífico respecto a la biomasa original.
 16. La fracción gaseosa contiene una alta concentración de gases combustibles como CO y H₂, menores proporciones de hidrocarburos ligeros (C₂H₄ y C₂H₆).
 17. La producción mundial de aceituna (21,5 mill t) es bastante superior a la producción mundial de aguacate (9 mill t), sin embargo la producción de aguacate está creciendo en todo el mundo, siendo Hass la variedad más comercializada. México es el principal productor y Estados Unidos es el principal importador. La pulpa es la única parte del fruto que tiene valor comercial mientras que el resto del fruto (cáscara y semilla) se gestiona como residuo. A diferencia del hueso de aceituna, se han realizado muy pocas investigaciones para evaluar el potencial energético de los subproductos del aguacate.
 18. Los resultados experimentales de la pirólisis lenta del hueso de aguacate sugieren que puede existir un potencial comercial para la producción a gran escala de carbón vegetal y combustibles líquidos a partir de huesos de aguacate.
 19. La concentración de almidón en el hueso de aguacate es significativamente mayor que en el hueso de aceituna, lo que afecta a su uso en aplicaciones energéticas.
 20. Los huesos de aguacate son una biomasa residual adecuada como recurso energético debido a su poder calorífico (16,7 MJ/kg), alto contenido de polisacáridos (75% en peso, en base seca) y contenido de cenizas relativamente bajo (2,2% en peso, en base seca). Aún así, el procesamiento térmico se puede utilizar para reducir la fracción volátil de

- esta biomasa, obteniendo un biocombustible sólido mejorado y un líquido con características prometedoras para futuros usos energéticos.
21. En comparación con la biomasa original, el PCI del material pirolizado fue mayor. No obstante, la pirólisis da como resultado una reducción de la densidad energética aparente del sólido debido a una reducción de la densidad aparente.
 22. La pirólisis de huesos aguacate en un reactor rotatorio 900 °C da como resultado la formación de un biocarbón con un PCI un 76 % mayor que la biomasa original.
 23. El tamaño del mercado del aguacate, el rendimiento y la calidad de los subproductos generados de la transformación industrial del aguacate (hueso de aguacate) y los resultados obtenidos para la valorización energética y densificación de los huesos de aguacate muestran un notable potencial energético de estos residuos.
 24. Los huesos de aguacate son una biomasa residual adecuada como recurso energético debido a su poder calorífico (16,7 MJ/kg), alto contenido en polisacáridos (75% en peso, en base seca) y contenido de cenizas relativamente baja (2,2% en peso, en base seca).
 25. El proceso térmico de pirólisis se puede utilizar para reducir la fracción volátil de esta biomasa, obteniendo un biocombustible sólido mejorado y un líquido con características prometedoras para futuros usos energéticos.
 26. El rendimiento del aceite de pirólisis o bioaceite obtenido, que representa la proporción de biomasa original transformado en aceites orgánicos, es similar a los anteriormente reportados en la literatura para la carbonización de otros residuos agroindustriales (12-16% en peso).
 27. Los resultados obtenidos indican que los procesos de pirólisis pueden mejorar la cadena de producción de energía a partir de biomasa.
 28. Se pueden establecer futuras líneas de investigación relacionadas con los estudios de pirólisis para otros tipos de biomasa, con el análisis del efecto de la activación con vapor de agua y CO₂ en los sólidos obtenidos a partir de la pirólisis de hueso de aceituna y hueso de aguacate, y con el análisis de densificación energética (peletización) de los sólidos de pirólisis.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Adams, P., Bridgwater, T., Lea-Langton, A., Ross, A., & Watson, I. (2018). Biomass Conversion Technologies. *Greenhouse Gas Balances of Bioenergy Systems*, 107–139. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101036-5.00008-2>
- APPA renovables_PwC. (2021). *Aportación de la biomasa de nueva generación al sistema eléctrico en el contexto de la transición energética*.
- bp Statistical Review of World Energy. (2023). *bp Statistical Review of World Energy 2022 | 71st edition*. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>.
- Bridgwater, A. V., & Bridge, S. A. (1991). *A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies*.
- Bridgwater, A. V. (1995). The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. *Fuel*, 74(5), 631–653. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)00001-L](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)00001-L)
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Chew, J. J., & Doshi, V. (2011). Recent advances in biomass pretreatment – Torrefaction fundamentals and technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 4212–4222. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.017>
- Chung, J. N. (2013). Grand challenges in bioenergy and biofuel research: Engineering and technology development, environmental impact, and sustainability. In *Frontiers in Energy Research* (Vol. 1, Issue SEP). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2013.00004>
- CIEMAT. (2007). *Energía de la biomasa. Manuales de Energías Renovables*.
- De Jong, W. (2014). *Biomass Composition, Properties, and Characterization*.
- Dickerson, T., & Soria, J. (2013). Catalytic fast pyrolysis: A review. *Energies*, 6(1), 514–538. <https://doi.org/10.3390/en6010514>
- Domínguez, M. P., Araus, K., Bonert, P., Sánchez, F., San Miguel, G., & Toledo, M. (2016). The Avocado and Its Waste: An Approach of Fuel Potential/Application. *Handbook of Environmental Chemistry*. <https://doi.org/10.1007/698-2014-291>
- EEA European Environment Agency. (2024). <https://www.eea.europa.eu/en/analysis>.
- Enerdata. (2024). *Energía y clima mundial - Anuario estadístico 2023*. <https://datos.enerdata.net/energia-total/datos-consumo-internacional.html>.
- Esteves, B., Sen, U., & Pereira, H. (2023). Influence of Chemical Composition on Heating Value of Biomass: A Review and Bibliometric Analysis. In *Energies* (Vol. 16, Issue 10). MDPI. <https://doi.org/10.3390/en16104226>

Eurostat Database. (2024). <https://ec.europa.eu/eurostat/en/web/main/data/database>.
<https://ec.europa.eu/eurostat/en/web/main/data/database>.

Expansión. Energía y Medio Ambiente. Emisiones de CO₂. (2024).
<https://datosmacro.expansion.com/energia-y-medio-ambiente/emisiones-co2>. Emisiones de CO₂.

FAO_Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. (2024).
<https://www.fao.org/home/es>.

Fernández, J. (2003). *Energía de la Biomasa*. Haya comunicación.

https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es. (2019). *El Pacto Verde Europeo*. https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_es.

<https://eur-lex.europa.eu/ES/legal-content/summary/2020-climate-and-energy-package.html>. (2009). *Paquete de medidas sobre clima y energía hasta 2020 de la UE*. Paquete de Medidas Sobre Clima y Energía Hasta 2020 de La UE.

https://unfccc.int/files/meetings/paris_nov_2015/application/pdf/paris_agreement_spanish_.pdf. (2015). *Acuerdo de París 2015 de la CMNUCC*.

<https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpspan.pdf>. (1998). *Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, 1998*.
<https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpspan.pdf>

<https://www.consilium.europa.eu/es/policies/green-deal/fit-for-55/>. (2014). *Consejo de la Unión Europea*. Objetivo 55 - El Plan de La UE Para La Transición Ecológica.

<https://www.consilium.europa.eu/es/press/press-releases/2021/06/28/council-adopts-european-climate-law/>. (2021). *Ley Europea del Clima*.
<https://www.consilium.europa.eu/es/press/press-releases/2021/06/28/council-adopts-european-climate-law/>.

<https://www.idae.es/informacion-y-publicaciones/plan-nacional-integrado-de-energia-y-clima-pniec-2021-2030>. (2020). *Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) 2021-2030*.
<https://www.idae.es/informacion-y-publicaciones/plan-nacional-integrado-de-energia-y-clima-pniec-2021-2030>.

<https://www.idae.es/tecnologias/energias-renovables/plan-de-energias-renovables-2011-2020>. (2011). *Plan de Energías Renovables 2011-2020*.
<https://www.idae.es/tecnologias/energias-renovables/plan-de-energias-renovables-2011-2020>.

[https://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_PER_2005-2010_8_de_gosto-2005_Completo.\(modificacionpag_63\)_Copia_2_301254a0.pdf](https://www.idae.es/uploads/documentos/documentos_PER_2005-2010_8_de_gosto-2005_Completo.(modificacionpag_63)_Copia_2_301254a0.pdf). (2005). *Plan de Energías Renovables en España 2005-2010*. Plan de Energías Renovables En España 2005-2010.

https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/SYR_AR5_FINAL_full_es.pdf. (2014). *Informe AR5 sobre el Cambio climático 2014, IPCC*. <http://www.ipcc.ch>.

- <https://www.un.org/es/conferences/environment/rio1992>. (1992). *Conferencia de las Naciones Unidas sobre Medio Ambiente y Desarrollo, Río de Janeiro, Brasil, 3 a 14 de junio de 1992*. Conferencia de Las Naciones Unidas Sobre Medio Ambiente y Desarrollo, Río de Janeiro, Brasil, 3 a 14 de Junio de 1992. <https://www.un.org/es/conferences/environment/rio1992>
- IDAE Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía. (2024). <https://www.idae.es/informacion-y-publicaciones/estudios-informes-y-estadisticas/indicadores-energeticos>. Indicadores Energéticos.
- IEA Statistics Renewables Information. (2024). <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-sets>.
- Jenkins, B. M., Baxter, L. L., Miles, T. R., & Miles, T. R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54(1–3), 17–46. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(97\)00059-3](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00059-3)
- Lehto, J., Oasmaa, A., Solantausta, Y., Kytö, M., & Chiaramonti, D. (2013). *Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils*.
- Lewis, I. C. (1982). Chemistry of carbonization. *Carbon*, 20(6), 519–529. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(82\)90089-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(82)90089-6)
- Liew, W. H., Hassim, M. H., & Ng, D. K. S. (2014). Review of evolution, technology and sustainability assessments of biofuel production. *Journal of Cleaner Production*, 71, 11–29. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2014.01.006>
- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Activation Processes (Chemical). *Activated Carbon*, 322–365. <https://doi.org/10.1016/B978-008044463-5/50020-0>
- Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. (2024a). <https://www.miteco.gob.es/es/cambio-climatico/temas/el-proceso-internacional-de-lucha-contra-el-cambio-climatico/la-union-europea.html>. La Unión Europea En La Lucha Contra El Cambio Climático.
- Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. (2024b). Informe de Inventario Nacional de GEI 1990-2022. *Comunicación a La Comisión Europea En Cumplimiento Del Reglamento (UE) N°525/2013*.
- Mohan, D., Pittman, C. U., & Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, 20(3), 848–889. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>
- Oberlin, A. (1984). Carbonization and graphitization. *Carbon*, 22(6), 521–541. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(84\)90086-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(84)90086-1)
- Onokwai, A. O., Ajisegiri, E. S. A., Okokpujie, I. P., Ibikunle, R. A., Oki, M., & Dirisu, J. O. (2022). Characterization of lignocellulose biomass based on proximate, ultimate, structural composition, and thermal analysis. *Materials Today: Proceedings*, 65, 2156–2162. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.05.313>
- San Miguel, G., & Gutiérrez, F. (2015). *Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética*.

- Sánchez, F., Arous, K., Domínguez, M. P., & Miguel, G. S. (2017). Thermochemical Transformation of Residual Avocado Seeds: Torrefaction and Carbonization. *Waste and Biomass Valorization*, 8(7), 2495–2510. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9699-6>
- Sanginés, P., Domínguez, M. P., Sánchez, F., & San Miguel, G. (2015). Slow pyrolysis of olive stones in a rotary kiln: Chemical and energy characterization of solid, gas, and condensable products. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 7(4). <https://doi.org/10.1063/1.4923442>
- van der Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. A., & Ptasiński, K. J. (2011). Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy*, 35(9), 3748–3762. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2011.06.023>
- Wu, Y. M., Zhao, Z. L., Li, H. Bin, & He, F. (2009a). Low temperature pyrolysis characteristics of major components of biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37(4), 427–432. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60002-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60002-3)
- Wu, Y. M., Zhao, Z. L., Li, H. Bin, & He, F. (2009b). Low temperature pyrolysis characteristics of major components of biomass. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 37(4), 427–432. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60002-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60002-3)
- www.miteco.gob. (2023). *BORRADOR DE ACTUALIZACIÓN DEL PLAN NACIONAL INTEGRADO DE ENERGÍA Y CLIMA 2023-2030*. Comisión Europea.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12–13), 1781–1788. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2006.12.013>

10. PLANIFICACIÓN TEMPORAL Y ANÁLISIS ECONÓMICO

10.1. Planificación temporal

Tabla 36. Planificación temporal del trabajo experimental

Trabajo experimental de investigación (TFM):		meses		1		2		3		4		5		6		7		8		9																												
"Pirólisis en reactor rotatorio de biomasa lignocelulósica y biomasa amilácea"		semanas		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36									
PLANIFICACIÓN TEMPORAL																																																
1	Planteamiento del trabajo experimental																																															
2	Tramitación del TFM																																															
3	Desarrollo de la metodología de experimento																																															
4	Planificación de los ensayos																																															
5	Aprovisionamiento de biomasa																																															
6	Preparación de los equipos de laboratorio																																															
7	Realización de los ensayos																																															
7.1	Ensayos Continuos de Aceituna (QC-HAC)																																															
7.1.1	QC-HAC-1																																															
7.1.2	QC-HAC-2																																															
7.1.3	QC-HAC-3																																															
7.1.4	Separación de fases FO/FA																																															
7.2	Ensayos Continuos de Aguacate (QC-HAG)																																															
7.2.1	QC-HAG-1																																															
7.2.2	QC-HAG-2																																															
7.2.3	QC-HAG-3																																															
7.2.4	Separación de fases FO/FA																																															
7.3	Ensayos Fraccionados de Aceituna (QF-HAC)																																															
7.3.1	QF-HAC-1																																															
7.3.2	QF-HAC-2																																															
7.3.3	Separación de fases FO/FA																																															
7.4	Ensayos Fraccionados de Aguacate (QF-HAG)																																															
7.4.1	QF-HAG-1																																															
7.4.2	QF-HAG-2																																															
7.4.3	Separación de fases FO/FA																																															
8	Análisis de rendimientos																																															
9	Caracterización de productos																																															
10	Obtención y análisis de resultados																																															
11	Desarrollo, revisión y entrega del TFM																																															

Tabla 37. Desglose de la metodología aplicada en el trabajo

1	APROVISIONAMIENTO DE LAS BIOMASAS OBJETO DE ANÁLISIS
1.1	Hueso de aceituna (biomasa lignocelulósica)
1.2	Hueso de aguacate (biomasa amilácea)
2	PREPARACIÓN DE LOS EQUIPOS DE LABORATORIO
2.1	Preparación y acondicionamiento de las instalaciones
2.2	Preparación y configuración de los equipos
3	PREPARACIÓN DEL ENSAYO
3.1	Limpieza previa con acetona del reactor de cuarzo rotatorio.
3.2	Limpieza con acetona de los condensadores de vidrio.
3.3	Limpieza con acetona de los tubos de Tygon y del tubo de teflón.
3.4	Limpieza de los elementos anteriores con agua destilada. Se dejan secar.
3.5	Aplicación de vaselina en las juntas de vidrio esmeriladas de los condensadores para evitar uniones petrificadas.
3.6	Aplicación de WD-40 (aceite viscoso volátil anticorrosivo) en el engranaje de rotación del reactor.
3.7	Aplicación de cinta de teflón en el eje de salida del reactor para evitar fugas y conseguir una buena conexión con el tubo de teflón.
3.8	Conexión de la Bombona de Nitrógeno.
3.9	Conexión del Controlador Electrónico.
3.10	Preparación del filtro de tela de lana de vidrio para la salida del reactor de cuarzo.
3.11	Preparación de los tubos conectores de Tygon en el caso de ser reemplazados.
3.12	Conexión del Baño de Condensación.
4	PREPARACIÓN DE LA MATERIA PRIMA A PIROLIZAR
4.1	Acondicionamiento adecuado del material a pirolizar (Hueso de Aceituna vs Hueso de Aguacate); granulometría y humedad óptima para el proceso.

4.2	Obtención y pesado de la muestra de materia prima.
4.3	Determinación de la humedad del material en la Termobalanza (residuo).
5	DETERMINACIÓN DEL PESO DE LOS ELEMENTOS
5.1	Peso del reactor de cuarzo sin carga (vacío).
5.2	Peso del reactor de cuarzo con carga.
5.3	Peso de cada condensador vacío con su respectivo tubo de tygon.
5.4	Peso del tubo de teflón que conecta el reactor al condensador 1.
6	MONTAJE DE LOS ELEMENTOS
6.1	Enfriamiento del líquido refrigerante del baño de condensación hasta la temperatura de 0°C.
6.2	Acople del engranaje del reactor de cuarzo al tornillo sin fin del de rotación.
6.3	Conexión del tubo de teflón al eje de salida del reactor y sujeción mediante la abrazadera metálica.
6.4	Conexión del Condensador número 1 al tubo de teflón.
6.5	Conexión del Condensador número 2 al condensador número 1 mediante el tubo de tygon número 2.
6.6	Conexión del condensador número 3 al condensador número 2 mediante el tubo de tygon número 3.
6.7	Conexión del condensador de control al condensador número 3 mediante el tubo de tygon número 4.
6.8	Se introduce el tren de los tres condensadores en el baño de refrigeración.
6.9	Puesta en marcha de la rotación del reactor.
6.10	Purga del aire (oxígeno) del circuito con nitrógeno.
6.11	Comprobación del flujo correcto de nitrógeno mediante el condensador de control (borboteo constante y homogéneo).
6.12	Flujo de nitrógeno: caudal = 0,2 lpm (l/min)
7	COMPROBACIONES
7.1	Revisión de fugas de nitrógeno en las juntas del manómetro.
7.2	Comprobación del funcionamiento correcto del controlador electrónico.
7.3	Revisión del giro correcto del engranaje del reactor.
7.4	Comprobación de la sujeción de la abrazadera metálica de la conexión de salida del reactor.
7.5	Revisión del nivel correcto del líquido refrigerante.
7.6	Comprobación del borboteo del nitrógeno en el condensador de control (vigilar que no se produzca colmatación en el filtro del reactor).
8	INICIO DEL ENSAYO
8.1	Encendido del extractor de humos.
8.2	Encendido de la alarma anti-humos (Monóxido de Carbono).
8.3	Inicio del proceso de pirólisis en el Controlador (Rampas).
8.4	Control del funcionamiento correcto de todos los parámetros.
8.5	Control de la temperatura interna y externa del laboratorio.
9	PROCESO DE PIRÓLISIS
9.1	El proceso comienza con la Rampa 1: partiendo de la temperatura inicial (ambiente) se incrementa gradualmente hasta la temperatura final (900 °C), a un ritmo de 10 °C/min.
9.2	Una vez finalizada la Rampa 1 y alcanzada la temperatura final de 900 °C, comienza la Rampa 2, en la que se mantiene esta temperatura durante un tiempo de 15 min.
9.3	Finalizado el tiempo relativo a la Rampa 2 (15 min), comienza la Etapa de Enfriamiento del reactor, de manera gradual, siendo más rápido cuanto mayor sea el gradiente de temperaturas.
10	FINALIZACIÓN DEL EXPERIMENTO
10.1	Enfriamiento gradual del reactor una vez finalizada la Rampa 2.
10.2	Se detiene la rotación del reactor.
10.3	Se apaga del Controlador tras el enfriamiento del reactor.
10.4	Se cierra el flujo de nitrógeno.

10.5	Se procede a desmontar el tren de condensadores tras la etapa de enfriado.
10.6	Se obstruye la entrada y la salida de cada condensador con pinzas Hoffman.
10.7	Se deja reposar en posición vertical los condensadores el tiempo necesario.
10.8	Se pesa el reactor de cuarzo tras el proceso de pirólisis.
10.9	Se pesa cada condensador con su respectivo tubo de tygon con carga.
10.10	Se pesa el tubo de teflón con carga.
10.11	Se recoge en un recipiente el biochar (producto sólido) obtenido del reactor.
11	SEPARACIÓN DE FASES DEL LÍQUIDO OBTENIDO (FO/FA)
11.1	Puesta en marcha del extractor de humos (campana de extracción).
11.2	Utilización de Dietil éter para proceder a la separación de fases del líquido de pirólisis obtenido en el proceso.
11.3	Adición de Dietil éter mediante una Pipeta Pasteur en los condensadores.
11.4	Se vierte en el Embudo de Decantación, el líquido obtenido en los tubos y condensadores junto al Dieteil éter.
11.5	1ª decantación y separación de fases (FO vs FA) en el Embudo de Decantación.
11.6	Extracción en primer lugar de la FA (mayor densidad).
11.7	Extracción posterior de la FO (menor densidad).
11.8	Se vuelve a verter en el Embudo de Decantación la FA para repetir el proceso con la adición de Dietil éter de nuevo.
11.9	2ª decantación (de la FA obtenida) y separación de fases.
11.10	Obtención de dos fases diferentes: FO vs FA.
11.11	Se repite el proceso de nuevo: 3ª decantación y separación de fases.
11.12	Se añade Sulfato de Sodio Anhidro a la FO obtenida junto al Dietil éter, para extraer el agua que no se fue en la FA en la decantación.
11.13	Se deja un día la FO en el Agitador (700-1000 rpm).
11.14	Se filtra el Sulfato de Sodio Anhidro.
11.15	Se coloca la FO en el Rotavapor para extraer el Dietil éter utilizado en el proceso de separación de fases, de tal manera que destile y condense el Dietil éter.
11.16	Control constante de los parámetros que intervienen (presión y temperatura) durante este proceso para un correcto funcionamiento.
12	ALMACENAMIENTO DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS EN LA FASE LÍQUIDA (FO/FA)
10.1	Los productos líquidos obtenidos en cada ensayo (QC, QF) y en cada tren (T1, T2, T3) correspondientes a las fases orgánicas (FO) y a las fases acuosas (FA), se almacenan a una temperatura de 4 °C hasta realizar la caracterización.
13	ANÁLISIS DE RENDIMIENTOS Y CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS
13.1	Análisis de rendimientos de los productos resultantes: fracción sólida, fracción líquida (FA/FO) y fracción gaseosa
13.2	Caracterización de la fracción sólida: análisis elemental, análisis proximal, caracterización energética, propiedades hidrofóbicas y de adsorción
13.3	Caracterización de aceites y gases condensables
13.4	Caracterización de los compuestos volátiles (Análisis TGA-DTG)
13.5	Análisis FTIR-ATR de fracciones sólidas

10.2. Análisis económico

Tabla 38. Costes materiales imputados al trabajo experimental

Elemento	Coste total	Coste imputado al proyecto (amortización del 10% coste total)
Laboratorio	38.000 €	3.800 €
Reactor	15.000 €	1.500 €
PID	12.000 €	1.200 €
Reactivos	1.000 €	100 €
Baño de refrigeración	1.150 €	115 €
Termobalanza	1.240 €	124 €
Molino de cuchillos	4.250 €	425 €
Estufa de secado	950 €	95 €
Rotavapor	2.050 €	205 €
Bomba calorimétrica	2.450 €	245 €
Analizador elemental	3.100 €	310 €
Picnómetro	1.860 €	186 €
Espectrofotómetro FTIR	7.800 €	780 €
Valorador Karl Fischer	1.280 €	128 €
Termobalanza TA 2050 TGA/DTG	8.260 €	826 €
Agitador	2.200 €	220 €
Frigorífico	520 €	52 €
Tamices	170 €	17 €
Matraces de condensación	150 €	15 €
Matraces Erlenmeyer	180 €	18 €
Matraz de evaporador	130 €	13 €
Botella Nitrógeno	190 €	19 €
Materias Primas (biomasas)	310 €	31 €
Material de laboratorio (fungibles)	2.300 €	230 €
EPIS	750 €	75 €
TOTAL	107.290 €	10.729 €

Costes materiales imputados al proyecto = 10.729 €

Costes de personal docente e investigador = 25.344 € + 14.652 € = 39.996 €

- Investigador: 16 €/h * 8 h/día * 22 d/mes * 9 meses = 25.344 €
- Director de investigación: 37 €/h * 2 h/día * 22 d/mes * 9 meses = 14.652 €

Coste Total del proyecto de investigación = Costes materiales + Coste de personal = 50.725 €

- Costes materiales = 10.729 €
- Coste de personal = 39.996 €

11.ÍNDICE DE FIGURAS

Ilustración 1. Producción y cosecha mundial de aceituna y aguacate: 1961-2022.	3-11
Ilustración 2. Cosecha mundial de Aceituna y Aguacate: 1961-2022	3-12
Ilustración 3. Producción mundial de Aceituna y Aguacate: 1961-2022	3-12
Ilustración 4. Evolución del consumo energético global (Mtep) 1990-2022	3-15
Ilustración 5. Distribución del consumo energía primaria a nivel mundial 2011 vs 2022	3-16
Ilustración 6. Consumo global de energía primaria. % Renovables 2011 vs 2022.....	3-17
Ilustración 7. Distribución del consumo de energía primaria a nivel mundial. 2011 vs 2022 .	3-18
Ilustración 8. Distribución del consumo global de energía primaria. 1990 vs 2022	3-19
Ilustración 9. Evolución del consumo energético en la UE (Mtep) 1990-2022.....	3-21
Ilustración 10. Ilustración 6. Evolución del consumo energético por países de la UE (Mtep) .	3-21
Ilustración 11. Distribución del consumo de energía primaria en la UE. 1990 vs 2022.....	3-22
Ilustración 12. Distribución del consumo de energía primaria en la UE. 2018 vs 2022.....	3-23
Ilustración 13. Evolución del consumo de Energía (Mtep) en España. 1990-2022.....	3-24
Ilustración 14. Evolución de la energía bruta disponible (ktep) en España. 1990-2022.....	3-25
Ilustración 15. Distribución de la energía bruta disponible en España. 1990 vs 2010 vs 2022	3-26
Ilustración 16. Distribución de Energía Renovables (%) en España. 1990 vs 2010 vs 2022.....	3-27
Ilustración 17. Procesos de transformación de la biomasa.	4-36
Ilustración 18. Análisis Termogravimétrico en atmósfera inerte de los componentes poliméricos de la lignocelulosa y almidón	5-47
Ilustración 19. Representación de los componentes del sistema de pirólisis.	6-62
Ilustración 20. Esquema del sistema de pirólisis.....	6-63
Ilustración 21. Componentes del sistema de reactor rotatorio de pirólisis.....	6-63
Ilustración 22. Huesos de aguacate tras desecación en estufa	6-64
Ilustración 23. Criba de la materia prima en tamiz	6-64
Ilustración 24. Termobalanza para la determinación de humedad de la materia prima	6-65
Ilustración 25. Muestra para el control de humedad de la biomasa	6-65
Ilustración 26. Peso de la muestra de biomasa para pirolizar	6-66
Ilustración 27. Reactor rotatorio de pirólisis.....	6-66
Ilustración 28. Vasija de cuarzo.....	6-67

Ilustración 29. Sistema integrado de control automático PID	6-67
Ilustración 30. interfaz de control para la programación de rampas de calentamiento	6-68
Ilustración 31. Rampas del PID para el proceso de pirólisis.....	6-68
Ilustración 32. Manómetros de control del flujo de nitrógeno	6-69
Ilustración 33. Botellas de nitrógeno para el flujo de N ₂ durante el proceso de pirólisis.....	6-69
Ilustración 34. Ensayos de pirólisis continua.....	6-70
Ilustración 35. Ensayos de pirólisis fraccionada.....	6-70
Ilustración 36. Baño de refrigeración para los matraces de condensación de gases	6-71
Ilustración 37. Trenes de condensadores para pirólisis fraccionada	6-71
Ilustración 38. Conexión doble para cambio de tren de condensadores	6-72
Ilustración 39. Matraz de control de borboteo.....	6-72
Ilustración 40. Matraces del tren de condensación tras la pirólisis.....	6-73
Ilustración 41. Preparación de la fracción líquida para la decantación de fases	6-73
Ilustración 42. Condensación de gases en los matraces en el baño de refrigeración	6-74
Ilustración 43. Cambio de tren de condensación.....	6-74
Ilustración 44. Embudo de decantación para separación de fases.....	6-75
Ilustración 45. Separación de fases FO y FA.....	6-75
Ilustración 46. Determinación del peso de la FO tras la decantación.....	6-76
Ilustración 47. Peso del sulfato anhidro para la absorción y eliminación de agua de la FO	6-76
Ilustración 48. Rotavapor para la extracción y recuperación de dietil éter	6-77
Ilustración 49. Determinación del peso del aceite de pirólisis obtenido.....	6-77
Ilustración 50. Ensayos de pirólisis continua. Ensayos de pirólisis continua.	6-82
Ilustración 51. Ensayos de pirólisis fraccionada.....	6-83
Ilustración 52. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAC-1.	7-88
Ilustración 53. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAC-2	7-90
Ilustración 54. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAC-3	7-92
Ilustración 55. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAG-1	7-94
Ilustración 56. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAG-2	7-96
Ilustración 57. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAG-3	7-98
Ilustración 58. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAC-1.....	7-100

Ilustración 59. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAC-2.....	7-102
Ilustración 60. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAG-1	7-104
Ilustración 61. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAG-2	7-106
Ilustración 62. Rendimientos obtenidos: sólido, gas y líquido.....	7-108
Ilustración 63. Rendimientos obtenidos: sólido, gas y FA/FO.....	7-108
Ilustración 64. Porcentajes obtenidos de FO y FA	7-109
Ilustración 65. Porcentajes de FO obtenidos en cada tren en los ensayos fraccionados	7-111
Ilustración 66. Porcentajes de FO y FA en cada tren de los ensayos fraccionados.....	7-112
Ilustración 67. Análisis Termogravimétricos (TGA) y Termogravimétricos Diferenciales (DTG) de las biomosas	7-120
Ilustración 68. Espectros FTIR – ATR de las biomosas.....	7-122

12.ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Evolución del consumo energético global (Mtep) 1990-2022	3-14
Tabla 2. Distribución del consumo de energía primaria a nivel mundial. 2011 vs 2022.....	3-14
Tabla 3. Evolución del consumo energético en la UE (Mtep) 1990-2022	3-20
Tabla 4. Distribución del consumo de energía primaria en la UE. 2018-2022	3-23
Tabla 5. Distribución de la energía bruta disponible	3-25
Tabla 6. Tecnologías termoquímicas para la transformación de biomasa lignocelulósica	4-43
Tabla 7. Distintos procesos de pirólisis en función de las condiciones de operación.....	5-49
Tabla 8. Características del bioaceite de pirólisis típico comparado con otros combustibles líquidos convencionales	5-51
Tabla 9. Nomenclatura empleada en los ensayos de pirólisis.	6-84
Tabla 10. Evaluación de los rendimientos obtenidos en los ensayos de pirólisis	6-84
Tabla 11. Métodos empleados para caracterizar huesos de biomásas, sólidos carbonizados y productos líquidos.....	6-86
Tabla 12. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAC-1.....	7-87
Tabla 13. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAC-2.....	7-89
Tabla 14. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAC-3.....	7-91
Tabla 15. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAG-1	7-93
Tabla 16. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAG-2	7-95
Tabla 17. Resultados obtenidos en el ensayo Q-C-HAG-3	7-97
Tabla 18. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAC-1	7-99
Tabla 19. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAC-2	7-101
Tabla 20. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAG-1.....	7-103
Tabla 21. Resultados obtenidos en el ensayo Q-F-HAG-2.....	7-105
Tabla 22. Resultados obtenidos en los ensayos de pirólisis.....	7-107
Tabla 23. Porcentajes obtenidos de FO y FA en los ensayos fraccionados.....	7-111
Tabla 24. Porcentajes de FO y FA obtenidos en cada tren en los ensayos fraccionados.....	7-111
Tabla 25. Caracterización proximal, elemental, fibrosa y energética de las biomásas.....	7-113
Tabla 26. Análisis elemental de la fracción sólida de hueso de aceituna	7-114
Tabla 27. Análisis proximal de la fracción sólida de hueso de aceituna	7-115

Tabla 28. Propiedades energéticas, de densidad e hidrofóbicas de la fracción sólida de hueso de aceituna.....	7-116
Tabla 29. DR área y volumen total de poros de hueso de aceituna y fracción sólida	7-117
Tabla 30. Análisis elemental de la fracción sólida de hueso de aguacate	7-118
Tabla 31. Análisis proximal de la fracción sólida de hueso de aguacate	7-118
Tabla 32. Propiedades energéticas, de densidad e hidrofóbicas de la fracción sólida de hueso de aguacate	7-119
Tabla 33. Rendimiento, análisis elemental y poder calorífico de la fracción líquida de hueso de aguacate	7-120
Tabla 34. Relación de compuestos mayoritarios en función de su porcentaje de área para cada tipo de ensayo y biomasa.....	7-124
Tabla 35. Relación de compuestos mayoritarios respecto de los macropolímeros estructurales de la biomasa para las distintas biomasa analizadas	7-126
Tabla 36. Planificación temporal del trabajo experimental	10-135
Tabla 37. Desglose de la metodología aplicada en el trabajo	10-135
Tabla 38. Costes materiales imputados al trabajo experimental.....	10-138

13.ABREVIATURAS, UNIDADES Y ACRÓNIMOS

ADN: Ácido desoxirribonucleico

AENOR: Asociación Española de Normalización y Certificación

AR5: Quinto Informe de Evaluación del IPCC

ARN: Ácido ribonucleico

CEN: Especificación Técnica Europea

CH₄: metano

CIEMAT: Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas

CMNUCC: Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático

CO: monóxido de carbono

CO₂: dióxido de carbono

COP21: Conferencia de las partes firmantes del Convenio Internacional para la lucha contra el Cambio Climático

COVs: Compuestos Orgánicos Volátiles

DTG: Termogravimetría Diferencial

EEA: Agencia Europea del Medio Ambiente

GA-UPM: Grupo de Agroenergética

GEI: Gases de Efecto Invernadero

HAC: Hueso de aceituna

HAG: Hueso de aguacate

IDAE: Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía

IEA: Agencia Internacional de la Energía

IPCC: Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático

MITECO: Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico

MJ: megajulios

Mt: millones de toneladas

Mtep: megatonelada equivalente de petróleo

MWt: megavatio térmico

NO_x: óxidos de nitrógeno

ONU: Organización de las Naciones Unidas

PCI: Poder Calorífico Inferior

PCS: Poder Calorífico Superior

QC: ensayos continuos de pirólisis en reactor rotatorio de cuarzo

QF: ensayos fraccionados de pirólisis en reactor rotatorio de cuarzo

SO_x: óxidos de azufre

Syngas: gas de síntesis

t: toneladas

TGA: Análisis Termogravimétrico

UE: Unión Europea

UNE: Asociación Española de Normalización

